Capítulo 5

Dinâmica de Nutrientes com Ênfase para as Condições de Solos do Estado do Acre

Paulo Guilherme Salvador Wadt
José Ribamar Torres da Silva
Sérvulo Casas Furtado

Nitrogênio

Os ciclos do nitrogênio, do carbono e do oxigênio constituem os processos químicos mais importantes para a sustentação da vida no planeta. Embora represente somente uma fração do ciclo total do nitrogênio na natureza, o nitrogênio do solo é o responsável pelo controle da disponibilidade deste elemento, tão necessário ao crescimento vegetal.

O ciclo do nitrogênio é governado por numerosos processos, a maioria de caráter biológico, sendo a fixação biológica uma das principais responsáveis pelo aporte de nitrogênio em formas disponíveis às plantas e outros organismos autotróficos. As plantas absorvem nitrogênio do solo nas formas químicas de nitrato (NO_3^-) e de amônio (NH_4^+), os quais são utilizados na síntese protéica e de outros compostos orgânicos.

Existem poucos estudos sobre o conteúdo de nitrogênio nos solos acreanos. Contudo, com base em informações derivadas de outras regiões semelhantes na América Latina, podem-se estabelecer modelos que expressem a dinâmica desse elemento.

Em regiões tropicais de alta precipitação pluviométrica e sujeitas a um grande número de descargas elétricas, o aporte de nitrogênio adicionado ao solo por meio das chuvas pode variar de 10 a 70 kg ha^{-1} ano^{-1}, em condições favoráveis.

Da mesma forma, temperaturas elevadas (25°C a 35°C), aliadas à ausência de déficit hídrico e à presença de formações florestais com alta diversidade, podem favorecer os processos biológicos de fixação de nitrogênio, tanto por meio de bactérias simbióticas como por aquelas de vida livre. A capacidade de fixação simbiótica de nitrogênio pelas muitas leguminosas, em monocultivo, pode alcançar valores que variam entre 20 a 250 kg ha^{-1}. Nas condições de solo e clima do Estado do Acre, o excesso de umidade em alguns locais, devido à conjunção de má drenagem natural do solo com elevada precipitação, pode contribuir para inibir esse processo. Entretanto, o processo de fixação biológica de nitrogênio associado aos microorganismos de vida livre pode ainda contribuir, em casos especiais, para uma fixação de nitrogênio da ordem de até 100 kg ha^{-1}. Esses processos não ocorrem simultaneamente e de forma aditiva, podendo haver antagonismo ou concorrência entre eles. Assim, é de se esperar, no cômputo geral, que as entradas de nitrogênio no sistema sejam da ordem de 70 a 100 kg ha^{-1} ano^{-1}. Os maiores valores são esperados nas áreas de cobertura florestal nativa, embora possam também ser obtidos em áreas de pastagens consorciadas com leguminosas ou em sistemas de rotação de culturas com leguminosas cultivadas como adubação verde. Nas áreas agrícolas, manejadas de forma convencional e nas pastagens solteiras, provavelmente estes processos sejam menos intensos, o que poderia inclusive contribuir para agravar o saldo negativo do balanço de nitrogênio no sistema.

Naqueles solos do Estado do Acre que apresentam elevada capacidade de troca catiônica e drenagem deficiente, provavelmente, as perdas de nitrogênio por lixiviação serão pequenas e, haverá ainda maior facilidade de retenção do nitrogênio, principalmente daquele presente na forma amoniacal.

Infelizmente, os estudos visando compreender a dinâmica do ciclo do nitrogênio nos solos do sudoeste amazônico ainda são escassos e inferências mais precisas não podem ser realizadas. É possível, por exemplo, que os solos dessa região apresentem uma importante reserva de nitrogênio amoniacal trocável.

De forma prática, porém, prevê-se para o manejo desses solos maior oferta de nitrogênio nos sistemas recém-desmatados, quando o solo apresenta valores para a CTC elevados e, principalmente, nos locais de maior precipitação. A presença de leguminosas, em rotação ou consórcio, também pode contribuir de forma significativa para a oferta de nitrogênio no sistema.

Formas de Nitrogênio nos Solos

Nos solos da América Latina tem sido comum encontrar maiores teores de nitrogênio nas regiões andinas e seu entorno, já que as cinzas vulcânicas favorecem o rejuvenescimento destes solos e possibilitam a formação de complexos organo-minerais que estabilizam o nitrogênio e protegem as substâncias nitrogenadas da mineralização e da

solubilização. Além disso, esses solos tendem a apresentar maior capacidade de troca catiônica (CTC), favorecendo a retenção das formas amoniacais de nitrogênio. Por outro lado, nos solos intemperizados da região central do Brasil, a acumulação de matéria orgânica e nitrogênio tende a ser muito superficial, com as árvores apresentando um sistema radicular pouco profundo. Os solos do Estado do Acre são conhecidos por apresentarem uma condição intermediária, sendo formados sobre material de origem sedimentar, porém, com indícios de influência de material vulcânico.

No solo, o nitrogênio pode se apresentar sob a forma de compostos orgânicos (proteínas, ácidos nucléicos, açúcares aminados, complexos lignina-amônia) e inorgânicos (amônia fixado, amônia trocável, nitrato e outras formas inorgânicas). As formas orgânicas constituem de 85% a 95% do nitrogênio do solo e entre elas os aminoácidos e proteínas destacam-se como a principal fração desse nutriente.

Nas formas inorgânicas o nitrogênio encontra-se como óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), amônia (NH_3), amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), e normalmente compreende entre 5% e 15% do total de nitrogênio do solo, sendo menor a proporção das formas inorgânicas em solos de regiões úmidas ou sobre solos de origem vulcânica. O amônio pode estar na solução do solo, em equilíbrio com a amônia em quantidades mínimas e quase não-detectáveis, fixado pelos minerais de argila ou na forma trocável,

que normalmente não ultrapassa 2% do total de nitrogênio do solo. Em solos de maior capacidade de troca catiônica (CTC), contudo, essa quantidade pode implicar numa reserva de nitrogênio de aproximadamente 120 kg ha^{-1}, possibilitando a liberação lenta desse nutriente para as plantas e minimizando as perdas por lixiviação.

Dada a grande contribuição das formas orgânicas para determinar o estoque de nitrogênio no solo, a relação carbono/nitrogênio (C/N) do solo é utilizada para caracterizar as relações no nitrogênio com a matéria orgânica. A grande maioria dos solos apresenta relações C/N entre 8 e 14, sendo os menores valores nos solos onde a contribuição do nitrogênio inorgânico para o total de nitrogênio é maior.

Processos de Mineralização e Imobilização

O nitrogênio orgânico ocupa uma posição chave dentro do ciclo de nitrogênio na natureza (Fig. 1).

O nitrogênio acumula-se no solo por meio de dois processos principais: pela deposição de restos animais e de vegetais e pela fixação microbiana. Outros processos de adição de nitrogênio ao solo são a fixação industrial e a atmosférica.

A mineralização do nitrogênio consiste em uma série de processos pelos quais os componentes orgânicos (restos de animais e vegetais) recém-incorporados ao solo transformam-se pela atividade microbiana

em formas inorgânicas nitrogenadas, tais como NH_4^+, NO_2^- e NO_3^-. Os principais processos da mineralização consistem na amonificação (transformação dos compostos orgânicos nitrogenados até a forma de NH_4^+) e na nitrificação (transformação do NH_4^+ em nitratos, passando previamente pela forma de nitrito). O processo inverso à mineralização é a imobilização, que consiste em incorporar ou imobilizar as formas inorgânicas do nitrogênio em compostos orgânicos nitrogenados.

A amonificação consiste na depolimerização, por ação de enzimas proteolíticas, das proteínas, ácidos nucléicos e outros compostos orgânicos nitrogenados, os quais são decompostos em peptonas, polipeptídios e aminoácidos.

Os aminoácidos resultantes podem ser: a) metabolizados por organismos (imobilização); b) adsorvidos por argilas, formando complexos organo-minerais; c) incorporados na fração húmica do solo; d) utilizados pelas plantas; e) mineralizados até se transformarem em amônio, no processo denominado amonificação dos aminoácidos.

A amonificação dos aminoácidos é realizada bioquimicamente por meio de processos de desaminação e descarboxilação, ativados pelas enzimas desaminases e decarboxilases. A desaminação produz, além do NH_3, ácidos graxos, compostos aromáticos e derivados. A descarboxilação resulta na produção, junto com o NH_3, de aminas metiladas (putrescina e cadaverina).

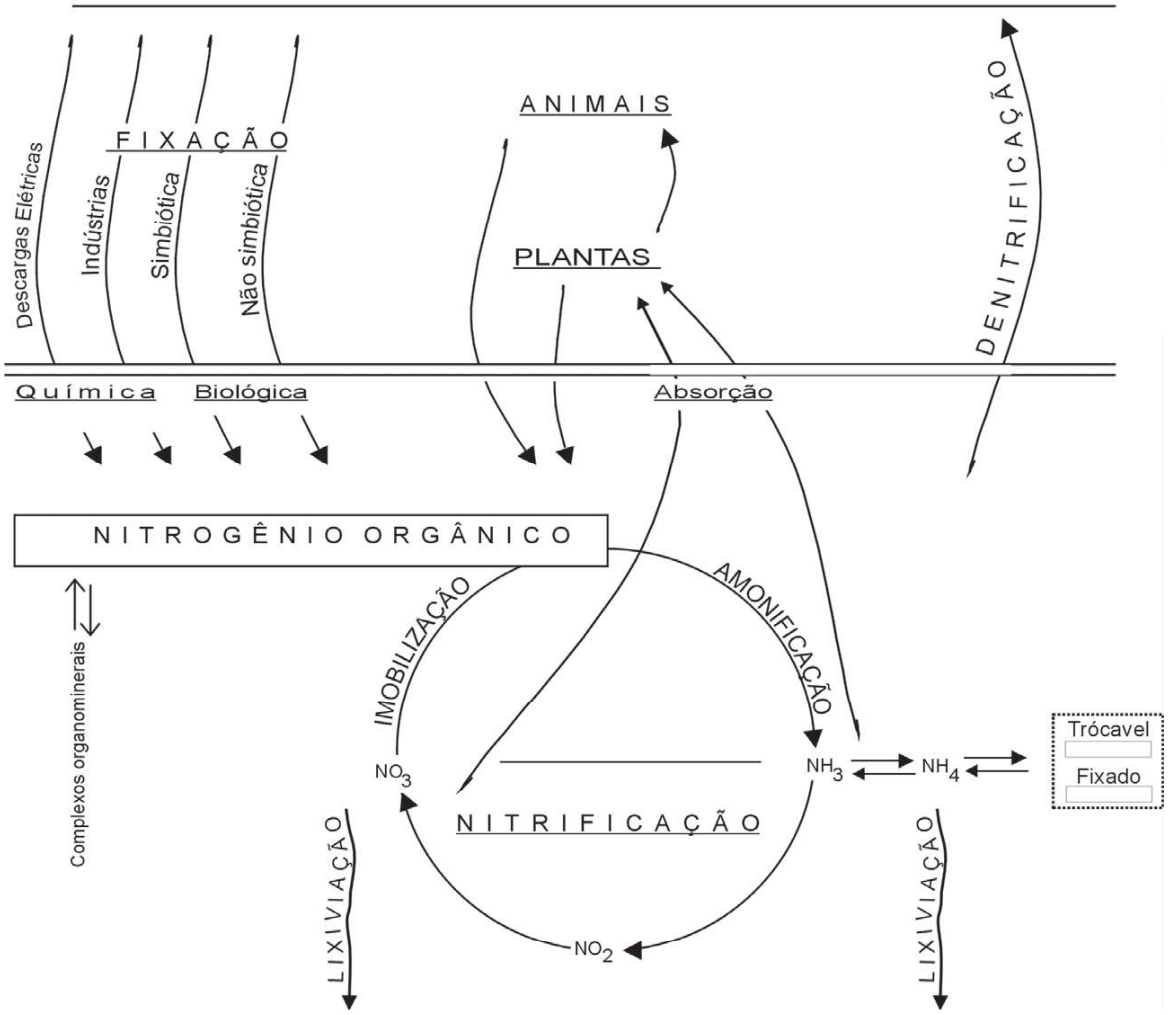

Fig. 1. Ciclo biogeoquímico do nitrogênio na natureza. Fonte: Adaptada de Fassbender (1984).

Sob condições de clima temperado, estima-se que somente 1% a 2% do nitrogênio total do solo é mineralizado anualmente, principalmente em razão da estabilidade dos compostos nitrogenados. Em regiões de clima quente, espera-se que a taxa de mineralização anual seja superior a esses valores considerando apenas o favorecimento da atividade microbiana pelo aumento da temperatura. Contudo,

na prática, taxas maiores podem não se verificar necessariamente, pelo fato de que, principalmente na fração húmica, os compostos orgânicos nitrogenados apresentam-se na forma de polímeros de composição heterogênea, formados por aminoácidos e polifenóis em enlaces tridimensionais que lhes conferem grande estabilidade, ainda mais porque o ataque enzimático produzido pelos microorganismos e bactérias do solo somente pode ocorrer na superfície dessas macromoléculas. Adicionalmente, a formação dos complexos organo-minerais aumentam a estabilidade dessas moléculas que se situam dentro de microporos com diâmetro inferior a 1 μm, onde não podem ser atacadas pelos microorganismos. O revolvimento do solo, o uso do fogo e as operações agrícolas em geral tendem a expor uma maior quantidade desses compostos ao ataque microbiano, o que em longo prazo pode conduzir a uma importante perda da fertilidade natural do solo.

O amônio resultante da amonificação pode ser: 1) absorvido pelas plantas; 2) adsorvido por minerais argilosos ou pela matéria orgânica do solo; 3) fixado por minerais 2:1 não expansíveis; 4) imobilizado por microorganismos; 5) lixiviado através do solo; 6) oxidado até a forma de nitratos – nitrificação.

O amônio do solo, seja aquele resultante dos processos de amonificação do nitrogênio orgânico, ou então aplicado na forma de fertilizantes, é oxidado no solo a nitrato, passando antes pela forma de nitrito. A transformação do amônio em nitrito e depois nitrato é chamada de nitrificação e todo o

processo é controlado por bactérias do solo. As transformações do amônio a nitrito e deste a nitrato ocorrem ao mesmo tempo e à mesma velocidade, de modo que não há acumulação de nitrito no solo. Entretanto, a acumulação de NH_4^+ é possível sob condições de inundação ou baixa aeração.

As condições ótimas para a nitrificação são temperaturas entre 25°C e 35°C, pH ligeiramente ácido e média umidade. Sob condições redutoras, a nitrificação será completamente inibida. Normalmente, o clima apresenta grande efeito sobre os teores de nitrato, não apresentando, todavia, efeitos sobre os teores de amônio. Em regiões com uma estação seca bem definida, as flutuações no teor de nitrato no solo estão normalmente associadas à intensificação do processo de nitrificação que acontece no início do período de maior precipitação, ocorrendo tanto em solos descobertos como em solos sob cultivo. Outros processos podem estar relacionados ao maior acúmulo de nitratos, como o aumento de N-nitrificável nos períodos secos, o qual se converte rapidamente a nitrato no início das chuvas pela maior atividade microbiana; à ascensão capilar de nitrato do subsolo; ou à maior exposição dos complexos organo-minerais do solo após ciclos sucessivos de umedecimento e secagem.

O conhecimento dos processos que levam ao acúmulo de nitrato é importante para se obter maiores produções agrícolas, coordenar a aplicação de fertilizantes nitrogenados, evitar sua lixiviação e elaborar sistemas de manejo dos solos para regular esse fenômeno.

Processos de Perdas de Nitrogênio do Solo

Os processos de perdas de nitrogênio do solo são aqueles relacionados à lixiviação do nitrato e do amônio para camadas profundas do perfil do solo, ou para o lençol freático, e às perdas para a atmosfera (denitrificação e volatilização).

As perdas por lixiviação de nitrogênio na forma de nitrato são maiores em solos bem drenados e de baixa capacidade de troca aniônica. O nitrato pode ser lixiviado, acompanhando cátions alcalinos e alcalinos terrosos. Na forma de amônio, o nitrogênio é perdido principalmente em solos de baixa capacidade de troca catiônica e bem drenados, quando há algum processo impedindo sua nitrificação, já que a transformação de amônio em nitrato é muito rápida em condições normais. Nos solos de alta capacidade de troca catiônica (CTC) e má drenagem do Estado do Acre, e principalmente nos períodos chuvosos, é possível haver acúmulo de amônio pela inibição da nitrificação, sendo as perdas então determinadas pela capacidade do solo em reter esse elemento em seu complexo de troca.

As perdas relacionadas à denitrificação podem ocorrer por meio de processos biológicos ou abióticos (volatilização) e as quantidades perdidas podem atingir cifras consideráveis, tanto para o nitrogênio aplicado na forma de fertilizantes como para o nitrogênio nativo.

A denitrificação biológica é conduzida por microorganismos heterotróficos denitrificantes e alguns autotróficos. A maior parte desses microorganismos é anaeróbico facultativo, significando que utiliza preferencialmente o oxigênio como receptor de hidrogênio, mas também pode usar o nitrato ou o nitrito como substituto do oxigênio nesse processo.

A denitrificação biológica depende das condições edafobiológicas e ocorre principalmente quando o oxigênio é limitante, normalmente sob condições de alta umidade do solo. Esse processo é mínimo sob valores de pH abaixo de 4,8 e aumenta paulatinamente, até atingir seu máximo, quando o pH se aproxima de 8,5, sendo especialmente intenso sob condições de alta pluviosidade, umidade do solo acima de 60% da capacidade de campo, ou sob condições de inundação do solo.

Tendo em vista que a denitrificação consiste em utilizar o nitrato ou o nitrito como receptor do hidrogênio em solos com baixa atividade de oxigênio, é importante considerar esse aspecto no manejo dos solos ácidos de alta CTC do Estado do Acre. Esses solos normalmente estão sujeitos a problemas de encharcamento. Assim, em seu manejo deve-se evitar, sempre que possível, a elevação do pH a valores acima do necessário para otimizar o sistema de produção e evitar a utilização de fertilizantes minerais com fontes nítricas. Essas duas medidas podem contribuir para minimizar as perdas de nitrogênio por denitrificação.

A volatilização ou denitrificação abiótica resulta de reações químicas envolvendo os componentes inorgânicos do solo ou aplicados na forma de fertilizantes. As principais formas de nitrogênio do solo sujeitas a perdas por volatilização são o amônio e a uréia. As perdas são favorecidas por aumento do pH do solo, aumento da dose de nitrogênio aplicada, aumento da temperatura, diminuição da capacidade de troca catiônica e baixa umidade do solo.

As perdas são maiores em solos com pH acima de 7, principalmente se a superfície do solo se desseca temporariamente.

Assim, nos solos ácidos, de alta CTC e mal drenados, o uso de adubações parceladas de nitrogênio, sem a correção da acidez e utilizando-se fontes amoniacais ou uréia tendem a ser mais vantajosas, já que a elevada umidade e acidez do solo contribuem para dificultar a volatilização das fontes nitrogenadas amoniacais ou da uréia. Evitando-se a utilização das fontes nítricas diminui-se a disponibilidade de nitrogênio como receptor de hidrogênio nos solos encharcados, pelo fato da alta umidade impedir a nitrificação.

As fontes orgânicas de nitrogênio, por produzirem inicialmente o amônio no processo de mineralização, também são desejáveis nesses ambientes.

Processos de Fixação de Nitrogênio

A entrada de nitrogênio no solo ocorre por meio de quatro principais processos de fixação e todos eles envolvem a transformação do N_2 em amônio: fixação atmosférica, fixação industrial, fixação biológica simbiótica e fixação biológica assimbiótica.

A fixação atmosférica refere-se à adição do nitrogênio fixado pelas descargas elétricas durante períodos de grande precipitação. Para as regiões equatoriais da Amazônia pode-se ter adições de nitrogênio na ordem de até 60 kg ha^{-1} ano^{-1}, o que é importante para sistemas em pousio, de baixa exportação de nitrogênio ou florestas naturais.

A fixação industrial consiste na produção de amônio por meio de processos industriais, em que por meio de alta temperatura e pressão transforma-se o N_2 em amônio, a partir do qual se derivam os fertilizantes minerais. Esse processo industrial é importante para a reposição do nitrogênio nos sistemas agrícolas, já que muitas vezes os processos naturais não conseguem fornecê-lo nas quantidades requeridas para a manutenção da produtividade vegetal.

A fixação biológica assimbiótica ocorre pela atividade de microorganismos de vida livre, heterotróficos, quimioautotróficos, algas verdes azuladas ou bactérias fotossintéticas.

As quantidades de nitrogênio fixadas por esse processo podem ser baixas ou nulas, entretanto,

podem atingir em casos extremos 100 kg ha^{-1} ano^{-1}, principalmente em solos com altos conteúdos de Fe, Al e de fosfato fixado, como nos Plintossolos. Espera-se que a fixação seja considerável em muitos dos solos ácidos de alta CTC do Estado do Acre.

O somatório desses processos pode resultar numa maior oferta de nitrogênio para o crescimento das culturas, de forma que as quantidades repostas via fertilização mineral possam ser inferior a de outras regiões do País, para um mesmo patamar de produtividade, principalmente, se forem confirmadas as maiores adições de nitrogênio na forma de fixação biológica assimbiótica e atmosférica.

O último processo trata da fixação biológica simbiótica que contribui com a maior proporção de nitrogênio fixado, principalmente quando associado a leguminosas. Outras famílias de plantas, além das leguminosas, também apresentam simbioses com bactérias fixadoras de nitrogênio, além de fungos e actinomicetos. As quantidades de nitrogênio fixadas normalmente são acima de 100 kg $ha^{-1}ano^{-1}$, podendo atingir cifras de até 500 kg $ha^{-1}ano^{-1}$ em casos especiais.

As bactérias fixadoras desenvolvem nódulos radiculares no parênquima radical das plantas, onde se alojam e passam a se alimentar exclusivamente de fotoassimilados fornecidos pela planta hospedeira, em troca do nitrogênio fixado. Inicialmente as bactérias utilizam-no exclusivamente para sua nutrição, porém, em estágios avançados

da simbiose, aproximadamente 90% do nitrogênio fixado será disponibilizado às plantas, havendo coincidência entre esse período de maior disponibilidade e o período fenológico de maior demanda de nitrogênio pela planta.

Vários fatores influenciam a simbiose, entre os quais se destacam o pH, a fertilidade, temperatura, regime hídrico e a aeração do solo. O pH favorável está normalmente entre os valores de 5,0 a 6,0, em solos com teores adequados de Ca e Mg e com ausência de formas tóxicas de alumínio, com temperatura entre 18°C a 22°C e baixa tensão de O_2. Excesso de umidade ou solos extremamente secos tende a inibir a simbiose e acentua a carência de nutrientes no solo, os quais são necessários tanto para o crescimento da planta hospedeira como da bactéria, sendo o fósforo, o molibdênio e o boro, provavelmente, os principais responsáveis pelo bom desenvolvimento da simbiose.

Fósforo

O fósforo é relativamente estável nos solos. Seus compostos inorgânicos presentes no solo não podem ser volatilizados ou lixiviados, como ocorre com os compostos nitrogenados. Essa alta estabilidade resulta de uma baixa solubilidade que muitas vezes se torna a principal responsável por causar deficiências de fósforo às plantas, mesmo havendo a mineralização constante de compostos orgânicos do solo. Normalmente essa deficiência pode ser corrigida por meio de fertilizações fosfatadas, mas esta técnica também apresenta baixa eficiência,

pois os fosfatos aplicados ao solo ficam sujeitos a reações de “fixação”. Nos solos do Estado do Acre a situação não é diferente, sendo esse nutriente o de menor disponibilidade. Evidências apontam para o fato de que os processos de fixação apresentam mecanismos distintos de outros solos do Brasil, conforme se verá adiante.

Fósforo no Solo

O conteúdo total de fósforo é muito variável nos solos da América Latina, sendo normalmente baixo em Latossolos e Argissolos (normalmente acima de 18 mg kg^{-1}) da Venezuela e da região central do Brasil e maior em solos derivados de cinzas vulcânicas da América Central (até 3.300 mg kg^{-1}). As grandes variações no conteúdo total de fósforo se devem à variabilidade do material de origem, ao grau de desenvolvimento do solo e a outras condições edafológicas e ecológicas.

Normalmente, solos jovens derivados de cinzas vulcânicas apresentam maior conteúdo de fósforo que os desenvolvidos de sedimentos pré-intemperizados e redepositados em áreas baixas da plataforma continental sul-americana (planícies e depressões geológicas), embora, algumas vezes o material de origem possa determinar altos conteúdos de fósforo no solo. Outros fatores que afetam o conteúdo de fósforo são a textura e o grau de evolução genética do solo, além do teor de matéria orgânica.

O fósforo presente no solo encontra-se quase que exclusivamente na forma de ortofosfato; assim, todos os compostos de fósforo são derivados do ácido fosfórico (H_3PO_4). Os fosfatos do solo dividem-se em dois grandes grupos: orgânico e inorgânico (ou mineral).

A matéria orgânica do solo está entre os mais importantes fatores que explicam o conteúdo de fósforo total dos solos, havendo quase sempre uma relação direta, em que solos com maiores conteúdos de matéria orgânica apresentam maiores quantidades de fósforo total. Pelo fato do fósforo orgânico estar associado à matéria orgânica, seus teores geralmente são maiores nos horizontes superficiais em relação aos horizontes subsuperficiais, com a porcentagem de fósforo orgânico variando normalmente entre 10% e 75% do total de fósforo do solo. Na forma orgânica, um ou mais hidrogênio do ácido fosfórico origina ligações ésteres, podendo o restante ser substituído por cátions. Normalmente, sob condições de acumulação de matéria orgânica no solo (baixa temperatura e alta precipitação, elevada acidez do solo, baixa atividade biológica) há predomínio das formas orgânicas de fósforo no solo.

De acordo com a estrutura química, o fósforo orgânico pode ser encontrado em cinco principais tipos de compostos fosfatados: a) fosfolipídios; b) ácidos nucléicos; c) fosfatos metabólicos; d) proteínas; e) inositol (fitina e seus sais, como os fitatos de cálcio, alumínio ou ferro).

A caracterização do fósforo orgânico é realizada normalmente pela relação C/N/P, que é muito variável e dependente dos métodos analíticos empregados.

Quanto às formas inorgânicas de fósforo, encontram-se desde aquelas quimicamente bem definidas e cristalizadas, até formas mal cristalizadas ou amorfas, podendo-se ainda distingui-las entre as adsorvidas e as presentes na solução do solo.

Os fosfatos cristalinos são sais do ácido ortofosfórico que possuem como cátions o cálcio, magnésio, alumínio, ferro, manganês e o titânio. Desses compostos, os mais comuns no solo são os fosfatos de cálcio (apatitas), de alumínio (variscita) e de ferro (estrengita). Normalmente, tem-se aceito que a distribuição das formas de fósforo inorgânico depende do grau de intemperismo e desenvolvimento dos solos. Em solos jovens predominam as formas de fosfatos cálcicos, nos medianamente desenvolvidos se encontram proporções balanceadas entre as diferentes formas de fósforo inorgânico e naqueles mais desenvolvidos predominam os fosfatos ligados a alumínio, ferro e manganês. Essa distribuição é explicada com base nos produtos de solubilidade das diferentes formas de fosfato.

Quanto às formas de fósforo inorgânico, as mais importantes sob o ponto de vista da regulação da disponibilidade desse nutriente para as plantas são aquelas não bem definidas, mal cristalizadas ou

amorfas, como as formas de fosfato adsorvidas no complexo coloidal ou oclusas nos hidróxidos de alumínio, de ferro ou de manganês, por meio de seu processo de cristalização e crescimento.

Já as quantidades de fósforo presentes na solução do solo são mínimas e representam sempre uma pequena fração das demais formas de fósforo no solo; o fósforo presente nesse compartimento deve ser constantemente reposto para que as plantas e os demais organismos do solo consigam absorvê-lo em quantidades suficientes. O equilíbrio do fósforo em solução com as demais formas de fósforo no solo é que determinará sua disponibilidade às plantas.

Processos Dinâmicos de Transformação do Fósforo no Solo

Os processos dinâmicos do fósforo no sistema solo–planta são controlados por mecanismos que conduzem ao aumento ou diminuição do fosfato na solução do solo.

Os principais mecanismos responsáveis pelo aumento de fosfato na solução do solo são: a) dissolução do fósforo dos fertilizantes minerais; b) mineralização do fósforo orgânico; c) dissolução das formas lábeis de fósforo do solo; d) mineralização da matéria orgânica do solo e excreção de parte dos fosfatos absorvidos pelas plantas. Por sua vez, os principais mecanismos responsáveis pela diminuição de fosfato na solução do solo são: a) absorção do fósforo pelos vegetais e pelos

microorganismos; b) reações de adsorção de fosfato pela superfície das partículas coloidais do solo; c) precipitação dos fosfatos em formas menos solúveis; d) imobilização pela matéria orgânica do solo.

Os processos de adsorção pelas partículas coloidais do solo e de precipitação são denominados genericamente de “fixação” de fósforo, sendo responsável pela retirada de grandes quantidades de fosfato da solução, principalmente quando dissolvido dos fertilizantes minerais aplicados. Esses processos são reconhecidamente os mais importantes no controle da disponibilidade de fósforo para as plantas cultivadas em solos minerais.

Mineralização dos Fosfatos Orgânicos

A mineralização do fósforo orgânico ocorre de forma similar à mineralização do nitrogênio orgânico. A partir de compostos polimerizados (nucleoproteínas), formam-se compostos mais simples (proteínas, ácidos nucléicos) e, finalmente, libera-se o ácido fosfórico. A participação de microorganismos nesse processo é muito importante, destacando-se as bactérias e alguns tipos de fungos específicos. A presença desses microorganismos é comum na zona da rizosfera onde os compostos orgânicos mineralizados liberam íons fosfatos que são prontamente aproveitáveis pelas plantas. Sob condições de laboratório, a mineralização do fósforo orgânico ocorre em taxas ótimas a pH de 5,5 a 7,0 e temperatura entre 25°C a 45°C; em condições

intermediárias de umidade ou sob ciclos contínuos de umedecimento e secagem, com taxas de mineralização de até 1 kg ha^{-1} dia^{-1}, o que seria suficiente para a nutrição mineral da grande maioria das espécies cultivadas. Sob condições de campo, contudo, não é possível estimá-las com exatidão e, portanto, não se conhece a real contribuição do processo de mineralização de fósforo para a nutrição das culturas.

Fixação de Fosfatos

A fixação de fosfatos, também denominada de "sorção", refere-se aos processos de precipitação e de adsorção, não sendo possível diferenciá-los com precisão, seja do ponto de vista analítico ou matemático. Essas reações ocorrem no solo de modo contínuo, predominando uma ou outra de acordo com as concentrações de fósforo na solução do solo, do tempo de contato e do tipo e natureza dos minerais presentes no solo. Contudo, cada um desses processos é regulado por mecanismos químicos diferentes, sendo normalmente tratado de forma separada.

Aceita-se comumente que em baixas concentrações de fosfato na solução do solo ($\leq 10^{-4}$ mol L^{-1}), o processo predominante é a adsorção, sendo essa reação inicialmente irreversível e formada por ligações binucleares de alta energia, seguida de ligações mononucleares reversíveis. Em altas concentrações de fosfato na solução do solo (≥ 1 mol L^{-1}), os fenômenos mais comuns, relacionados

com a formação de fases cristalinas, são as reações de dissolução e precipitação.

De forma prática os dois processos ocorrem simultaneamente. Por exemplo, quando uma fonte solúvel de adubo fosfatado é adicionada ao solo, próximo à superfície de suas partículas, predomina o fenômeno de precipitação, enquanto numa maior distância o comportamento do fosfato seria controlado por reações de adsorção–dessorção.

Sob o ponto de vista químico, adsorção é um termo genérico indicando a ocorrência de reações químicas e físicas em interfaces (superfícies de separação de duas fases). Nos processos de adsorção, a superfície (face externa dos minerais e óxidos cristalinos, por exemplo) é chamada superfície adsorvente, enquanto a substância (íons fosfato, no caso) é chamada adsorvato. A superfície muitas vezes é porosa, ou mostra imperfeições ou microporos, permitindo a difusão do adsorvato em seu interior, dando continuidade às reações. A esse último fenômeno denomina-se absorção de fosfato. O processo de atração do adsorvato à superfície adsorvente é a adsorção, enquanto o processo inverso é a dessorção.

A fixação também pode ser descrita em função do tempo médio de cada processo. Nesse caso, usa-se o termo sorção para as reações de adsorção e de precipitação do fosfato em formas lábeis do fósforo no solo e que possuam um equilíbrio mais rápido com a solução do solo, enquanto o termo fixação

seria utilizado mais adequadamente para identificar as formas não-lábeis, governadas por processos de precipitação de adsorção de alta energia de ligação (Fig. 2). Normalmente, essas reações são contínuas e a passagem do fósforo do compartimento P-lábil para o compartimento P-não lábil pode se dar pelo envelhecimento e maior grau de cristalização das formas precipitadas, ou por rearranjos estruturais das formas adsorvidas, de modo que, quimicamente, ambos os termos podem ser usados generalizadamente.

Fig. 2. Representação esquemática dos diferentes processos pelos quais o fósforo passa no solo e as diferentes conceituações recebidas.

Precipitação do Fosfato

O fosfato pode ser retido em suas formas pouco solúveis por meio de reações de precipitação com compostos de ferro, alumínio, cálcio ou manganês presentes nos solos.

A importância relativa desses mecanismos varia com as propriedades do solo. As reações de precipitação envolvem compostos de fósforo de diferentes espécies, conforme o cátion presente na fase sólida, e tanto a formação como a dissolução desses compostos seguem os princípios dos produtos de solubilidade.

Quando um grânulo de adubo à base de fosfato de cálcio, como por exemplo, o superfosfato, é adicionado a um solo mineral ácido, a água do solo dissolve parte do fosfato monocálcico presente no adubo, resultando na formação de fosfato dicálcico e de uma solução saturada em relação a essas duas formas de fosfatos de cálcio. A solução em torno do grânulo do fertilizante, nessa fase, apresentará um pH entre 1,0 a 1,5 e uma concentração de fósforo de 4,0 a 4,5 mol L^{-1}. Essa solução, por ser extremamente ácida, desestabiliza as argilas do solo, podendo dissolver aquelas que se encontram em torno do grânulo do fertilizante, liberando alumínio e ferro os quais reagirão imediatamente com o fosfato da solução, precipitando-o, formando fosfatos de alumínio e ferro. Esses fosfatos recém-precipitados variam em composição química, mas em sua maioria são pouco reativos, embora

apresentem produto de solubilidade (Kps) superior a de alguns minerais do solo, como da variscita ou estrengita. Esse maior produto de solubilidade possibilitará a liberação gradual de íons $H_2PO_4^-$ para a solução do solo, embora, na maioria das vezes, em taxas inferiores às demandadas pelas culturas. Também em solos ácidos que contêm quantidades significativas de Al trocável, o fósforo do fertilizante pode ser precipitado por esse cátion. Nesse caso, o Al^{3+} deve primeiro ser deslocado para a solução do solo pelos cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos contidos no adubo e hidrolizados antes de tornar-se capaz de precipitar o fosfato.

Em muitos solos ácidos do Estado do Acre são encontrados, concomitantemente, elevados teores de alumínio e cálcio trocável, sendo eles os que apresentam maior fixação do fosfato adicionado. Isso indica que, provavelmente, as reações de precipitação sejam as principais responsáveis pela fixação de fósforo nos solos acreanos, diferentemente do que ocorre em outras regiões do País, onde as principais reações são as de adsorção.

Adsorção de Fosfatos

A adsorção é um fenômeno físico-químico que no solo resulta da interação que ocorre entre a fase sólida representada pelas micelas, formadas por colóides inorgânicos, orgânicos e organo-minerais (adsorvente), e a fase líquida representada pela solução do solo, na qual estão dissolvidos os íons (adsorvatos). Seus mecanismos são complexos e parecem envolver várias reações de ordem física e

química, que se verificam de forma contínua, normalmente referidas como fases rápida e lenta desse processo.

Na fase rápida da adsorção, o fósforo solúvel adicionado ao solo reage imediatamente (questão de minutos), com grupamentos ativos da superfície dos óxidos e/ou argilominerais, formando um complexo metal-fosfato, processo este governado principalmente pela troca de ligantes (normalmente, com grupamentos hidroxilas).

Continuando a fase rápida da reação de adsorção de fosfato, num período que pode durar algumas horas ou dias, mais fosfato é adsorvido, ainda via troca de ligantes, porém em sítios menos ativos energeticamente. Nesse caso, o complexo metal-fósforo formado (possivelmente monodentado) apresenta ligações mais brandas e o fósforo pode ser considerado disponível (P-lábil) para as plantas.

A segunda fase, ou fase lenta da adsorção de P, caracteriza-se pela penetração ou difusão do fosfato nas imperfeições da estrutura cristalina dos óxidos, ou mesmo entre microcristais ligados por silicatos, em um processo referido como difusão em fase sólida, em que o fósforo torna-se cada vez menos disponível para as plantas. As reações envolvidas nessa última fase são pouco conhecidas e provavelmente não envolvem troca de ligante. O fosfato adsorvido nesse processo lento é denominado comumente de fósforo não-lábil.

O processo de adsorção de fosfato é favorecido pelo aumento do teor de argila, pela superfície específica principalmente dos óxidos[1] de ferro e alumínio na fração argila, pela menor competição por ânions, pela diminuição do pH em alguns solos e pela maior quantidade de cátions trocáveis.

A matéria orgânica é conhecida pelos seus múltiplos efeitos na adsorção de fósforo, que podem ser positivos, negativos ou, até mesmo, não apresentar efeito marcante.

Os óxidos de ferro e alumínio são os componentes que predominantemente exercem influência na adsorção de fosfato. Nesse sentido, evidências indiretas concernentes à importância dos óxidos de ferro na adsorção específica vêm da observação geral de que solos ricos em óxidos de ferro (Latossolos) retêm grandes quantidades do fósforo adicionado via fertilização. A adsorção de fosfato em solos contendo materiais amorfos (alofanas) em teores elevados é referida na literatura como extremamente alta, quando comparada àquela observada em solos cauliníticos ou mesmo oxídicos em que a contribuição daqueles minerais não seja significativa.

O efeito da matéria orgânica no processo de adsorção de fosfato pode estar relacionado ao seu caráter aniônico, formando pontes catiônicas com Al, Fe e Ca a ela adsorvidos, que reteriam o fosfato; ou ainda, ao possível efeito inibidor das moléculas orgânicas sobre a cristalinidade dos óxidos, levando-os, conseqüentemente, a um aumento considerável

---

[1]Óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos.

no poder de adsorção de fosfato. Seu efeito pode ainda contribuir para reduzir a adsorção de fósforo em solos, por meio de ácidos orgânicos adsorvidos, bloqueando sítios de adsorção como dos oxi-hidróxidos, o que justificaria por que os horizontes superficiais, com textura e mineralogia similares a dos horizontes subsuperficiais, porém com maior teor de matéria orgânica, apresentam menor capacidade de adsorção de fósforo.

A aplicação de esterco de curral, como reposição contínua desses ácidos, a exsudação de raízes e o metabolismo de microrganismos, como fontes naturais desses ácidos, mantêm esse processo de bloqueio de sítios de adsorção de fósforo de maneira mais contínua e, portanto, bastante efetiva.

A influência do pH do solo na adsorção de fosfato tem mostrado resultados conflitantes em solos altamente intemperizados e naqueles originados de cinzas vulcânicas. Normalmente, espera-se menor adsorção de fósforo com o aumento do pH, porém, processos secundários, com a adsorção de fósforo pelo hidróxido de alumínio precipitado em função de elevações no pH do solo, podem se contrapor a esse efeito benéfico.

Quanto ao efeito da concentração de cátions, espera-se que com o aumento das cargas positivas efetivas na dupla camada difusa do solo, pela maior quantidade de cátions trocáveis, haja um decréscimo na repulsão dos íons fosfatos pelas superfícies negativas do solo, concorrendo para maior adsorção de fosfato.

Fatores Intensidade, Quantidade e Capacidade Tampão de Fósforo

A dinâmica do fósforo no solo pode ser representada pelos fatores intensidade, quantidade e capacidade tampão. Esses três fatores são utilizados para descrever os principais compartimentos do fósforo no solo e as suas transformações em relação a esses compartimentos, em função dos processos de precipitação e adsorção descritos. O fator intensidade (I) é representado pela concentração, atividade ou potencial de íons fosfatos presentes na solução do solo, enquanto o fator quantidade (Q) refere-se ao tamanho da reserva de P-lábil, ou seja, pelas formas de fósforo adsorvido nos sítios de troca dos colóides argilo-orgânicos do solo ou precipitado e que se encontra em rápido equilíbrio com o P-solução. Esse fator envolve, para fins práticos, a soma da concentração do elemento, teoricamente considerado como fator quantidade (Q) mais sua concentração em solução (I). O fator capacidade mede a capacidade do solo em fazer o "ressuprimento ou renovação" de I, à medida que o fósforo é absorvido.

O fósforo não-lábil é representado pelo fósforo precipitado em compostos insolúveis, normalmente de Ca, Al e Fe, ou adsorvido por sítios de troca de elevada energia de ligação, não estando, portanto, em equilíbrio com o fósforo na solução.

Medidas Agronômicas para Controlar a Fixação de Fosfato nos Solos do Estado do Acre

Os problemas de fixação de fósforo, na maioria dos solos de regiões tropicais, originam-se do fato de que os fosfatos adicionados pelos fertilizantes minerais rapidamente passam para formas adsorvidas ou precipitadas, de baixa disponibilidade para as plantas.

As medidas de controle da fixação de fósforo, normalmente, incluem a diminuição da velocidade de dissolução dos fertilizantes, para se obter uma liberação contínua e persistente do fertilizante e uma alta concentração em longo prazo na "zona do fertilizante", para que as plantas cultivadas o aproveitem de forma otimizada. Disso resulta a determinação das dosagens a serem usadas, o tamanho das partículas e sua forma e a época de sua aplicação. Essas determinações são variáveis em função do tipo de solo, do sistema de exploração adotado (sistema convencional, plantio direto, agroflorestal, rotação de culturas, tipo de preparado do solo) e da espécie cultivada (sistema radicular, ciclo de crescimento).

Assim, dependendo do sistema, pode-se recomendar a aplicação a lanço, a aplicação em faixas, na linha de plantio ou em covas. A época de aplicação deve coordenar-se com o ritmo de crescimento fisiológico do cultivo.

Quanto ao tipo, os solos do Estado do Acre, apesar de ocorrerem numa região de clima quente e úmido, apresentam normalmente características anômalas, quando comparadas àquelas apresentadas pela maioria dos solos pertencentes à mesma classe taxonômica formados sob condições tropicais com elevada pluviosidade.

A presença de quantidades expressivas de argilominerais de estrutura 2:1, teores elevados de silte (até 61%) e altos teores de Al^{3+} associados a teores também elevados de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, de valores elevados de CTC, têm sido apontados como características discrepantes entre grande parte dos solos do Estado em relação a outras regiões da Amazônia Brasileira. Estudos iniciais indicam inclusive que a adsorção de fosfato nos Latossolos do Estado é menor que a detectada no mesmo tipo de solo de outras regiões. Dadas essas características, as recomendações de adubação baseadas em tabelas adotadas em outros estados da Amazônia nem sempre são adequadas à condição de solo local.

Como a dose de fósforo a ser aplicada no solo não considera somente as exigências nutricionais das plantas, mas também a fração que será fixada pelo solo, possivelmente naqueles onde a fixação de fósforo é menor, a redução da dose desse elemento poderá não trazer prejuízos ao desenvolvimento das culturas. Nos solos ácidos de alta CTC e alto teores de alumínio e cálcio trocáveis, é possível que o principal mecanismo de fixação seja a precipitação do fósforo na forma de fosfatos com alumínio e, em

menor proporção, com o cálcio. Nesses solos, provavelmente a utilização de fontes menos solúveis seja favorável, pois o baixo pH poderá possibilitar a dissolução do fósforo do fertilizante de forma mais efetiva do que ocorre normalmente em outros tipos de solos. Contudo, os estudos são escassos e muitas questões precisam ser elucidadas para que a recomendação de fertilizantes seja feita de forma a otimizar o fósforo na solução do solo, minimizando os processos de fixação.

Potássio

A distribuição do potássio nos solos em escala mundial segue uma distribuição geomorfológica relacionada com o intemperismo de feldspatos e de micas dos materiais de origem. Solos arenosos, formados a partir de rochas matrizes pobres em feldspatos ou micas, serão deficientes em potássio; essa deficiência será extrema se foi submetido a condições de intenso intemperismo, como no caso da formação de Latossolos e Argissolos. Por sua vez, solos argilosos formados a partir de minerais ricos em feldspatos e micas serão também ricos em potássio. À semelhança do que ocorre para outros nutrientes, o conteúdo total de potássio no solo fornece pouca informação acerca de sua disponibilidade para aos vegetais e sua dinâmica. Para conhecer esses aspectos faz-se necessário considerar as diferentes formas de potássio no solo e as suas respectivas relações.

Conteúdo e Formas de Potássio no Solo

A crosta terrestre contém aproximadamente 2,5% de potássio, sendo seu conteúdo maior nas rochas ígneas que nas rochas sedimentares. Seu conteúdo nos solos varia geralmente entre 0,04% e 3%, ocorrendo normalmente em maior proporção quando associado aos silicatos na forma de potássio estrutural.

O potássio no solo pode ser classificado em quatro principais frações: potássio estrutural, potássio fixado, potássio trocável e potássio na solução do solo.

O potássio estrutural não está diretamente disponível para as plantas, sendo sua disponibilidade dependente dos processos de intemperismo dos minerais de argila, que proporcionam sua liberação lentamente. O potássio estrutural está associado aos feldspatos, às micas (muscovita, leucita, biotita) e aos minerais argilosos (ilita, vermiculita, glauconita). O potássio estrutural, com as formas fixadas de potássio, normalmente representam entre 90% e 98% do total desse elemento no solo. O equilíbrio do potássio estrutural com o potássio da solução do solo é governado por reações de dissolução. Isso significa que o reabastecimento das perdas de potássio da solução do solo ocorre muito lentamente.

Já o potássio da solução do solo representa uma fração muito pequena, normalmente entre 0,1% e 0,2% do potássio total. O potássio da solução do solo é mantido principalmente pelo K-trocável com

o qual é estabelecido um equilíbrio dinâmico bastante rápido, constituindo-se ambas as formas a disponibilidade imediata de potássio para as plantas. A concentração de potássio na solução do solo depende das entradas e saídas desse nutriente no sistema solo–planta. À semelhança do fósforo, o potássio na solução do solo corresponde ao fator intensidade (I) de potássio, ou seja, à concentração desse elemento existente na fase líquida (solução) do solo.

O potássio trocável representa entre 2% e 8% do potássio total do solo e constitui-se os íons adsorvidos no complexo coloidal do solo (argilas, matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio), adsorvidos eletrostaticamente. Usualmente, encontra-se em quantidades entre 10 e 400 $\mu g\ g^{-1}$ de solo, sendo os maiores valores registrados em solos argilosos e de maior CTC, em regiões áridas e semi-áridas, e associados à presença de muscovita ou biotita como minerais primários. Essa forma representa o fator quantidade de potássio no solo (Q). A relação entre esse fator e o fator intensidade (Q/I) fornece a medida da reposição do potássio na solução pelas formas trocáveis desse nutriente no solo.

O potássio estrutural e as formas fixadas constituem as formas não- trocáveis que compreendem desde o potássio integrante das estruturas dos minerais primários (feldspatos e micas) e minerais secundários (ilita e vermiculita), até o potássio fixado fortemente entre as unidades cristalográficas

(entrecamadas) dos argilominerais 2:1 (vermiculita e montmorilonita). O potássio estrutural é liberado à medida que os minerais sofrem intemperização, representando a capacidade de suprimento de potássio em médio e longo prazo para as plantas. Após atingir um nível mínimo, os solos podem recuperar o potássio trocável por meio da liberação de formas não-trocáveis. O nível dessa reposição depende do tipo e manejo do solo (tempo de pousio ou de descanso).

Em alguns solos do Estado do Acre são encontrados valores relativamente elevados para o potássio total, atribuídos à influência de material vulcânico depositado em épocas geológicas mais recentes, promovendo o rejuvenescimento desses solos. Contudo, dado o grau de intemperização dos solos acreanos, os teores de potássio que integram as frações fixada e estrutural podem não representar formas de grande importância na dinâmica do potássio no solo.

Processos Dinâmicos do Potássio nos Solos

A dinâmica do potássio no solo, assim como a de outros elementos alcalinos e alcalinos terrosos, representa uma natureza completamente diferente dos nutrientes aniônicos (Fig. 3). A diferença mais importante refere-se ao seu comportamento quanto à matéria orgânica, já que os cátions não se constituem componentes estruturais dessa matéria. Por não se ligar a nenhum composto orgânico estrutural de planta, o potássio é facilmente perdido pelas folhas e raízes.

A água da chuva arrasta grande quantidade de potássio da parte aérea para o solo, principalmente nos estágios finais do ciclo da planta. Desse modo, a influência da matéria orgânica na disponibilidade do elemento restringe-se a sua capacidade de ser adsorvido pelas cargas negativas na forma trocável. Por esse motivo, a capacidade de troca catiônica do solo (CTC) é a característica edáfica mais intimamente relacionada à disponibilidade de potássio.

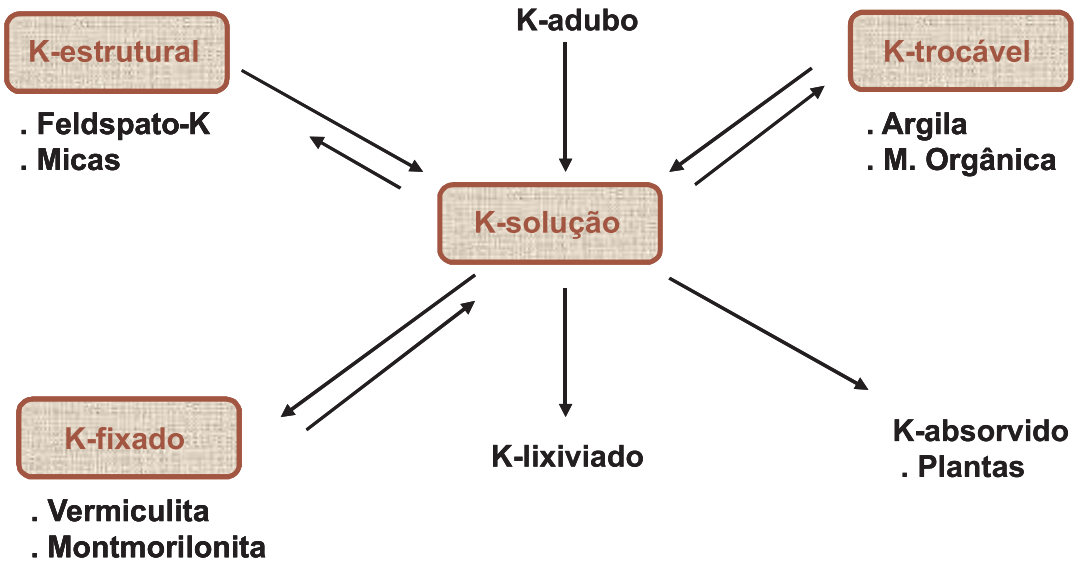

Fig. 3. Processos dinâmicos do potássio no sistema solo–planta.

Na solução do solo o potássio está diretamente disponível para as plantas e, em determinadas condições específicas, poderá ser perdido por percolação ou por lixiviação, em quantidades que podem variar entre 5 e 250 kg ha^{-1} ano^{-1}, em função

de características como drenagem do solo, intensidade de precipitação pluviométrica, tipo de cobertura vegetal e doses de fertilizantes potássicos, calagem ou gessagem aplicados.

Os fertilizantes potássicos ao dissolverem-se aumentam rapidamente as quantidades de potássio na solução do solo, ficando, assim, sujeitos a perdas por percolação. Já a calagem e a gessagem, principalmente essa última, tendem a deslocar o potássio do complexo de troca para a solução do solo, aumentando as chances desse nutriente ser lixiviado. O efeito da calagem normalmente é menor ou mesmo nulo, já que ela proporciona aumento da CTC efetiva ao liberar novos sítios de adsorção. Deve-se salientar, entretanto, que principalmente em solos arenosos, com baixa quantidade de matéria orgânica, o efeito da calagem pode ser o de intensificar as perdas de potássio, pois os íons Ca^{2+} e Mg^{+} podem deslocar o K^{+} do complexo de troca para a solução, deixando-o mais sujeito à lixiviação.

O potássio trocável prontamente repõe o potássio absorvido pelos vegetais e microorganismos ou aquele perdido por lixiviação ou percolação, representando uma importante reserva prontamente assimilável. Por outro lado, a fração que permanece retida no complexo de troca estará protegida de perdas por lixiviação.

A fixação de potássio consiste em sua acumulação no espaço interlaminar das argilas, sendo um fenômeno de grande importância dentro de sua dinâmica. Esse processo ocorre especificamente

com minerais argilosos do tipo 2:1, como ilitas, montmorilonitas e vermiculitas. O espaço interlaminar das ilitas (3,5Å), por exemplo, permite a acumulação de íons potássio desidratados (diâmetro 2,68Å). O potássio fixado fecha o espaço interlaminar, estabelecendo uma configuração química estável com o restante do mineral. Por isso, a natureza e quantidade dos minerais de argila são fatores determinantes da concentração de potássio na solução do solo e explicam por que solos que têm concentrações elevadas de minerais 2:1 (vermiculita) são responsáveis pelo maior grau de retenção do potássio em formas não-trocáveis. Além da natureza da argila, quanto maior a densidade de cargas da superfície adsorvente e maior o pH do solo, maior a fixação de potássio pelo solo. O efeito do pH pode ser explicado por quatro processos distintos: a) deposições de polímeros de ferro e/ou alumínio no interior das unidades cristalográficas impedindo a fixação; b) as argilas saturadas com H^+ e NH_4^+ fixam menos K^+ que saturadas com outros cátions, devido à competição entre os cátions K^+ e NH_4^+ sobre os pontos de fixação na argila; c) os polímeros de hidroxi-alumínio [$Al(OH)^{2+}$] podem ocupar os sítios nas entrecamadas de minerais 2:1, reduzindo a fixação de íons K^+; ou d) pelo efeito direto da calagem, ao serem criadas cargas negativas nos colóides, aumentando a CTC efetiva.

As formas de potássio fixadas são acessíveis às plantas, somente sob condições de exaustão de outras formas disponíveis, e a velocidade de seu suprimento pode não ser adequada ao ritmo de

crescimento de muitas espécies agrícolas, principalmente aquelas de ciclos anuais e bianuais.

Processos de Perdas de Potássio e outros Cátions Alcalinos e Alcalinos Terrosos

Os cátions alcalinos e alcalinos terrosos (K, Ca, Mg) encontram-se nos tecidos vegetais, formando sais, ou em forma iônica no citoplasma celular. Ao queimar os restos vegetais para limpar o solo e prepará-lo para as atividades de exploração agrícola (pastagens e outros cultivos), esses elementos passam a sua forma oxidada (K_2O, CaO, MgO) e, ao reagirem com a água das chuvas e do solo, passam as suas formas iônicas (K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}). A queima dos restos vegetais produz assim uma grande acumulação desses cátions na solução do solo e em seu complexo de troca.

Gradualmente, por meio de processos de percolação, lixiviação, erosão e absorção pelas plantas, as quantidades dos cátions inicialmente acumuladas vão diminuindo até que o solo perca suas reservas e ocorram sintomas de deficiência nas plantas. Assim, os aumentos de pH e desses cátions observados logo após a queima serão temporários, perdendo sua intensidade com o tempo, já que normalmente os solos apresentam baixa capacidade de retenção desses nutrientes, os quais eram mantidos no sistema por causa da biomassa vegetal.

Esses processos explicam claramente os problemas de fertilidade do solo nas regiões tropicais, onde a

agricultura migratória tende a ter caráter permanente, já que a perda da fertilidade faz com que as terras sejam deixadas em pousio por longos períodos enquanto não forem utilizados fertilizantes para repor essas perdas. As conseqüências ambientais dessa prática foram discutidas para o caso do nitrogênio e também abordadas no capítulo de monitoramento nutricional.

Implicações Agronômicas para a Adubação Potássica

A quantidade do adubo potássico a ser aplicada depende do teor desse nutriente no solo e da exigência da planta. Portanto, uma recomendação de adubação potássica adequada depende fundamentalmente do conhecimento das interações solo–planta e dos fatores que afetam a disponibilidade desse elemento no solo.

A aeração do solo favorece o crescimento de raízes e, portanto, a difusão de potássio até elas. Por outro lado, o teor de umidade no solo favorece os mecanismos de difusão e fluxo de massa importantes para o transporte de potássio até as raízes das plantas. Por essas razões, a adubação potássica deve ser feita com o solo úmido, porém, com teor de umidade que permita uma boa aeração e aumente as chances do potássio atingir o sistema radicular das plantas.

Quando a quantidade de potássio aplicada ao solo é excessiva, pode afetar a germinação e o

desenvolvimento radicular pelo efeito salino, causando o deslocamento de manganês para a solução do solo, o desequilíbrio entre cátions e maiores perdas por lixiviação, principalmente em solos arenosos. Por outro lado, se a adubação potássica for feita em doses subótimas, pode contribuir para que o rendimento máximo das culturas não seja atingido.

Enxofre

Semelhante ao fósforo e ao nitrogênio, presentes na forma de ânions no solo, o enxofre encontra-se em formas orgânicas e inorgânicas. O enxofre orgânico origina-se de restos vegetais e animais, consistindo em sua maior parte de proteínas, aminoácidos, peptídios, tiocianatos e outros compostos orgânicos.

Para caracterizar o enxofre orgânico no solo é usual adotar a relação C:S ou N:S, pois, junto com o fósforo, esses são os nutrientes mais importantes da matéria orgânica do solo. O valor considerado provável para a relação C:S é 100, podendo variar entre 50 e 600.

A principal fonte do enxofre inorgânico no solo é o sulfato, embora sob condições de anaerobiose ocorra a presença de sulfetos, como a pirita. Os sulfatos encontram-se presentes na solução do solo, adsorvidos no complexo de troca aniônica, como contra-íons da dupla camada difusa ou como sulfatos insolúveis. Em alguns solos calcários, os sulfatos de cálcio se apresentam misturados com carbonatos.

Nos solos do Acre, principalmente na porção central do Estado, a presença do enxofre tem sido constatada nos solos de média a alta CTC, formando minerais de sulfato de cálcio com grau variado de cristalinidade (gipsitas). Nesses ambientes, a gipsita representa a principal reserva do enxofre para as plantas e onde não ocorre esse mineral, o enxofre adsorvido e o enxofre orgânico representam essa reserva.

Processos Dinâmicos do Enxofre

Os processos dinâmicos do enxofre no solo são similares ao do nitrogênio: no ciclo do enxofre ocorrem transformações por processos ocasionados pela ação de diferentes microorganismos e, em menor intensidade, por processos abióticos. As plantas absorvem SO_4^{2-}, alguns aminoácidos e, às vezes, SO_2 atmosférico, sintetizando proteínas e outros compostos que contenham enxofre em sua composição. Os animais, por sua vez, utilizam diversos compostos com enxofre produzidos pelos vegetais. Os resíduos vegetais e animais são mineralizados por microorganismos especializados, liberando-se enxofre inorgânico, o qual pode ser oxidado a sulfatos ou reduzido a sulfitos.

A mineralização do enxofre orgânico segue o mesmo esquema apresentado para o nitrogênio orgânico. As proteínas, os peptídeos e outros compostos com enxofre são despolimerizados até seu estado de aminoácidos, tiosulfatos e tiouréia. No passo seguinte, os aminoácidos são reduzidos a H_2S ou

oxidados a SO_4^{2-}. O H_2S resultante, sob condições de boa aeração, é oxidado a sulfato, o qual pode ser absorvido pelas plantas ou imobilizado novamente pelos microorganismos.

Os microorganismos que atuam nesse processo são bactérias aeróbicas, anaeróbicas, heterotróficas e alguns tipos de fungos.

De um modo geral, os mesmos fatores afetam a mineralização e a imobilização da matéria orgânica e também o ciclo do carbono no solo.

Os processos de oxidação e redução do enxofre no solo são muito importantes para a dinâmica desse nutriente e são realizados, em sua totalidade, por microorganismos. Essas reações químicas são possíveis porque o enxofre atua com diferentes valências (graus de oxidação), variando de +6 (sulfatos) a -2 (sulfitos).

Sob condições de aeração, bactérias aeróbicas autotróficas utilizam a energia resultante dos processos de oxidação para a síntese de compostos orgânicos de carbono, sob condições anaeróbicas, o sulfato é reduzido a formas sulfúricas. Esse processo ocorre de maneira especial em solos muito argilosos e pesados ou em solos inundados e é provável que esse ocorra com certa intensidade nos solos ácidos de alta CTC do Estado do Acre, sendo, portanto, uma importante forma de redução da quantidade de enxofre disponível às plantas.

Além desses processos, o enxofre no solo, na forma de sulfato, pode ser adsorvido no complexo de troca aniônico ou lixiviado para partes mais profundas do perfil. A adsorção do sulfato é um processo comum em solos oxídicos do Brasil, porém, isso provavelmente não ocorre nos solos do Acre. Nos Latossolos do Estado tem sido encontrada uma baixa capacidade de adsorção para fosfato, o qual é fixado preferencialmente em relação ao sulfato. Além disso, também não tem sido constatada a presença de gibbsita (óxido de alumínio) nesses solos, o que implica em menor capacidade de adsorção; por outro lado, nos solos de média a alta CTC, provavelmente o ambiente eletroquímico favoreça a lixiviação do sulfato e não a sua adsorção. Essa lixiviação preferencial pode inclusive explicar a presença marcante de gipsita em profundidade, em diversos tipos de solo do Estado.

Cálcio e Magnésio

A presença de cálcio no solo normalmente está associada a determinados minerais de origem. Em geral, o conteúdo de cálcio no solo é menor que o conteúdo encontrado no material de origem porque esse nutriente é preferencialmente lixiviado. Freqüentemente, encontram-se depósitos de cálcio na forma de $CaCO_3$ ou de $CaSO_4$ em horizontes mais profundos do solo, às vezes, formando camadas endurecidas e, em especial, em regiões úmidas. Depósitos de gipsita (sulfato de cálcio) têm sido encontrados em camadas profundas de alguns solos do Estado do Acre.

A concentração de cálcio na solução do solo varia conforme o tipo de solo, estando normalmente em equilíbrio com as formas trocáveis, presentes na forma de adsorbatos na dupla camada iônica das superfícies eletronegativas dos solos. A proporção de cálcio no complexo de troca depende de inúmeros fatores, entre os quais o material de origem e o grau de evolução dos solos. Assim, quanto mais evoluídos forem os solos, menor a proporção de cálcio no complexo de troca e menor sua concentração na solução do solo.

Normalmente, a saturação com cálcio no complexo de troca é maior com o aumento do pH do solo. Nos solos do Estado do Acre, essa relação entre pH e saturação de cálcio nem sempre é observada. Ademais, pelo fato de que esses solos provavelmente sofreram em épocas geologicamente recentes um rejuvenescimento pela adição de cinzas vulcânicas, os teores de cálcio trocável não possuem correspondência com o grau de evolução pedogenética, sendo comuns valores de cálcio trocável muito acima daqueles encontrados em solos similares de outras regiões do País.

O ciclo do cálcio no solo é muito similar ao do potássio e a principal diferença é que não existe cálcio “fixado” no solo. O cálcio (Ca^{+2}) na solução do solo encontra-se em equilíbrio com as formas trocáveis, as quais são constantemente afetadas por perdas por lixiviação ou absorção pelas plantas. Diferentes proporções de cálcio podem ser solubilizadas, a partir de fertilizantes aplicados

(calcário e outras fontes), de minerais presentes no solo ou de precipitados na forma de compostos inorgânicos com sulfatos ou fosfatos. Os processos de mineralização e imobilização da matéria orgânica também contribuem para liberar ou imobilizar o cálcio, respectivamente.

Quando aplicado na forma de rochas calcárias moídas, o cálcio apresenta importantes efeitos como corretivo do solo, diminuindo o efeito da deficiência de bases trocáveis, a capacidade de fixação de fósforo e de molibdênio pelo solo, a toxidez de alumínio e de outros elementos tóxicos e aumentando a atividade microbiana.

De forma semelhante ao cálcio, o conteúdo de magnésio no solo normalmente pode ser associado à presença de determinados minerais. Entre os silicatados, destacam-se aqueles do grupo das olivinas, das biotitas, dos piroxenos e dos anfibólitos. Em solos calcários, o magnésio pode ser encontrado ainda na forma de dolomita e magnesita, podendo também acumular em solos de regiões áridas e semi-áridas na forma de sulfato de magnésio. No grupo dos filosilicatos, os principais minerais contendo magnésio são a ilita, a montmorilonita e a vermiculita, ambas presentes na fração argila da grande maioria dos solos do Estado do Acre.

O magnésio (Mg^{+2}), presente na solução do solo, encontra-se em equilíbrio dinâmico com o magnésio adsorvido pelo complexo de troca catiônico, cujas quantidades e proporção com outros cátions são

variáveis entre os solos. Normalmente, os solos desenvolvidos sob sedimentos pobres em bases ou altamente intemperizados apresentam baixos teores de magnésio trocável, sendo eles intermediários entre os valores de cálcio e de potássio, embora, no Estado do Acre não seja incomum a verificação, em alguns solos, de teores de magnésio trocável superiores aos de cálcio.

O ciclo do magnésio no solo é muito semelhante ao de outros elementos alcalinos e alcalinos terrosos, como cálcio, potássio e sódio. A principal diferença, nesse caso, refere-se à magnitude dos processos envolvidos.

Nos solos do Estado do Acre, devido à presença de sílica na fração argila é possível que, caso o pH do solo seja corrigido para valores próximos à neutralidade, ocorra a fixação desse elemento por meio de reações de precipitação do magnésio com a sílica coloidal.

Micronutrientes

Os micronutrientes podem ser diferenciados pela sua natureza e comportamento químico do solo em dois grupos distintos: os de natureza catiônica e os de natureza aniônica. Assim, enquanto o boro e o molibdênio são ânions, o ferro, o cobre, o zinco e o manganês são cátions. Os ânions são absorvidos pelas plantas como $H_2BO_3^-$ e MoO_4^{-2} e, por constituírem principalmente substâncias orgânicas, são controlados por reações de mineralização e de imobilização. Por sua vez, os elementos metálicos apresentam-se na solução do solo como cátions ou

na forma de quelatos, sendo absorvidos pelas plantas principalmente na forma de quelatos orgânicos. Normalmente, são constituintes de enzimas e co-enzimas nos tecidos vegetais, ativando-as pela mudança de seu estado de oxidação.

Boro e Molibdênio

O boro presente nos solos pode ser proveniente de rochas ígneas ou de sedimentos marinhos. No solo, as principais fontes deste elemento são a turmalina, a água de chuva e os fertilizantes. Na solução do solo apresenta-se na forma orgânica ou inorgânica, esta última como ácido bórico ($H_2BO_3^-$), adsorvido no complexo coloidal do solo ou como constituinte de alguns minerais, formando o centro do tetraedro de algumas micas. O boro inorgânico é extraído do solo com água quente. A disponibilidade de boro diminui com o aumento do pH do solo e aumenta com o teor de matéria orgânica, sendo suas principais reações: a) adsorção (como ácido bórico ou como íon borato); b) formação de complexos com substâncias orgânicas; ou c) precipitação com alumínio ou silício. Em épocas geológicas anteriores, parte significativa do que é hoje o Estado do Acre era um grande lago marinho o que pode ter contribuído para o acúmulo de boro nos solos. Infelizmente, não há informações confiáveis sobre a disponibilidade de boro nesses solos na época atual.

O boro orgânico encontra-se na forma de ésteres do ácido bórico com componentes hidroxílicos, que

se originam dos processos de transformação da matéria orgânica e somente estará disponível para as plantas após ser mineralizado.

A adsorção do íon borato na solução do solo ocorre na presença de cargas eletropositivas de colóides de caráter anfótero que apresentam carga positiva ou negativa dependendo do pH do solo, como matéria orgânica, hidróxidos de ferro ou alumínio e argilas silicatadas. Além da adsorção, os íons boratos podem precipitar com cálcio, alumínio e silício. Aumentos do pH do solo e do teor de cálcio podem conduzir à precipitação dos íons boratos e à deficiência desse elemento.

O molibdênio encontra-se no solo em formas inorgânicas, constituindo minerais como o olivino, adsorvido no complexo coloidal, ou dissolvido na solução do solo e orgânicas, apresentando associado ao húmus. A maior fração de molibdênio é aquela adsorvida pelo complexo coloidal, sendo essa adsorção maior nos hidróxidos de ferro e alumínio e menor nas caulinitas. Quando adsorvido pelos hidróxidos de ferro ou alumínio, pode formar concreções, conduzindo a sérias deficiências desse nutriente, por passar para formas que não podem ser absorvidas pelas plantas.

A disponibilidade do molibdênio é maior com a mineralização da matéria orgânica e com o aumento do pH do solo e, em pH muito elevado, o aumento da disponibilidade pode resultar em toxicidade para animais ou vegetais.

Manganês, Cobre, Zinco e Ferro

O conteúdo de manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn) e ferro (Fe) apresenta características muito diferentes entre os elementos e entre os diferentes materiais de origem. Essas diferenças encontradas no material de origem referem-se ao grau de acidez da rocha matriz e, no caso de rochas sedimentares, aos seus processos de transformação. A mesma variação no conteúdo desses nutrientes é observada em relação aos tipos de minerais primários e secundários do solo.

Ainda, por meio de processos de intemperização, imobilização, precipitação, lixiviação, acumulação e fixação nos diferentes componentes do solo, é produzida uma grande diferenciação no conteúdo desses elementos. Os conteúdos de ferro e manganês são relativamente altos, em comparação com os de zinco e cobre. Entretanto, a determinação do conteúdo total desses elementos no solo não permite nenhuma conclusão a respeito de sua disponibilidade e reatividade, sendo necessário considerar suas diferentes formas: a) estrutural ou relacionada a minerais primários ou secundários presentes no solo; b) precipitada na forma de óxidos e hidróxidos, especialmente para manganês e ferro; c) incorporada na matéria orgânica formando quelatos; d) adsorvida no complexo coloidal; e e) solúvel e presente na solução do solo.

A diferenciação se realiza por diversos métodos de análise química, utilizando-se extratores seqüenciais ou específicos.

O ciclo desses nutrientes no solo segue um esquema geral, com poucas variações: por intermédio de processos de intemperização dos minerais primários o nutriente pode ser liberado na solução do solo e 1) aproveitado pela planta; 2) absorvido pelos microorganismos do solo e imobilizado na forma de compostos orgânicos; 3) precipitado na forma de hidróxidos amorfos; 4) constituir quelatos ou complexos com substâncias orgânicas na solução do solo; ou 5) adsorvido pelo complexo de troca catiônica das superfícies eletronegativas das argilas, da matéria orgânica e dos hidróxidos e óxidos de ferro e alumínio. Quando se produz uma cristalização dos hidróxidos, como pode ocorrer para adsorção do manganês, é possível formar encrustações. Ainda, os óxidos de manganês e ferro estão sujeitos a reações de óxido-redução que ocorrem nos solos com a variação do potencial redox em conseqüência da produção de substâncias redutoras por microorganismos e ciclos de umedecimento e secagem.

Não existem informações suficientes que possam prever a disponibilidade desses nutrientes nos solos do Estado do Acre e mesmo as informações de outras regiões do País não podem ser adaptadas facilmente, visto as diferenças mineralógicas dos solos dessa região.

De qualquer forma, sempre que possível, é conveniente utilizar fertilizantes que contenham esses elementos, como as escórias de Thomas (fertilizante fosfatado) ricas em manganês, e

fertilizantes fosfatados em geral, os quais possuem maiores quantidades de cobre e zinco que os demais fertilizantes.

A utilização de quelatos orgânicos com esses elementos também deve ser considerada como uma importante fonte de fertilizante. A vantagem dos quelatos é que são facilmente acessíveis às plantas, resistentes à hidrólise e decomposição microbiana e não são rapidamente fixados pelo solo.

Referências Bibliográficas

DEMATTÊ, J. L. I. **Manejo de solos ácidos dos trópicos úmidos.** Região Amazônica. Campinas: Fundação Cargill, 1988. 215 p.

FASSBENDER, H. W. **Quimica de suelos.** Com énfasis en suelos de América Latina. Costa Rica: Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura, 1984. 398 p.

GAMA, J. F. N. F. Caracterização e formação de solos com argila de atividade alta no estado do Acre. Itaguai: UFRRJ, 1986. 150 p. (Tese de Mestrado).

GAMA, J. R. N. F.; KUSUBA, T.; OTA, T.; AMANO, Y. Influência de material vulcânico em alguns solos do Estado do Acre. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 16, n. 1, p. 103-106, jan./abr., 1992.

MÖLLER, M. R. F.; KITAGAMA, Y. **Mineralogia de argilas em cambissolos do sudoeste da amazônia brasileira.** Belém: Embrapa. CPATU, 1982. 19 p. (Boletim de Pesquisa, 34).

MÖLLER, M. R. F.; KITAGAMA, Y.; COSTA, M. P. Distribuição aproximada de minerais argilosos na folha SC-19 Rio Branco. In: Encontro de Profissionais de Química da Amazônia, 3., 1982. Manaus, AM. **Anais...** Manaus: 1982. p. 291-306.

RIBEIRO, M. KER, J. C.; AMARAL, E. F. do; SILVA, J. R. T.; DUARTE, M. A. Características químicas e mineralógicas de alguns solos do estado do Acre. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Resumos.** Rio de Janeiro: 1997. 1 CD-ROM.

SILVA, J. de R. T. da. **Solos do Acre:** caracterização física, química e mineralógica e adsorção de fosfato. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 1999. 117 p. Dissertação de Doutorado.