**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**

**Formas de silício e de alumínio num Latossolo sob semeadura direta
tratado com calcário e silicato de cálcio e de magnésio**

João Arthur Antonangelo

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.

**Piracicaba
2015**

João Arthur Antonangelo
Engenheiro Agrônomo

**Formas de silício e de alumínio num Latossolo sob semeadura direta tratado com
calcário e silicato de cálcio e de magnésio**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.

Piracicaba
2015

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Antonangelo, João Arthur

Formas de silício e de alumínio num Latossolo sob semeadura direta tratado com calcário e silicato de cálcio e de magnésio / João Arthur Antonangelo. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2015.

147 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Especificação iônica 2. Semeadura direta 3. Silicato de cálcio e magnésio 4. Silício
5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 6. Alumínio I. Título

CDD 631.411
A634f

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Ao meu avô Arthur Simões Veiga, minha irmã Daniela Veiga Antonangelo,
e namorada Cintia Natsumi Higashi Miyake,
por todo incentivo, estímulo, carinho, coragem e apoio.

OFEREÇO

Aos meus queridos e amados pais: Maristela Veiga e João Carlos Antonangelo,
Por tudo que significam para mim,
pelo exemplo, apoio, amor e força para que eu completasse mais esta etapa.
Sem vocês não haveria nada.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por toda a FORÇA e LUZ proporcionada em mais uma etapa de minha vida;

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela orientação, amizade, paciência, apoio e confiança para a realização desse trabalho;

Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre Costa Crusciol, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (FCA-Botucatu), pelo apoio e pela disponibilização da área para a realização deste trabalho;

Aos professores Gaspar Henrique Korndörfer, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Fernando César Bachiega Zambrosi, do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), Marcelo Eduardo Alves, Carlos Eduardo P. Cerri e Antonio Carlos de Azevedo, da ESALQ/USP, pelas importantes sugestões e ajudas concedidas;

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade;

À ESALQ por ter me proporcionado novos caminhos e portas abertas;

Ao Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pela concessão de bolsa de estudos durante o primeiro ano do curso de Mestrado; e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa durante o período restante do curso de pós-graduação;

Ao Professor Dr. Stephen D. Kinrade, por toda sua orientação e supervisão junto à Lakehead University, bem como sua excelente hospedagem e troca de experiência, o que contribuiu profundamente para um melhor desenvolvimento desse trabalho, além de ter gerado frutos e relacionamentos de amizade com sua família e equipe de trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ pela colaboração e amizade, em especial aos técnicos: Luiz Silva, Marina Colzato, Leandro Luis Góia e Ralf Araújo, pelo auxílio nas análises e leituras laboratoriais;

Ao laboratório de biogeoquímica ambiental do CENA e aos técnicos Lilian Assêncio de Campos Duarte e Ralf Araújo, pela contribuição e disponibilização de equipamento necessário a realização deste trabalho; e ao IAC e à pesquisadora Aline Coscione, pelos mesmos motivos;

Aos amigos do programa de pós-graduação pela convivência, aprendizado e amizade criada ao longo desses anos;

Aos amigos de análise em laboratório Cintia Masuco Lopes, Flávio Araújo Pinto, Murilo de Campos, Anderson Martins de Souza Braz, Sheila Renata Santos, Sabrina Novaes, Alexys Boim, Simone Vicente e Eloá Moura, pela amizade, ajuda, apoio e convívio; e aos graduandos Érika e Luan pela amizade e boa vontade em ajudar;

Ao companheiro e amigo Jayme Ferrari Neto, por toda ajuda concedida ao longo da área experimental, bem como por toda contribuição em grande parte das análises laboratoriais realizadas nesse trabalho;

Em especial aos companheiros e grandes amigos Cintia Masuco Lopes, Anderson Martins de Souza Braz, Flávio Araújo Pinto e Murilo de Campos pela amizade, convivência, aprendizado, experiência de vida, bem como pelas importantes sugestões que contribuíram para a realização e confecção desta dissertação;

Enfim, a todos que, de qualquer maneira, contribuíram para o cumprimento de mais essa etapa da minha vida, o meu muito obrigado. Se não fosse por vocês, nada teria acontecido.

*“Precisamos dar
um sentido
humano às
nossas
construções. E,
quando o amor
ao dinheiro, ao
sucesso nos
estiver deixando
cegos, saibamos
fazer pausas
para olhar os
lírios do campo e
as aves do céu.”*

Érico Veríssimo

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Silício no solo.....	19
2.2 Alumínio no solo.....	20
2.3 Mineralogia do solo.....	22
2.4 Componentes orgânicos do solo.....	28
2.5 Calcário.....	30
2.6 Silicato.....	31
2.7 Sistema Semeadura Direta.....	34
2.8 Solução do solo.....	35
2.9 Especiação iônica da solução do solo.....	37
2.10 Especiação de alumínio por espectroscopia de RMN (^{27}Al NMR).....	38
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1. Descrição da área e caracterização do solo.....	41
3.2. Delineamento experimental e descrição dos tratamentos.....	41
3.3. Fertilidade do solo.....	45
3.4 Análise mineralógica.....	46
3.5 Extração e análise química da solução do solo.....	47
3.6 Especiação iônica da solução do solo.....	48
3.7 Especiação e quantificação de Al por RMN.....	48
3.7.1 Solução KCl 1 mol L ⁻¹	49
3.7.2 Extração e análise química da solução do solo.....	49
3.7.3 Análise quantitativa de ^{27}Al NMR.....	50
3.7.4 Método de calibração.....	51
3.7.5 KCl na complexação de Al por compostos orgânicos.....	52
3.8 Análise Estatística.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Fertilidade do solo.....	55
4.2 Mineralogia do solo.....	69
4.3 Especiação iônica do solo.....	73

4.3.1 Alumínio.....	73
4.3.2 Cálcio.....	81
4.3.3 Magnésio.....	87
4.3.4 Potássio.....	92
4.3.5 Silício.....	93
4.4 Alumínio por RMN.....	100
4.4.1 Experimento de Ultrafiltração.....	100
4.4.2 Análise Quantitativa de ^{27}Al NMR.....	101
4.4.3 Complexação de Al por ácidos orgânicos.....	102
4.4.4 pH e teores totais de Si e Al pela ICP-AES.....	105
5 CONCLUSÕES.....	111
REFERÊNCIAS.....	113
ANEXOS.....	133

RESUMO

Formas de silício e de alumínio num Latossolo sob semeadura direta tratado com calcário e silicato de cálcio e de magnésio

O silício (Si) é benéfico ao desenvolvimento das plantas por proporcionar aumento na capacidade de defesa contra o ataque de pragas e de doenças, além de garantir porte ereto das plantas, o que aumenta a capacidade fotossintética dos vegetais. Fontes silicatadas, como silicatos de cálcio e de magnésio, fornecem Si ao solo e podem funcionar como corretivos de acidez. O acúmulo de resíduos vegetais e fertilizantes, mesmo no sistema semeadura direta (SSD), acelera o processo de acidificação do solo em curto prazo, principalmente em sua camada mais superficial. Esse processo é contínuo em solos tropicais úmidos e tem por consequência a baixa disponibilidade de nutrientes e elevados teores tóxicos de Al^{+3} . Assim como no sistema convencional de manejo do solo, o SSD também demanda a aplicação de insumos, especialmente materiais corretivos de acidez. A aplicação de silicato pode interferir na disponibilidade de Si às plantas e nas formas desse elemento na solução do solo. O ácido silícico (H_4SiO_4) é a espécie de Si predominante em solos ácidos; e o aumento do pH pode causar sua desprotonação, gerando o ânion silicato ($H_3SiO_4^-$). Estudos ligados ao Si em solos sob SSD são escassos, principalmente em experimentos de longa duração conduzidos sob condições de clima tropical úmido. Desde 2002 está sendo conduzido experimento de campo em um Latossolo Vermelho distroférrico sob SSD que recebeu aplicação superficial de calcário e de silicato de cálcio e de magnésio. Foram determinados os teores disponíveis de macronutrientes e silício, pH, soma de bases, saturação por bases, capacidade de troca catiônica, matéria orgânica, $H+Al$ e Al^{3+} , minerais silicatados e óxidos de Fe e Al, 24 meses após a reaplicação superficial dos corretivos. Foi feita especiação iônica de Al, Ca, Mg e Si em extrato aquoso e realizada a quantificação de Al por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{27}Al -NMR). Os principais óxidos encontrados foram a gibbsita, goethita e hematita. Diferentemente do Ca e do Mg, o Al não estava presente, em sua maioria, na forma livre Al^{3+} , mas formando complexos com o carbono orgânico dissolvido. O silício estava quase que totalmente na forma de H_4SiO_4 , sendo que a atividade dessa espécie foi semelhante à sua concentração em solução. A análise quantitativa de ^{27}Al -NMR forneceu somente picos do complexo de alumínio hexa-hidratado ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$), não havendo espécies de alumínio complexadas com ácidos orgânicos. Amostras com teores moderados a alto de Al (^{27}Al -NMR) se correlacionaram com as concentrações totais de Al provenientes da análise de espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES).

Palavras-chave: Especiação iônica; Plantio direto; Silicato de cálcio e magnésio; Silício; Ressonância Magnética Nuclear (RMN); Alumínio

ABSTRACT

Forms of silicon and aluminum in an Oxisol under no tillage amended with lime and calcium-magnesium silicate

Silicon (Si) is an element which is beneficial to plant development in that it provides a line of defense against attack by pests and disease as well, as ensure a plant posture that is more erect that increases their photosynthetic capacity. Silicon sources such as calcium-magnesium silicates provide Si to the soil and act as acidity correctives. The accumulation of plant residues and fertilizers, even under a no-till system (NT), accelerates the process of soil acidification in the short term, especially in the uppermost surface layer. This process is continuous in moist tropical soils and results in a low level of nutrients and a high level of Al^{3+} . As is the case under the conventional system of soil management, NT also requires the application of additives, especially acidity corrective materials. The application of silicate can interfere with the availability of Si to plants and the forms in which this element is found in soil solution. Silicic acid (H_4SiO_4) is the predominant form of Si found in acidic soils; and increases in the pH can cause deprotonation, which generates silicate anions (H_3SiO_4^-). Studies related to Si in soils under NT are scarce, especially long-term experiments carried out under humid tropical conditions. Since 2002, a field experiment has been conducted on a dystroferric Oxisol under NT, where lime and calcium-magnesium silicate were surface applied. The contents of macronutrients and silicon available, as well as pH, basis total and basis saturation, cationic exchange capacity, organic matter, $\text{H}^+\text{+Al}$ and Al^{3+} , silicate minerals and Fe and Al oxides, were all determined 24 months after the correctives were applied. The ionic speciation of Al, Ca, Mg and Si took place in aqueous extract as well as the quantification of Al by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{27}Al -NMR). The main oxides found were gibbsite, goethite and hematite. Unlike Ca and Mg, Al was not, for the most part, present in its free form Al^{3+} but complexed with dissolved organic carbon. Silicon was almost entirely in the form of H_4SiO_4 , and its activity was similar to the concentration of this specie in solution. Quantitative analysis of ^{27}Al -NMR has provided only peaks of Hexaaquaaluminium complex ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), with no species of organic-aluminum complexes. Samples with moderate to high levels of Al (^{27}Al -NMR) were positively correlated with the total concentration of Al derived from the atomic emission spectroscopy analysis (ICP-AES).

Keywords: Ionic speciation; No-till; Calcium-magnesium silicate; Silicon; Nuclear Magnetic Resonance; Aluminum

1 INTRODUÇÃO

O silício (Si) é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, fazendo parte da maioria dos minerais secundários dos filossilicatos, sendo que seus teores totais diminuem com o aumento do grau de intemperismo (RAIJ; CAMARGO, 1973). Esse processo é conhecido como dessilicatização, o qual muitas vezes promove diminuição dos teores do elemento no solo, principalmente em Latossolos do Cerrado brasileiro (KORNDÖRFER et al., 1999). Solos oxídicos tropicais e subtropicais possuem, naturalmente, baixas concentrações de Si trocável biodisponível, frequentemente de cinco a dez vezes menores do que as de solos de clima temperado (OTSUBO; COUTINHO, 2001). No Brasil, os Latossolos, encontrados em sua maioria na região Centro-Oeste, possuem pouco silício disponível nos horizontes superficiais (0-20 cm) (RAIJ; CAMARGO, 1973). Fatores como baixo pH, altos teores de alumínio, baixa saturação por bases e adsorção de fósforo são diretamente relacionados à baixa biodisponibilidade de Si em solos tropicais úmidos.

A absorção de Si pelo sistema radicular das plantas é afetada pelos teores de sílica na solução do solo (RAIJ; CAMARGO, 1973). O Si não é considerado essencial ao desenvolvimento das plantas (PEREIRA et al., 2007) e não tem função esclarecida (EPSTEIN, 1999). As plantas absorvem silício em grandes quantidades na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4). Os cultivares modernos de alta produtividade agrícola tem alta capacidade de extração de nutrientes, o que intensifica a saída de Si do sistema, podendo tornar os solos deficientes nesse elemento às plantas.

O Si compõe parte da estrutura celular das folhas. Como consequência, o porte das plantas fica mais ereto, o que aumenta sua capacidade fotossintética, promovendo tolerância ao estresse hídrico. Com isso, o Si é considerado elemento benéfico, como relatado pela Legislação Brasileira de Fertilizantes (BRASIL, 2004). A adubação com Si tem contribuído para o controle de várias doenças importantes, principalmente fúngicas.

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na natureza e sua importância é devida a sua atividade biológica e tóxica. O Al^{3+} trocável e solúvel em água é a forma tóxica de alumínio encontrada em solos. O alumínio liga-se fortemente a ligantes doadores de oxigênio, como os ácidos orgânicos e fosfatos. Grande parte do Al está presente na fase sólida dos solos e encontra-se em equilíbrio com a fase líquida (HIRADATE, 2011).

Em algumas ocasiões, é importante que se adicionem fontes solúveis de Si em solos altamente intemperizados com baixos teores de Si disponível (menores que 2 mg kg^{-1}). Esse fato é devido à alta presença de óxidos de alumínio, os primeiros responsáveis pela adsorção

de Si solúvel no solo (TOKURA et al. 2007). Por isso, a aplicação de corretivos como o calcário e o silicato de cálcio e de magnésio é necessária para melhorar a qualidade do solo. A aplicação de silicato de cálcio (CaSiO_3) e/ou de magnésio (MgSiO_3) atua diretamente na correção da acidez do solo (ALCARDE, 1992) ao elevar os valores de pH, além de fornecer silício, cálcio e magnésio prontamente disponíveis às plantas. No entanto, os valores de pH alteram-se pouco em camadas mais profundas do solo, devido às baixas solubilidade e mobilidade dos corretivos de acidez.

O efeito pouco destacado na redução do pH em subsuperfície é observado quando o calcário (CaCO_3) é aplicado superficialmente (ERNANI et al., 2001), pois o produto tem mobilidade lenta, o que diminui sua eficiência na correção da acidez subsuperficial (ZIGLIO et al., 1999). O uso de silicato no solo, além de promover o aumento do pH e da saturação por bases (V%), reduz os níveis e a saturação por alumínio Al^{3+} . O aumento dos níveis de Ca, Mg e K acompanha o aumento do pH do solo, que é consequência da adubação silicatada (KORNDÖRFER et al., 2002). O silicato de cálcio dissolve em solos ácidos e libera ácido silícico (H_4SiO_4) em solução, forma de silício disponível às plantas (JONES; HANDRECK, 1967).

O SSD também pode alterar os teores de Si disponível na solução do solo e minimizar os efeitos prejudiciais de Al^{3+} , especialmente nas camadas superficiais. O pH do solo geralmente é baixo nas camadas superficiais de solos submetidos a SSD, em um curto período de tempo, o que justifica a necessidade da aplicação superficial de corretivos, mesmo sem a incorporação. Além do mais, segundo Jones e Handreck (1967), a adsorção do silício pela matéria orgânica do solo (MOS) é dependente do pH.

O SSD também é responsável pelo acúmulo de ácidos orgânicos na superfície do solo, liberados durante o processo de decomposição da MO, o que pode contribuir efetivamente para a complexação do Al em solução. As ligações de Al com ânions orgânicos são mais fortes do que aquelas com ânions inorgânicos. Esta última, no entanto, exerce grande influência da redução da toxidez de Al, especialmente em valores de $\text{pH} \leq 5,5$, quando o Al se liga a hidroxila, fluoreto, sulfato e fosfato (SPOSITO, 1989).

A especiação química (ou iônica) possibilita um detalhamento na composição química da solução do solo, incluindo as formas dos elementos distribuídos em solução. Ainda são pouco conhecidas as formas nas quais os diversos elementos ocorrem na solução dos solos sob SSD, principalmente no que se refere ao Si, ainda mais em solos que receberam a aplicação de calcário (ZAMBROSI et al., 2008). Também são inexistentes os trabalhos

relacionados à especiação iônica da solução do solo em áreas (sob SSD) que receberam aplicação de silicatos.

A química do alumínio no solo é complicada e deve ser investigada, mesmo em solos sob SSD que receberam a aplicação de corretivos (no caso o calcário e o silicato de cálcio e magnésio). A análise por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma ferramenta útil para a especiação de alumínio na solução. Embora as análises de RMN não sejam populares na ciência do solo até o momento, podem ser usadas como uma valiosa ferramenta de pesquisa nas ciências ambientais e do solo.

Buscando unir os benefícios da aplicação superficial dos corretivos de acidez do solo com o SSD, o projeto teve como objetivo avaliar os principais atributos químicos do solo e caracterizar sua mineralogia, bem como realizar a especiação iônica de Si, Al e cátions trocáveis (Ca, Mg e K).

Nesse sentido, as hipóteses são (i) a espécie H_4SiO_4 é predominante em solos tropicais e não sofre a interferência da aplicação de calcário e/ou de silicato de cálcio e de magnésio; e (ii) os ligantes orgânicos são os principais responsáveis pela complexação de Al em solos sob SSD.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Silício no solo

Solos naturalmente pobres em nutrientes também são pobres em silício, destacando-se os solos arenosos (LIMA FILHO, 2013) e solos sob Cerrado (grande parte do Centro-Oeste brasileiro), que podem ter baixos teores de Si solúvel nos horizontes superiores (RAIJ; CAMARGO, 1973). Solos oxídicos (tropicais e subtropicais) também apresentam baixos teores de Si trocáveis, principalmente em comparação aos solos de clima temperado, onde os teores são de cinco a dez vezes maiores (OTSUBO; COUTINHO, 2001).

Baixo pH, alto teor de Al, baixa V% e alta capacidade de adsorção de fósforo são fatores diretamente relacionados ao baixo teor de Si disponível nos solos tropicais úmidos. Tais solos, quando submetidos a cultivos intensivos, ficam sujeitos à intemperização intensa e à lixiviação de elementos, o que contribui para a dessilicização e consequente diminuição dos teores de Si no solo (RAIJ; CAMARGO, 1973).

A maioria das plantas nativas do Cerrado é acumuladora de Si, mesmo os solos sendo pobres nesse elemento (RAMOS et al., 2006). Algumas espécies podem apresentar altos teores de Si ($> 80 \text{ g kg}^{-1}$ de Si) (KORNDÖRFER et al., 1999), o que em grande parte se deve à alta ciclagem do elemento pela queda e/ou decomposição das folhas sobre a superfície do solo e a consequente transformação do Si em formas novamente assimiláveis (RAMOS et al., 2006). Complexos orgânicos, íons metálicos, filossilicatos, sesquióxidos e os componentes químicos na interface solo-solução afetam a solubilidade de silício no solo (PETRERE, 2002).

Em muitas situações é importante que se adicionem fontes solúveis de Si em solos altamente intemperizados e com teores de Si menores do que 2 mg kg^{-1} (LIMA FILHO, 2013), sendo adequados teores maiores do que 10 mg kg^{-1} Si- CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (BERTHELSEN et al., 2002). Tal fato deve-se à elevada presença de óxidos de Fe e de Al em solos intemperizados, principais responsáveis pela adsorção do Si solúvel no solo (TOKURA et al., 2007). Enquanto os elementos de alta mobilidade predominam nas formas químicas solúveis, trocáveis e ligados a carbonato, aqueles de baixa mobilidade encontram-se ligados às frações óxidos de Fe, de Mn, orgânica e residual (AMARAL SOBRINHO et al., 1994). Portanto, a determinação da concentração de óxidos bem cristalizados (bem como os amorfos), também se torna necessária em estudos com solos intemperizados dos trópicos, na medida em que os hidróxidos de Fe, como a goethita e a hematita, são componentes importantes da fração argila desses solos, podendo então interferir nos teores de Si disponíveis.

Solos altamente intemperizados e com altos teores de Si (fração de argila) são deficientes em Si solúvel nos horizontes superiores (RAIJ; CAMARGO, 1973). Aumentos na dissolução de silício têm sido observados na presença de moléculas orgânicas. A coordenação de ligantes orgânicos com as superfícies silicatadas tem forte influência na dissolução de silicatos (STUMM; FURRER, 1987; WIELAND et al., 1988).

Drees et al. (1989) comentam o efeito protetor dos compostos orgânicos na dissolução da sílica. No entanto, ainda não está bem definido como substâncias orgânicas promovem a dissolução de minerais silicatados. A dissolução de silício em solos aumenta como resultado da remoção de óxidos de Fe e Al por compostos orgânicos (IMAIZUMI; YOSHIDA, 1958), um fator de bastante impacto para o manejo desses tipos de solo (POZZA et al., 2007).

A rápida redução do pH nas camadas superficiais em um curto prazo de tempo justifica a importância da aplicação de corretivos sem incorporação. Mesmo assim, poucos pesquisadores relacionam os valores de pH com o teor solúvel de Si nos solos tropicais úmidos, e tais estudos são ainda mais escassos em áreas sob SSD. Além do mais, os extratores ácidos superestimam os teores de Si solúveis (SUMIDA, 2002; XU et al., 2001), o que pode ser relacionado ao pH da solução extratora (SANDIM, 2012). Nota-se que o silício solúvel se encontra, predominantemente, na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) em pH menores do que 8, ou seja, sem carga (BERTHELSEN; KORNDÖRFER, 2005). Segundo Korndörfer et al. (2004), o CaCl_2 0,01 mol L^{-1} extrai o Si “disponível” presente na solução do solo e não sofre interferência de calcário que eventualmente tenha sido aplicado recentemente no solo.

2.2 Alumínio no solo

No geral, o pH da maioria dos solos brasileiros varia entre 3,7 e 5,5, e o Al é o cátion predominante em mais de um terço dos solos com valores de pH abaixo de 5,6 (ABREU JR. et al., 2003). Baixo pH, baixo V% e a presença de alumínio trocável (Al^{3+}) limitam o crescimento radicular das plantas até os 10 primeiros cm do solo (KOCHIAN, 1995), onde concentra-se grande parte da matéria orgânica no SSD, o que pode minimizar tais efeitos. O Al^{3+} (tóxico) não é encontrado nas plantas quando o silício é absorvido como H_4SiO_4 (FREITAS et al., 2012). Desse modo, a utilidade de silício pode não ser diretamente devida à ação do elemento nas funções biológicas, mas sim relacionada à sua habilidade em limitar a biodisponibilidade de elementos tóxicos como o alumínio (BIRCHALL et al., 1989).

A toxidez de alumínio e a deficiência de cálcio estão entre os principais fatores limitantes da produtividade das culturas cultivadas em solos ácidos, os quais predominam no Brasil (CAIRES et al., 2005). A toxidez de alumínio é provavelmente o mais importante fator

limitante da agricultura em solos ácidos do mundo todo, causando a redução do crescimento e produtividade, devidos em grande parte à má formação das raízes (COMIN et al. 1999; CAIRES et al., 2006a), bem como o impedimento do crescimento do sistema radicular.

Adams et al. (1999) verificaram em solos ácidos da Nova Zelândia que o Al ligado ao COD se correlacionou positivamente com a concentração de substâncias húmicas dissolvidas. No SSD, com o aumento dos teores de MO no solo e consequente aumento da fração da MO em solução, o teor de Al-COD também aumenta. A proporção de Al-COD é variável ao longo do ano agrícola, pois a complexação é dependente da presença da fração mais reativa da MO na solução, que por sua vez depende da atividade microbiana (SHAMSHUDDIN et al., 2004). Espera-se que ao longo de um ano agrícola, a fração Al-COD ocorra em maior proporção no verão (época de maior temperatura e umidade), quando a participação de ânions orgânicos pode ser mais relevante, do que na estação seca ou em períodos de veranicos (ZAMBROSI, 2004).

Grandstaff (1986) também sugeriu que os complexos solúveis de alumínio reduzem a atividade dos monômeros de alumínio e aceleram a dissolução de silicatos pelo decréscimo das taxas de precipitação reversa (Figura 1).

Figura 1 - Solubilidade de Al e Si em função do pH e da presença de frações equimolares de carbono orgânico dissolvido - DOC (Al,Si/DOC = 1:1). Figura feita com auxílio do programa computacional Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013)

Complexos de ácido orgânico-alumínio interferem no intemperismo dos minerais e na especiação de alumínio nas superfícies aquosas e ácidas (STUMM; FURRER, 1987; NORDSTROM; MAY, 1989). Presume-se que o alumínio é primeiramente complexado pelos ácidos orgânicos multifuncionais por meio de quelatos bidentados, formando uma estrutura

anelar que incorpora duas ligações Al-O-C (STUMM; FURRER, 1987; WIELAND; STUMM, 1992).

A solução de cloreto de potássio ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$), um sal neutro altamente concentrado, permite a extração de cátions do solo pelo processo de troca iônica, sendo utilizada para extração do cátion trocável alumínio (Al^{3+}). De acordo com Ayres, et al (1965), o Al solúvel é relacionado ao Al extraído com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, o que corresponde e correlaciona-se ao Al^{3+} tóxico extraído pelas plantas.

Em concentrações relativamente altas, o K desloca principalmente íons alumínio do solo para a solução, os quais se hidrolisam liberando íons hidrogênio que podem ser titulados com uma base. Porém, enquanto que a concentração do sal aumenta, também aumenta a quantidade de Al na solução do solo.

Assim, o extrato de KCl na análise de solo permite a extração do teor de alumínio trocável (Al^{3+}), e a determinação é feita por titulação acidimétrica, sendo esse valor usado como referência para a calagem de solos tropicais nos anos 70 (KAMPRATH, 1970).

O alumínio, em solução ácida, ocorre principalmente como o cátion trivalente, Al^{3+} . Na realidade, esse cátion é consequência da acidez do solo que, sendo muito elevada, dissolve o alumínio de compostos insolúveis. Outro aspecto a se observar é a qualidade do reagente usado para extração, pois o KCl pode estar contaminado com carbonato de potássio, apresentando pH inicial elevado e tamponamento nas soluções, quando tituladas potenciométricamente com ácido. Isto provoca hidrólise e precipitação do íon Al^{3+} recentemente extraído, resultando em valores menores para essa determinação. Todavia, tal fato pode ser contornado ajustando-se o pH da solução de $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ para pH 5,5 (RAIJ et al., 2001).

2.3 Mineralogia do solo

Os minerais silicatados e o húmus são os principais componentes responsáveis pela adsorção de solutos no solo. Os óxidos e hidróxidos (alumínio, ferro e manganês) são superfícies representativas de reação inorgânica nos solos de carga variável (SPARKS, 1995; VALLADARES et al., 2003). Além do mais, esses minerais têm os sítios de superfície reativa para a sorção química de cátions e ânions orgânicos e inorgânicos (GOLDBERG et al. 1996).

Existe adsorção específica de ânions provenientes da dissociação de ácidos, como os ânions de ortossilicato (ou $\text{Si}(\text{OH})_4^{4-}$), o que significa que a adsorção desses tipos de ânions envolve trocas com os grupos de superfície OH^- (POZZA et al, 2007). A incompleta desprotonação de H_4SiO_4 gera H_3SiO_4^- ($\text{SiO}(\text{OH})_3^-$), o qual deverá ser adsorvido pela gibbsita,

um hidróxido de alumínio cristalizado. Na solução do solo, quando o pH está abaixo de 9,0, o silício prevalece na forma de ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), um ácido fraco. Em valores de pH próximos a 7,0, somente 0,2% ioniza para a forma negativa ($\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) e o grau de ionização decresce com o decréscimo do pH (MCKEAGUE; CLINE, 1963) (Figura 2).

Pozza et al. (2007) observaram alteração na concentração de ácido silícico na solução do solo em função de sua adsorção à gibbsita. Os níveis de adsorção de silício são altos na alta presença de superfícies minerais adsorventes, o que tipicamente ocorre em solos oxídicos. Portanto, grandes quantidades de silício podem ser adsorvidas durante o ciclo das culturas (POZZA et al., 2007), sendo que a força de adsorção de ânions na superfície da gibbsita natural de solos aumenta na seguinte proporção: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} \lll \text{H}_3\text{SiO}_4^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{HPO}_4^{2-}$. A quantidade de silício na solução do solo varia com a quantidade, tipo e grau de cristalinidade dos óxidos bem cristalizados de Fe e de Al, o que explica a baixa correlação entre a quantidade total de Si e o Si disponível no solo (JONES; HANDRECK, 1963) (Figura 2). Além disso, os óxidos de alumínio são mais efetivos que os óxidos de ferro com relação à adsorção de Si (DREES et al., 1989).

Figura 2 - Solubilidade das espécies de silício em função do pH e da presença de óxido de ferro (Hematita) e alumínio (Gibbsita). Figura feita com auxílio do programa computacional Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013)

A frequência da ocorrência de gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] é significativa em solos ácidos altamente intemperizados, mais especificamente os Latossolos, com níveis baixíssimos de Si (EMBRAPA, 1982; MARQUES et al., 2004). Com a continuidade do intemperismo e consequente redução da atividade de H_4SiO_4 , a caulinita e gibbsita podem coexistir. Sob condições de solos ácidos, a caulinita é razoavelmente estável (SPOSITO, 1996) (Figura 3). Se a atividade de H_4SiO_4 reduz ainda mais, a Caulinita eventualmente desaparece, sobrando

apenas os minerais de alumínio estáveis (Figura 3). Em condições avançadas de intemperismo, a gibbsita é o mineral que mais controla a solubilidade de alumínio em solos. Altas concentrações de Si indicam a supersaturação de Si(OH)_4 ou a parcial polimerização do ácido silícico (MARSCHNER, 1995b), o que por vez indica a formação de partículas coloidais de sílica (Figura 3).

Figura 3 - H_4SiO_4 solúvel em função do pH e da presença de óxido de alumínio (Gibbsita) e Caulinita, relação Concentração/Atividade de $\text{H}_4\text{SiO}_4 = 1$. Figura feita com auxílio do programa computacional Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013)

O íon trivalente de alumínio (Al^{3+}) ocorre como componente de uma variedade de aluminossilicatos cristalizados, juntamente com hidróxidos de alumínio (baierita, gibbsita e norstrandita), oxi-hidróxidos (boehmita, diáspora) e outros minerais não-silicatados (DRISCOLL; POSTEK, 1996). Nessa forma, o alumínio é usualmente não reativo para as reações químicas e biológicas. No entanto, minerais cristalinos são sujeitos à decomposição por processos químicos e físicos de intemperização. Consequentemente, tais minerais, tendo sua maior solubilidade (ILDEFONSE et al., 1994), inicialmente controlam a disponibilidade de alumínio nos solos. Durante os processos de intemperismo, uma grande quantidade de alumínio previamente imóvel pode ser liberada no solo pelos materiais de origem e consequentemente tornar-se mais disponível para os processos bioquímicos. Em solos ácidos, Al^{3+} irá ocupar uma alta proporção nos sítios de cátions trocáveis nas superfícies coloidais negativamente carregadas dos solos.

Processos pedogenéticos vagarosamente removem os minerais mais solúveis. Então aqueles mais estáveis, que suportam as mais baixas atividades de alumínio, podem ser controlados tanto por minerais dissolvidos quanto precipitados, dependendo das velocidades

relativas de reação. Vários óxidos e hidróxidos de alumínio mantêm a atividade do Al^{3+} . O produto mais solúvel é o $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo. A presença de Al^{3+} proveniente da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é fortemente dependente de pH, e o Al é liberado dos minerais aluminossilicatados na solução do solo devido a acidez gerada pelos processos de intemperismo (SPOSITO, 1996).

Existe uma relação entre os teores de alumínio e da sílica de quando a atividade de H_4SiO_4 é alta, e a atividade de Al^{3+} decresce com a formação de aluminossilicatos (Figura 4). Portanto, minerais aluminossilicatados controlam a solubilidade de alumínio (RAI; LINDSAY, 1975), sendo que tais minerais se tornam menos solúveis se o pH aumentar (SPOSITO, 1996). Então, o processo de solubilidade de Al é favorecido em solos onde os valores de pH estão na faixa de 6,0 a 6,5 (ADAMS, 1999). Em ambientes que contêm quantidades insignificantes de ligantes orgânicos e/ou $\text{Si}(\text{OH})_4$, o alumínio pode ser precipitado como mineral, na forma de óxido e/ou hidróxido (LINDSAY; WALTHALL 1996a).

Figura 4 - Atividade das espécies de silício e alumínio em função do pH. Figura feita com auxílio do programa computacional Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013)

Alofanos e imogolitos são importantes minerais aluminossilicatados de transição. Eles são comuns como produtos residuais do intemperismo em solos desenvolvidos nas rochas vulcânicas, os quais se encontram nas áreas mais produtivas de solos tropicais (WADA; WADA, 1977; PARFITT; HENMI, 1980). Esses minerais metaestáveis são altamente reativos e pobremente cristalizados, sem um modelo ou estrutura definida. Tais fases amorfas afetam atributos físicos, químicos e biológicos dos solos (SU et al., 1992; KARUBE et al., 1992; HARSH et al., 1992).

Muitos minerais também são formados a partir de silicatos em combinação com outros elementos, como ferro, alumínio e cálcio (PERRY; KEELING-TUCKER, 1998). As formas insolúveis de Al foram, em sua maioria, presenciadas em solos (PERRY; KEELING-TUCKER, 1998). Browne e Driscoll (1992) mostraram que em águas naturais 95% do total de alumínio mononuclear inorgânico foi complexado com o silício, o que indica que, dependendo do valor de pH, os complexos de silício-alumínio podem ser encontrados na solução do solo, sendo que essas espécies provavelmente formam partículas coloidais (Figura 4).

Já com relação às espécies solúveis de aluminossilicatos, as quais não são diretamente envolvidas com a cristalização de aluminossilicatos sólidos (como os zeólitos) de soluções aquosas, servem como uma reserva pequena e ativa de espécies acíclicas, responsáveis pelo crescimento de cristais (SWADDLE, 2001). Outros pesquisadores indicaram o potencial para a formação de complexos solúveis de hidróxido-(Al-Si) (KINRADE; SWADDLE, 1989) e complexos de Si-Al podem ser de significância em modelos ambientais (ADAMS, 1999).

A formação da maioria dos óxidos de Al nos ambientes pedogenéticos é influenciada pelos ácidos orgânicos (HUANG et al., 2002) e pelo pH (Figura 1). A força de retenção entre um metal e um ânion por óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de alumínio desempenham um papel importante no controle da mobilidade desses ânions no solo (HUANG et al., 2002; PARFITT, 1978). Além disso, espécies orgânicas de ocorrência natural e que contenham grupos ácidos funcionais também controlam a solubilidade e a especiação de Al no solo, devendo essa habilidade estar relacionada às fortes ligações ao alumínio em solução (DRISCOLL et al., 1985; LUNDSTROM, 1993; ADAMS, 1999). O resultado é que o Al^{3+} sofre hidrólise ou forma fortes complexos com ácidos orgânicos de ocorrência natural, normalmente presente em solos (KUAN et al., 2005). A fase orgânica controla a concentração de alumínio na solução do solo (BLOOM et al., 1978; WALKER et al., 1990; MULDER; STEIN, 1994; POWELL; HAWKE, 1995).

De forma resumida, os processos de intemperismo dos minerais que contêm alumínio ainda estão relacionados aos ácidos orgânicos. A formação de complexos estáveis e solúveis de ácidos orgânico-alumínio facilita o intemperismo químico na superfície dos minerais. Grande parte do Al adsorvido é fortemente ligada às superfícies dos minerais silicatados, ou por complexos húmicos insolúveis, e possuem cinética de troca lenta. A habilidade de complexos orgânicos em manter o Al^{3+} em solução também contribui para o transporte de Al^{3+} até os horizontes subsuperficiais ao longo do perfil do solo (ADAMS, 1999).

Partindo-se do princípio de que um mineral é definido como uma estrutura sólida, de composição química definida e com um arranjo ordenado de seus átomos, é possível que este sofra a incidência de Raios-X em sua estrutura interior e que, posteriormente, identifique-se o tipo de mineral presente através da difratometria de Raios-X (difratômetro de RX ou DRX). A unidade estrutural de um mineral é que o define e compreende-se do somatório de sua(s) camada(s) inter-estrutural(is) (formada por lâminas tetraédricas e octaédricas) em conjunto com seu espaço entre camadas, o qual é dado pela distância d (Figura 5). Essa unidade pode variar de acordo com os íons ou moléculas de água presentes no meio e que possam estar ocupando o espaço entre as camadas. Tal fator também pode ser simulado em preparos de amostras para DRX, para que não haja confusão, tendo em vista que minerais diferentes poderão demonstrar o mesmo valor d , dependendo das condições do meio. Além disso, a unidade estrutural (definida por d) é de ordem nanométrica (nm), ou seja, mesma ordem de grandeza presente nos comprimentos de onda de RX, o que permite então a utilização de DRX para compreensão e interpretação das análises cristalográficas. O valor d , dado em *Angstrom* (Å), é definido pela distância entre dois planos de átomos, os quais representam os índices de Müller. Nas amostras orientadas busca-se a orientação dos planos no modo “001”, na finalidade de se favorecer a difratometria incidente sobre minerais silicatados presentes na fração argila (Figura 5).

Figura 5 – Representação esquemática da *Lei de Bragg*: $n\lambda = 2d\sin\theta$. Diferença de caminho dos dois raios: $AB + BC = 2AB = 2d \sin\theta$. Condição para interferência construtiva: $2d \sin\theta = n\lambda$, em que n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda do raio-x

A lei de Bragg é de extrema importância para se entender o funcionamento do DRX e sua relação com a identificação dos minerais presentes. Sabe-se que o detector presente no difratômetro é responsável pela detecção dos picos mais intensos, onde tal intensidade é atingida pelo somatório de ondas difratadas, que destaca uma interferência construtiva, a qual somente existe quando as ondas caminham em fase. Apenas se aplica a Lei de Bragg quando a distância $AB + BC$ representar um múltiplo exato do comprimento de onda do RX incidente. Somente assim tem-se a ocorrência de interferência construtiva (Figura 5), do contrário as interferências são de caráter destrutivo, não permitindo o seu somatório e, portanto, não havendo detecção na atividade de DRX.

2.4 Componentes orgânicos no solo

A dinâmica de mineralização dos nutrientes no solo depende de diversos fatores, dentre os quais se destacam a velocidade de decomposição das plantas de cobertura, a qual sofre interação dos fatores climáticos (precipitação pluvial e temperatura), a fertilidade do solo e sua atividade biológica, a composição química da espécie, relação C/N (principalmente), o estágio fenológico da planta e a quantidade de resíduo vegetal produzido (PRIMAVESI et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002; TORRES et al., 2005; PADOVANI et al., 2006). Portanto, o conhecimento da dinâmica de mineralização e decomposição dos nutrientes depende da composição química dos resíduos vegetais (SILGRAM; SHEPHERD, 1999).

Entre as plantas de cobertura que produzem boa quantidade e qualidade de resíduos vegetais, destacam-se o milheto, a braquiária e o guandu-anão (SILVA et al., 2002; CORRÊA et al., 2008d), as quais ainda possuem um maior potencial em acumular Si e lignina na parte aérea. Tal fato possibilita várias mudanças nas propriedades químicas e físicas do solo, sobretudo quanto à disponibilidade de nutrientes e agregação para cultivo (PAVINATO; ROSOLEM, 2008). O teor de Si no tecido vegetal é resultado tanto da fisiologia das espécies quanto do ambiente onde as plantas se desenvolvem (CHAGAS, 2004). Fernandez et al. (2009) verificou que o Si se acumulou nos resíduos culturais de gramíneas durante o processo de decomposição: à medida que os resíduos culturais passavam pelo processo de mineralização, os elementos mais solúveis iam sendo exsudados para o exterior da planta, sobrando então os de menor solubilidade – no caso, os compostos de Si.

Outro aspecto muito importante a ser considerado é o papel dos resíduos orgânicos na movimentação de cátions ao longo do perfil do solo, principalmente no SSD onde se acumulam em grandes quantidades. Em geral, ocorre formação de complexos hidrossolúveis de Ca, resultantes de um estado avançado de decomposição do material orgânico

(FRANCHINI et al., 1999; MIYAZAWA et al., 1996). Nessa complexação há alteração do cátion, o que facilita sua descida ao longo do perfil. Nas camadas subsuperficiais, o Ca e o Mg dos complexos são deslocados pelo Al trocável, devido à maior estabilidade do complexo Al-orgânico em relação ao Ca ou Mg-orgânico, diminuindo a acidez trocável (ZAMBROSI, 2004).

Walker et al. (1990) avaliaram a influência da MO na solubilidade de Al nos horizontes superficiais do solo e observaram que o equilíbrio de solubilidade de Al era dependente do pH da solução e do grau para o qual a matéria orgânica era saturada com alumínio (Figura 1). A concentração de Al dissolvido em solos com $\text{pH} < 5,0$ é dependente do teor de Al e sua complexação por compostos liberados pela matéria orgânica (Cronan et al., 1986). Existe forte evidência, para baixos valores de pH, de que a concentração dos monômeros de alumínio na solução do solo é controlada pela MOS (matéria orgânica do solo), mais ainda que os minerais e os compostos inorgânicos (MULDER; STEIN, 1994; SHOJI; FUJIWARA, 1984; ANGHINONI; SALET, 1998; SALET et al., 1999) (Figura 1). O consenso geral para o controle da solubilidade em solos ácidos é de que a fase orgânica é extremamente envolvida (CRONAN et al., 1986; WALKER et al., 1990; MULDER; STEIN, 1994; POWELL; HAWKE, 1995).

Embora os solos e sedimentos possam controlar as concentrações de alumínio solúvel, é mais provável que o Al em solução seja derivado ou de fontes mais lábeis, como os sítios de troca nos solos; ou da dissolução de $\text{Al}(\text{OH})_3$ das fases minerais (gibbsita); ou até mesmo da decomposição/mineralização das espécies de Al-orgânico (DRISCOLL; POSTEK, 1996). Finalmente, a distribuição relativa de espécies complexadas e hidrolisadas de Al é um fator determinante para a mobilidade de Al na solução do solo e para toxidez nos ecossistemas naturais (BUFFLE et al., 1985; HUANG, 1988, 1991; BERTSCH; PARKER, 1996; CHEN et al., 2001).

De forma geral, quando as condições são muito ácidas ($\text{pH} < 5$), os mecanismos responsáveis pela solubilidade de Al são a complexação de alumínio com ligantes orgânicos e a coordenação superficial de ácidos orgânicos, ou hidrólise de ácidos catalisados (STUMM; FURRER, 1987). Em pH 7 (meio neutro), a mobilidade de Al e a solubilidade do silicato (H_3SiO_4^-) são mínimas, e os complexos orgânicos são relativamente instáveis (DRISCOLL et al., 1985; MARTELL, MOTEKTAITIS, 1989) (Figura 1). Sendo assim, a complexação de alumínio não parece influenciar grandemente a dissolução de silício em valores de pH próximos a 7. Complexos de silício com ácidos orgânicos têm aumentado a solubilidade de quartzo e sua taxa de dissolução em meio neutro (pH próximo de 7). Bennett et al. (1991)

sugeriram que a interação depende da concentração do ácido orgânico e suas espécies, e esta pareceu ser mais forte com ácidos orgânicos encontrados principalmente em ambientes anóxicos, microbiologicamente ativos.

Ânions orgânicos, no SSD, apresentam papel fundamental na química do Al (SALET, 1998), sendo os principais responsáveis pela redução da atividade do Al na solução do solo. O COD, juntamente com F^- , apresentam relevante papel na complexação do Al em águas naturais (SHAMSHUDDIN et al., 2004). Alleoni et al. (2010) observaram que a proporção Al-COD na solução do solo sob SSD era de aproximadamente 85%, e esta distribuição foi pouco afetada pela calagem superficial (ZAMBROSI et al., 2008).

Os ligantes orgânicos apresentam distintas estabilidades de ligação com alumínio, o que são devidas às diferenças estruturais e de grupos funcionais (SALET, 1998) existentes entre os ácidos orgânicos. No entanto, Salet et al. (1999) determinou apenas o teor total de COD, o qual não diferencia os ligantes de baixa ou alta massa molecular. Salet (1998) afirma que os ligantes orgânicos de alta massa molar (ácido fúlvico) são os principais componentes orgânicos responsáveis pela redução da toxidez do Al no SSD. Resultados semelhantes foram encontrados por Alleoni et al. (2010), com aproximadamente 80% do Al complexado com ácidos orgânicos de alta massa molar. Em Espodossolos sob floresta, Hees e Lundström (2000) observaram que cerca de 80% do Al na solução do solo estavam complexados com ânions orgânicos e que somente 5 a 29% estavam ligados a ânions de baixa massa molar. Portanto, assim como Zambrosi (2004), acredita-se que a maior parte do Al-COD também esteja representada pela fração do Al ligado a ânions de elevada massa molar.

2.5 Calcário

A acidez é generalizada em solos agrícolas brasileiros, sendo um dos principais fatores limitantes à produção agrícola. A acidificação do solo é um processo natural, resultado da lixiviação de cátions básicos e solúveis (Ca, Mg, K), seguida pela sua substituição por cátions ácidos (H^+ e Al^{3+}) no complexo de troca catiônica. O processo é acelerado pela adição de certos fertilizantes nitrogenados (ZIGLIO et al., 1999).

O controle da acidez do solo é uma das principais práticas de manejo em Latossolos sob SSD (MACHADO; SILVA, 2001). A calagem é amplamente utilizada para neutralizar a acidez do solo na camada arável. A eficiência da aplicação superficial de calcário no SSD, particularmente na correção da acidez do subsolo, é controvertida, com resultados demonstrando nenhum movimento além do seu local de aplicação até movimentação e correção do subsolo (CAIRES et al., 2000, 2003, 2004, 2005, 2006a). No geral, não reduz a

acidez em subsolo, que depende da lixiviação de sais através do perfil do solo (RAIJ; CARVALHO 1997; ALLEONI et al., 2005). Os valores de pH alteram-se pouco em profundidade, devido à baixa solubilidade dos corretivos agrícolas de acidez e à alta reatividade de seus ânions com os ácidos presentes na camada superficial do solo em que o calcário é aplicado (ERNANI et al., 2001). Em relação ao manejo da fertilidade do solo, tem havido um aumento nos estudos sobre a calagem no SSD, focando nas formas e meios de aplicação e correção da acidez do solo (ALLEONI et al., 2003, 2005; AMARAL; ANGHINONI, 2001; CAIRES et al., 1998, 1999, 2000, 2003, 2004, 2005, 2006a, 2006b; KAMINSKI et al., 2005; CORRÊA et al., 2007, 2008b, 2008c, 2009). A incorporação de calcário em camadas mais profundas poderia resolver esse problema, mas não é amplamente empregado em solos sob SSD (CAIRES et al., 1998).

Caires et al. (2000) testaram doses de calcário em um Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura média e observaram ação da calagem nos aumentos de pH, Ca+Mg trocáveis e V% e na redução da acidez potencial (H+Al) 12 meses após a calagem ocorreram até os 0,1 m de profundidade. A movimentação do corretivo pode chegar até profundidades maiores, de uma forma lenta e gradual até 0,4 m, em 32 meses após a aplicação, e 0,6-0,8 m aos 40 meses após a aplicação (OLIVEIRA; PAVAN, 1996).

A baixa resposta das culturas à calagem no SSD, pode estar relacionada com o menor efeito tóxico do alumínio, decorrente da formação de complexos orgânicos solúveis dos restos vegetais (MYAZAWA et al., 1996), e/ou pelo fato de os teores de Ca, Mg e K apresentarem disponibilidade suficiente no perfil do solo para manter uma relação adequada como o Al (CAIRES et al., 1998; RAMOS et al., 2006).

2.6 Silicato

O silicato de Ca, na forma de escória de siderurgia, vem sendo utilizado como corretivo de acidez e como fonte de Ca e Mg às plantas, principalmente em condições de solos ácidos, o que torna sua aplicação de primordial importância para que haja maior produção de biomassa (KORNDÖRFER et al., 2002; CORRÊA et al., 2007, 2008a, 2008b, 2008c, 2009). Além disso, existe a presença do Si nesse corretivo de acidez, o que permite a ele depositar esse elemento no solo e permitir sua posterior absorção pelas plantas e deposição na parede celular da epiderme de suas folhas, colmos e casca dos grãos. Tal efeito protagoniza a formação de uma dupla camada de sílica-cutícula e sílica-celulose (RAVEN, 2003), reduz a perda de água por transpiração (BARBOSA FILHO et al., 2001), aumenta a tolerância à pragas (GOUSSAIN et al., 2002) e doenças (BERNI; PRABHU, 2003) e proporciona

resistência ao acamamento, tornando as plantas mais eretas. Isso também resulta na melhoria da eficiência fotossintética, em razão da melhor abertura do ângulo foliar, permitindo maior captação da energia luminosa (GAO et al., 2004). Desse modo, a disponibilidade do Si pelo silicato de Ca pode aumentar a formação de polifenóis, os quais tornariam possível a maior persistência dos resíduos culturais em superfície (FERNANDEZ et al., 2009).

Os silicatos são sete vezes mais solúveis que o calcário, o que facilita seu potencial de correção da acidez do solo em profundidade (ALCARDE; RODELLA, 2003). Ramos et al. (2006) detectaram a presença de Si até os 55 cm de profundidade de um Neossolo Quartzarênico Órtico típico, independentemente da fonte de Si aplicada (silicato de cálcio e/ou silicato de cálcio e de magnésio). Além de servirem como corretivos de acidez do solo, os silicatos liberam SiO_3^{2-} na solução do solo (NOLLA, 2004; ALCARDE; RODELLA, 2003), que serve como fonte de Si (PUPATTO et al., 2004). Uma das características ideais para uma boa fonte de Si (para fins agrícolas) é a alta concentração de Si solúvel no corretivo.

As escórias siderúrgicas, tratadas para fins de comercialização como silicatos de Ca e/ou Mg (equação 1), são as fontes mais abundantes e baratas de silicatos, além de serem fonte de Si para as plantas, já que apresentam o Si na forma mais solúvel. Segundo Korndörfer et al. (2002), tal solubilidade é bastante variável nos diferentes tipos de escórias de aciaria (produção do aço).

O silicato de cálcio, inicialmente dissociado na forma de SiO_3^{2-} , combina com os íons H^+ presentes na solução do solo e forma o H_2SiO_3 (ácido meta silícico) que, em contato com a água, origina o H_4SiO_4 (ácido monossilícico), forma disponível às plantas (JONES; HANDRECK, 1967) (equações 2, 3, 4 e 5).

A aplicação de silicatos no solo promove aumento do pH e da saturação por bases (V%), bem como reduz os teores de Al^{3+} e a saturação por Al. Korndörfer et al. (2002)

verificaram que o aumento de pH do solo correlacionou-se positivamente com o aumento das doses de silicato(s) de Ca+Mg aplicado(s).

Culturas importantes no contexto nacional, como soja, milho, trigo, algodão, arroz, cana-de-açúcar, frutíferas, hortaliças e outras podem se beneficiar com a fertilização silicatada à base de silicatos de cálcio e de magnésio que, como já mencionado, além de fornecerem silício ao solo, ainda corrigem o pH. Já a utilização de calcário como corretivo de acidez do solo, bem como a realização de adubação convencional, não promove o aumento dos teores de Si no solo (LIMA FILHO, 2013). No entanto, Camargo et al. (2005) observaram que, ao se elevarem os valores de pH de solos arenosos devido à adição de calcário, também aumentaram os teores de Si extraídos com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e com água, não sendo o mesmo observado em solos de textura argilosa, ou seja, o silício no solo, extraível ou solúvel, é influenciado pelos valores de pH (Figura 6).

Figura 6 - Solubilidade das espécies de silício em função do pH. Figura feita com auxílio do programa computacional Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013)

Sandim (2012) observaram que baixos teores de Si foram encontrados em solos que não receberam adubação silicatada, o que está relacionado à não correção do pH, bem como à não disponibilização direta de Si. Tal fato torna-se ainda mais importante quando se considera que o manejo químico dos solos é responsável pela alteração dos valores de pH do solo, o que influencia as concentrações de sílica.

A aplicação de silicato no solo possibilita a reação entre o ácido silícico com difenóis, ácido cafeico e ésteres, precursores da lignina na planta, resultando complexos de Si de alta estabilidade e baixa solubilidade, denominados compostos polifenólicos (INANAGA; OKASAKA, 1995; MARSCHNER, 1995a; FERNANDEZ et al., 2009), o que deixa as

paredes celulares mais resistentes à sua eventual degradação pelos microrganismos. Isso irá permitir maior persistência dos resíduos culturais na superfície do solo, possibilitando assim a liberação de nutrientes de forma mais lenta e gradativa. Nesse sentido, são necessárias práticas agrícolas que conduzam à maior persistência dos resíduos vegetais na superfície do solo, principalmente nas condições do Cerrado brasileiro.

2.7 Sistema Semeadura Direta

O SSD ocupa 20 milhões de hectares com culturas de grãos no Brasil. No entanto, a deficiência de cálcio e a toxidez de alumínio pode limitar a produtividade das culturas em muitos solos (ZAMBROSI et al., 2007c). A calagem e a aplicação de silicato de cálcio e magnésio, em conjunto com a adoção do SSD, são opções para melhorar as condições de manejo do solo (ZAMBROSI et al., 2007a). O SSD é uma eficiente prática de conservação do solo (RHEINHEIMER et al., 2000b). O melhor controle da erosão, quando comparado ao sistema convencional, leva a menores perdas de carbono orgânico e nutrientes, principalmente cálcio e magnésio (BERTOL et al., 2005).

No SSD ocorrem alterações nas condições químicas, físicas e biológicas do solo, as quais influenciam a dinâmica do sistema e promovem uma resposta diferenciada à calagem superficial (CIOTTA et al., 2004). O efeito negativo da acidez do solo e da toxidez por Al na produção agrícola não têm sido observado na maior parte dos solos sob SSD (CAMBRI, 2004).

O SSD é marcado por certas mudanças em relação ao sistema convencional, como a rápida redução do pH nas camadas superficiais, principalmente através da intensa aplicação de fertilizantes nitrogenados e maior acúmulo de matéria orgânica (MO) no solo (ZAMBROSI, 2004). No SSD também é muito comum a ausência ou baixa resposta das culturas à aplicação de calcário e/ou outros corretivos. Muitas explicações são dadas para essa ocorrência, como a menor atividade do Al na solução do solo, devido à complexação do Al com compostos orgânicos liberados pela MO, relação adequada de cátions básicos e elementos tóxicos, entre outras. Contudo, esses mecanismos ainda não são muito bem esclarecidos e um melhor entendimento pode ser obtido com o estudo da solução da solução do solo (CAIRES et al., 1998; ZAMBROSI et al., 2008).

Sendo assim, o SSD destaca-se como um eficiente sistema de manejo que significativamente altera a qualidade de solos brasileiros tropicais e subtropicais (MIELNICZUK et al., 2003) em diversos aspectos, como por exemplo otimizar a atividade da MO do solo e, portanto, a disponibilidade de silício. Mesmo nos Latossolos, existe certo

acúmulo de sílica em superfície, o que é provavelmente devido ao ciclo do silício através da planta e seu futuro retorno ao solo (KORNDÖRFER, 1999). A união do SSD com a aplicação de silicato pode aumentar a resposta da acumulação de silício pelas plantas, como é o caso das gramíneas (PEREIRA et al., 2007). Além do mais, a absorção de silício pelas monocotiledôneas é significativamente proporcional à concentração de H_4SiO_4 , na solução do solo, forma de silício absorvida pelas plantas.

Pesquisadores que conduziram estudos em longo prazo sob SSD indicam efeitos positivos na redução da atividade de íons tóxicos (Al^{3+}) nas plantas (CIOTTA et al., 2002) e aumento na disponibilidade de nutrientes (DUXBURY et al., 1989; MIGGIOLARO, 2009). Em áreas sob SSD, a presença de altas concentrações de ligantes orgânicos na solução do solo, devido ao incremento da matéria orgânica, podem reduzir a toxidez por alumínio (HUE et al., 1986) e ajudar na mobilização de cátions (TACK; VERLOO, 1995). Quando comparado ao total de material orgânico do solo, a fração mais prontamente disponível, como o carbono orgânico dissolvido (COD), é mais sensível às mudanças causadas pelo manejo do solo em curtos e médios prazos. Por isso, é indicativo da qualidade do solo ou das condições naturais de mudança (SILVEIRA, 2005), além de representar a fração ativa relacionada à complexação de íons na solução do solo. Todavia, muito pouco se sabe sobre a influência do SSD na mineralogia dos solos (SILVA NETO et al., 2008). Na camada superficial de solos sob SSD, as novas condições pedoambientais atribuídas incluem o incremento da matéria orgânica (MO), umidade e tempo de água residual e reduz a temperatura do solo (SALTON; MIELNICZUK, 1995; COSTA et al., 2003). Essas mudanças tendem a estabelecer um novo balanço na dinâmica da superfície do solo, pela possibilidade de mudanças graduais na estrutura mineralógica (KARATHANASIS; WELLS, 1989).

2.8 Solução do solo

As principais reações químicas ocorrem na solução do solo. Assim, o conhecimento de sua composição é muito importante, tanto para estudos de manejo ambiental quanto para os estudos de fertilidade do solo e nutrição de plantas (ZAMBROSI et al., 2008). A interface solo-solução é extremamente dinâmica, onde os elementos dissolvidos são afetados por reações como equilíbrio ácido-base, complexação iônica, precipitação e dissolução de sólidos, oxidação, redução e trocas iônicas (CHAVES et al., 1991; FONTES; ALLEONI, 2006). A concentração da maioria dos cátions dissolvidos em solução é relacionada ao equilíbrio com suas formas livres e trocáveis (NEMETH et al., 1970). A solução do solo apresenta baixa concentração de nutrientes na região tropical úmida devido à intensa intemperização dos

minerais do solo (STARK; JORDAN, 1978), e a calagem e/ou a silicatagem afeta(m) a dinâmica dos íons dissolvidos (AMARAL et al., 1998; ZAMBROSI et al., 2007a). Graças ao rápido equilíbrio entre as fases (sólida e líquida) do solo, os efeitos da calagem manifestam-se rapidamente sobre a dinâmica de íons em solução (AMARAL et al., 1998), sendo o mesmo válido para a silicatagem.

Os efeitos dos produtos corretivos de acidez na composição da solução do solo não são bem conhecidos em áreas sob SSD, devido às dificuldades de amostragem e à variação da concentração dos elementos ao longo do tempo (ZAMBROSI et al., 2007a). Diversos procedimentos laboratoriais têm sido desenvolvidos na finalidade de simular a solução do solo, como é o caso dos extratos de água, proposto por Wolt (1994).

O conteúdo total de silício dos solos tem pouca correlação com a concentração de Si solúvel, a qual é bastante dinâmica (SANDIM, 2012). Isso acontece porque a determinação da concentração total de um elemento em solução, por si só, não é suficiente para avaliar sua disponibilidade às plantas, pois não leva em consideração o potencial de absorção desse elemento. No caso do Si, por exemplo, somente algumas formas são absorvidas pelas plantas.

Devido às dificuldades de obtenção da solução do solo, diversas relações entre solução e extrato de solo têm sido utilizadas, como o que já está sendo possível através da observação de boa relação entre força iônica (I) da solução e condutividade elétrica (CE) do extrato de solo, permitindo a predição de quantidades relativas de cátions na solução (GILLMAN; BELL, 1977), bem como outros elementos. Assim, a escolha do método de extração da solução do solo a ser utilizado merece considerável importância, devido principalmente, às possíveis diferenças causadas pelos métodos na composição da solução (DAHLGREN, 1993).

Apesar das grandes dificuldades de trabalho com solução do solo, dentre os quais se compreendem a variabilidade de métodos de obtenção e a dependência das condições edafoclimáticas, o estudo detalhado da especiação iônica da solução contribui para elucidação de dúvidas com relação à química do solo, principalmente para os sistemas de cultivo, como o SSD, no qual profundas alterações ocorrem no sistema (ZAMBROSI, 2004).

A composição e a I da solução do solo estão presentes na maioria dos aspectos da química do solo, sendo a composição, boa indicadora da biodisponibilidade dos nutrientes (ZAMBROSI, 2004). Geralmente, a I da solução do solo aumenta durante o período de armazenamento ou incubação do solo. Entre os cátions, os maiores aumentos nas concentrações são normalmente observados para Ca e Mg (CURTIN; SMILLIE, 1983).

As interações que ocorrem entre os íons e moléculas em solução fazem com que ocorra diminuição do potencial químico do íon no seu estado padrão. Esse desvio do potencial

químico é denominado atividade. Esta é uma quantidade adimensional; por isso, e convencionalmente, a atividade de qualquer íon no estado padrão é igual a 1. Portanto, quanto maior o número e mais intensa a interação dos íons em solução, menor será sua atividade.

A atividade de um determinado íon (a_i) é obtida pelo produto da concentração deste íon (c_i) pelo coeficiente de atividade (γ_i): $a_i = c_i * \gamma_i$. O coeficiente de atividade pode ser estimado por meio de equações como a de *Davies* (Eq. 6), sendo esta para forças iônicas de até 0,5 mol L⁻¹:

$$\log \gamma = -Az_e^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right) \quad \text{Eq. 6}$$

A= 0,509, água a 25° C; z = valência do íon; μ = força iônica da solução (LINDSAY, 1979).

2.9 Especiação iônica da solução do solo

A especiação iônica das amostras de solo é importante para obtenção das formas dos elementos, ainda mais quando se sabe que a maioria das reações químicas ocorre na fase líquida do solo e estão diretamente relacionadas à nutrição das culturas (ZAMBROSI et al., 2007a). A distribuição de um elemento químico em suas possíveis formas pode ser descrita com a utilização de constantes de equilíbrio (LINDSAY, 1979). No sistema solo, a maioria dos íons pode estar presente na forma livre e/ou interagir com outros íons ou moléculas, formando pares iônicos (ZAMBROSI, 2004).

Há grande número de interações entre nutrientes, elementos fitotóxicos e ânions inorgânicos e orgânicos na solução do solo. Estes últimos assumem papel de maior importância em sistemas que favorecem o acúmulo de MO no solo, como solos florestais e solos sob SSD. Essas interações afetam a disponibilidade e a mobilidade, principalmente dos elementos catiônicos na solução do solo (ZAMBROSI, 2004), como o Ca, Mg e o Al.

A verificação da biodisponibilidade dos elementos no ambiente é complementada com a especiação da solução do solo (CANCÈS et al., 2003). Informações sobre os efeitos de corretivos nos atributos químicos do solo devem ser baseadas em experimentos de longo prazo na finalidade de se obter efeitos residuais da correção (CAIRES et al., 2005, 2006b). Contudo, são escassos os estudos que também focam na solução do solo sob SSD, especialmente por meio da especiação química. Em estudo com amostras de um Latossolo, coletadas em áreas com diferentes condições de acidez, Nolla e Anghinoni (2006) ressaltaram a importância da especiação química e a avaliação do alumínio potencialmente fitotóxico em solos cultivados sob SSD.

Um estudo detalhado da solução do solo através da especiação química contribui para um melhor entendimento da mobilidade e disponibilidade de nutrientes e/ou da fitotoxicidade de metais (KRISHNAMURTI AND; NAIDU, 2002), mesmo com a variabilidade dos métodos de obtenção e da dependência das condições edafoclimáticas (WOLT, 1994). Ainda não é bem estudado o efeito da calagem na composição de um solo sob SSD (ZAMBROSI et al., 2008), ou de qualquer outro corretivo de acidez, como o silicato.

A dinâmica dos íons no solo tem sido estudada com base na determinação de cátions e ânions inorgânicos em solução (NOLLA; ANGHINONI, 2006), bem como de carbono orgânico dissolvido (COD). Já a especiação iônica da solução do solo é realizada com auxílio de programas computacionais, tais como o Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013), no qual se utilizam concentrações de cátions, ânions inorgânicos e carbono orgânico dissolvido (COD); a força iônica e os valores de pH da solução. Trata-se de um modelo computacional capaz de calcular o equilíbrio dos elementos químicos obtidos com a especiação iônica, estando estes dissolvidos, adsorvidos, no estado sólido, ou até mesmo na forma de gases, em um ambiente definido (ALLISON et al., 1991).

O conhecimento da especiação de Al é de importância na química do solo, como o produto de cálculos da atividade do íon, os quais requerem concentrações estimadas dos íons monoméricos inorgânicos de Al^{3+} . Possíveis espécies de Al na solução do solo incluem complexos aquo/hidróxi-Al, outros complexos Al-íons inorgânicos, e os complexos Al-ânions orgânicos (HIRADATE, 2011). Um grande número de espécies poliméricas de alumínio solúvel ($\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$) têm sido encontradas em soluções com valores de pH compreendidos entre 5,0 e 7,0 (HIRADATE, 2011). A maioria dos ligantes inorgânicos que complexam o alumínio são F^- , H_2O , OH^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} (NORDSTROM; MAY, 1996).

As formas químicas de alumínio possuem variadas biodisponibilidade, reatividade e toxidez. Os íons monoméricos de aluminato são menos fitotóxicos que o Al^{3+} (PARKER et al., 1989; SHANN; BERTSCH, 1993), mas são mais fitotóxicos que os complexos de Al-ácidos orgânicos, como Al-citrato e Al-oxalato (BARTLETT; RIEGO, 1972; HUE et al., 1986; MA et al., 1998). Portanto, a especiação química do Al fitotóxico em solos é importante para o entendimento dos mecanismos de inibição do crescimento das plantas em solos ácidos (HIRADATE, 2011).

2.10 Especiação de alumínio por espectroscopia de RMN (^{27}Al NMR)

A ^{27}Al NMR é um método sensível e não destrutivo (HIRADATE, 2011). Isso porque as medidas de RMN são conduzidas somente pela introdução de uma amostra em um meio

magnético, livre de qualquer tratamento químico. A receptividade de ^{27}Al NMR ainda é alta devido a existência de ~100% da abundância natural do isótopo ^{27}Al . A técnica é aplicada para a determinação dos números de coordenações de alumínio nos minerais e alguns compostos amorfos. Muitos complexos de alumínio com ácidos orgânicos de estrutura octaédrica mostram picos ampliados de ^{27}Al -NMR.

A técnica de ^{27}Al NMR oferece um excelente potencial para a especiação química de alumínio em estado líquido (ADAMS, 1999; HIRADATE, 2011). Além disso, a análise de ^{27}Al -NMR é um método conveniente para a determinação seletiva de espécies relevantes de Al em amostras com teores moderados a elevados de Al no solo (MATTHIAS, 2003; HIRADATE et al., 1998).

Hiradate et al. (1998) avaliou a especiação química de alumínio em extratos de KCl provenientes de solos ácidos e verificou que o “ Al_{13} ” ($\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) não foi detectado em todas as amostras, e sugeriu que o “ Al_{13} ” não é formado nesses solos ou é fortemente inibido pelas reações de adsorção e precipitação. Adicionalmente, complexos de alumínio orgânico (Al_{ORG}) foram diretamente detectados por espectroscopia de ^{27}Al -NMR, em extratos de KCl, partindo-se de horizontes superiores.

No presente estudo, foi avaliada a especiação química de Al, Ca, Mg e Si na solução do solo (extrato de água 1:1), bem como a especiação e quantificação de Al por RMN, dois anos (24 meses) após a reaplicação superficial de calcário e silicato de Ca e Mg em área sob SSD, Botucatu, São Paulo, Brasil.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição da área e caracterização do solo

A área experimental vem sendo cultivada no sistema semeadura direta (SSD) desde o ano agrícola 2002/2003 e o presente experimento vem sendo conduzido desde 2006 na Fazenda Experimental Lageado, pertencente à Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, localizada no município de Botucatu (SP) (48° 23' W; 22° 51' S, com altitude de 765 m). O solo é classificado como Latossolo Vermelho distroférico típico argiloso (LVd) profundo e ácido (EMBRAPA, 2006), cujos resultados químicos e físicos, antes da instalação do experimento, foram obtidos com uso da metodologia proposta por Raij et al. (2001) e EMBRAPA (1997), respectivamente (Tabelas 1 e 2). De acordo com a classificação de *Köppen*, o clima predominante na região é do tipo Cwa, o que caracteriza clima tropical de altitude, com inverno seco e verão quente e chuvoso (LOMBARDI NETO; DRUGOWICH, 1994).

Tabela 1 - Atributos químicos de um Latossolo Vermelho distroférico antes da instalação do experimento (2002)

Prof cm	pH CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	MO g dm ⁻³	P _{resina}mg dm ⁻³	Si	Ca	Mg	Kmmol _c dm ⁻³	Al	H+Al	V %
0-5	4,7	23	8,7	7,5	21	9	2,1	4	50,3	27
5-10	4,4	19	7,9	6,3	11	6	1,1	6	69,3	25
10-20	4,0	18	2,0	6,2	10	4	0,6	5	61,2	24
20-40	4,0	17	3,0	6,0	12	4	0,7	6	64,3	24
40-60	4,0	15	2,1	6,7	9	4	0,6	12	80,1	22

Fonte: Castro (2012)

Tabela 2 - Caracterização física inicial de um Latossolo Vermelho distroférico quanto a sua textura (2002)

Profundidade (cm)	Areiag/kg.....	Argila	Silte	Textura do solo
0 – 10	489	415	96	Argilosa
10 – 20	435	462	103	Argilosa
20 – 40	385	509	106	Argilosa

Fonte: Castro (2012)

3.2 Delineamento experimental e descrição dos tratamentos

O delineamento estatístico experimental utilizado foi em blocos casualizados dispostos em esquema de parcelas subdivididas. As parcelas foram constituídas por quatro sistemas de produção (I – Safra-Integração (também denominado como Safra-Forageira); II – Safra-Safrinha; III – Safra-Pousio; IV – Safra-Adubo Verde) e as subparcelas por duas fontes de corretivos e o controle (calcário, silicato de cálcio e magnésio e sem corretivo), totalizando 12

tratamentos com quatro repetições. Este delineamento foi adotado para viabilizar a condução do experimento de maneira totalmente mecanizada.

As parcelas possuem 5,4 m de largura e 30 m de comprimento, totalizando 162 m², enquanto as subparcelas têm 5,4 m de largura e 10 m de comprimento, totalizando 54 m². A área útil foi constituída pelas linhas centrais, desprezando-se uma linha de cada lado das subparcelas e 1 m em ambas as extremidades.

Como corretivos de acidez do solo foram utilizados o calcário dolomítico (PRNT = 90%, CaO = 36% e MgO = 12%) e o silicato de cálcio e magnésio (PN = 93%, RE = 86%, PRNT = 80%, CaO = 34%, MgO = 10% e SiO₂ = 22%), uma escória de siderurgia previamente tratada para comercialização. As doses foram calculadas e aplicadas mecanicamente em outubro de 2006 e, uma segunda aplicação (reaplicação) no mesmo mês em 2011, objetivando elevar a saturação por bases (V%) a 70%. Além destes dois corretivos, houve também um tratamento controle que não recebeu a aplicação de nenhum corretivo.

As doses foram calculadas pelo método da saturação por bases proposto por Raij et al. (1997), onde a necessidade de calcário é calculada pela fórmula: $NC \text{ (t ha}^{-1}\text{)} = CTC (V_2 - V_1) / 10 \text{ PRNT}$, sendo a CTC (capacidade de troca catiônica do solo) expressa em mmol_c dm⁻³; o V₂ a saturação por bases esperada, e o V₁ a saturação por bases presente no solo, ambos expressos em porcentagem (%), e o PRNT o poder relativo de neutralização total, também expresso em porcentagem (%).

O calcário foi proveniente da cidade de Formiga-MG, pois se assemelhava mais ao silicato no que diz respeito aos teores de cálcio e magnésio. Assim, em outubro de 2006, foram aplicados 3,8 t ha⁻¹ do calcário e 4,1 t ha⁻¹ do silicato de cálcio e magnésio em superfície, após correção do teor de água dos produtos.

Posteriormente, como critério para a reaplicação dos corretivos, foram considerados os valores das saturações por bases (V%) dos sistemas de produção em que a acidez do solo foi corrigida com calcário (corretivo de acidez padrão) e verificou-se que o menor valor era de V = 36% no sistema safra consorciada com forrageira e a CTC = 102,83 mmol_c dm⁻³. Com base nesses valores, em outubro de 2011, aplicaram-se, manualmente, 4,72 (~ 5,0) toneladas de calcário dolomítico (PRNT = 74%, CaO = 35% e MgO = 12%) e 5,29 (~ 5,3) silicato de cálcio e magnésio (PRNT = 66%, CaO = 32%, MgO = 9% e SiO₂ = 23%) em superfície (sem incorporação) para elevar a saturação por bases a 70% em todos os sistemas de produção, sendo aplicadas as mesmas doses de calcário e silicato em todas as parcelas que receberam os corretivos.

Os sistemas de produção de grãos escolhidos representam a grande maioria das áreas cultivadas com culturas graníferas atualmente no Estado de São Paulo e na região dos Cerrados: (i) safra consorciada com forrageira, (ii) safra-safrinha, (iii) safra-pousio, e (iv) safra-adubo-verde/planta de cobertura. Para todos os sistemas de produção utilizaram-se na safra as culturas da soja, milho, arroz, soja, milho, feijão e arroz, semeadas nos meses de novembro, respectivamente nos anos agrícolas 2006/07, 2007/08, 2008/09, 2009/10, 2010/11, 2011/12 e 2012/13.

No sistema safra consorciada com forrageira foi utilizada a *B. ruziziensis* para os primeiros cinco anos agrícolas e *B. brizantha* para o sexto e sétimo anos agrícolas, sendo esta semeada nas entrelinhas das culturas do feijão, quando ao final do estágio R8, e do arroz por ocasião da adubação de cobertura. As culturas utilizadas na safrinha, no sistema safra-safrinha, semeadas nos meses de março, foram aveia branca, feijão, mamona, sorgo, crame, sendo cultivada uma cultura para cada ano agrícola, e trigo para o sexto e sétimo. Os adubos verdes/plantas de cobertura utilizados no sistema safra adubo verde/planta de cobertura foram milheto, guandu, crotalária (*Crotalaria spectabilis*) e tremoço, também sendo uma cultura para cada ano agrícola. A escolha da espécie *Crotalaria spectabilis* viabilizou a facilidade do manejo, principalmente na dessecação da área. No sistema safra-pousio, deixou-se a área com vegetação espontânea nos períodos de entressafra.

De forma específica, para continuidade deste trabalho, as culturas de feijão e de arroz foram semeadas nos meses de novembro em todos os sistemas de produção estudados, respectivamente, nos anos agrícolas de 2011/12 e 2012/13. No sistema safra consorciada com forrageira, a *B. brizantha* foi semeada em março, após a colheita da cultura do feijão, e também após a colheita da cultura do arroz a *B. brizantha* foi semeada em abril de 2013. Em março de 2012 e abril de 2013 o trigo foi semeado, referente ao sistema safra-safrinha, respectivamente, do sexto e sétimo ano agrícola (2011/12 e 2012/13). Com relação ao sistema safra-adubos verdes/ plantas de cobertura, em março de 2012 semeou-se o milheto e em abril de 2013 foi semeada a *Crotalaria spectabilis*. No sistema safra-pousio, deixou-se a área com vegetação espontânea durante o período de entressafra do sexto ano agrícola e o mesmo foi feito no sétimo ano agrícola.

A dessecação da área experimental foi realizada sempre antes do plantio das culturas anuais, e utilizou-se o herbicida Glyphosate, na dose de $1,8 \text{ kg ha}^{-1}$ do ingrediente ativo (i. a.), utilizando volume de aplicação de 250 L ha^{-1} sendo a operação realizada com pulverizador tratorizado de barras com 12 m de comprimento, e bicos leque 110.02 espaçados de 0,50 m.

As culturas do feijão e arroz foram semeadas, após prévia dessecação da área, nos dias 29 e 14 de novembro de 2011 e 2012, respectivamente.

Utilizaram-se 17 sementes viáveis de feijão por metro da cultivar IAC formoso, a qual possui ciclo de 85 dias, porte de planta ereto, resistente a antracnose e tolerante a mancha angular, no espaçamento de 0,45 m entrelinhas. Quanto à cultura do arroz, foram utilizadas 80 sementes viáveis por metro do cultivar Cambará, o qual possui ciclo de 105 dias, porte médio e resistente ao acamamento, no espaçamento de 0,35 m entrelinhas. Para a adubação de base, nos sulcos foram utilizados 375 e 300 kg ha⁻¹ da formulação 08-28-16 (NPK), respectivamente, para as culturas do feijão e arroz, levando-se em conta as características químicas do solo e as recomendações para essas culturas (AMBROSANO et al., 1997; RAIJ et al., 1997). No dia 10 de dezembro de 2011 e 20 de novembro de 2012 emergiram, respectivamente, as plantas de feijão e arroz. A adubação de cobertura na cultura do feijão foi parcelada, aplicando-se 60 e 40 kg ha⁻¹ de N, respectivamente, aos 24 e 36 dias após a emergência (DAE) da cultura, na forma de nitrato de amônio, com relação à cultura do arroz, foram aplicados 80 kg ha⁻¹ de N aos 30 DAE, na forma de uréia.

O controle das plantas daninhas também foi feito de maneira parcelada, aplicando-se o herbicida fluazifope-P-butílico + fomesafen aos 25 e 32 DAE do feijão, sendo a dose utilizada em ambas as aplicações de 100 + 125 g ha⁻¹ do i.a. e, para a cultura do arroz foram aplicados os herbicidas propanil (4230 g i.a ha⁻¹), clomazona (640 g ha⁻¹ do i.a) e 2,4-D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético), respectivamente, aos 24, 35 e 50 DAE. Para o controle das pragas da cultura do feijão foram realizadas aplicações de Lufenirom (7,5 g ha⁻¹ do i.a.), Lambda-cialotrina + Tiametoxam (20 e 28 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente), Acefato (750 g ha⁻¹ do i.a.), Lufenirom (7,5 g ha⁻¹ do i.a.), Flubendiamida (38,4 g ha⁻¹ do i.a.), Espinosade (96 g ha⁻¹ do i.a.) e Lambda-cialotrina+Tiametoxam (20 e 28 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente), respectivamente, aos 25, 40, 55, 65, 75, 85 e 95 DAE, e para a cultura do arroz foi aplicado o inseticida Lambda-cialotrina+Tiametoxam (21 e 28 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente), respectivamente, aos 56 e 79 DAE.

Para o controle de doenças na cultura do feijão foram realizadas aplicações de Trifloxistrobina + Propiconazol (25 e 25 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente), Hidróxido de Fentina (400 g ha⁻¹ do i.a.), Thiophanate methyl + Chlorothalonil (700 e 700 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente), respectivamente, aos 25, 65, e 85 DAE, e, para a cultura do arroz foram aplicados os fungicidas tebuconazole (150 g ha⁻¹ do i.a) e difeconazole (75 g ha⁻¹ do i.a) respectivamente, aos 53, 85 DAE.

As culturas de entressafra do ano agrícola 2011/12, trigo (cultivar CD 150), milho (cultivar ADR 300) e *B. brizantha* (cultivar Marandu) foram semeadas no dia 22/03/2012 no espaçamento de 0,17 m, semeando-se 176, 25 e 15 kg ha⁻¹, respectivamente. Não foi feita a adubação de semeadura nas culturas, pois as mesmas utilizaram a adubação residual da cultura do feijão. No dia 28/03/2012 as três culturas já haviam emergido. Com relação às culturas de entressafra do ano agrícola 2012/13, trigo (cultivar CD 116), *Crotalaria spectabilis* e *B. brizantha* (cultivar Marandu) foram semeadas no dia 17/04/2013 no espaçamento de 0,17 m, semeando-se 160, 12 e 15 kg ha⁻¹, respectivamente. Não foi feita a adubação de semeadura nas culturas, pois as mesmas utilizaram a adubação residual da cultura do arroz.

No dia 25/04/2013 as três culturas já haviam emergido. Na cultura do trigo semeada após o cultivo do feijão, aos 27 DAE, foi necessária a aplicação de 0,5 L ha⁻¹ do herbicida 2,4-D para o controle das plantas daninhas. Aos 30 DAE foi feita a adubação de cobertura com 40 kg ha⁻¹ de N, aplicados na forma de nitrato de amônio. O florescimento da cultura do trigo ocorreu aos 40 DAE, quando foram coletadas as folhas para a diagnose foliar e plantas para a avaliação da produção de massa de matéria seca de parte aérea (dados não mostrados nessa dissertação). Para o controle das pragas foi feita uma aplicação aos 60 DAE com o inseticida Lambdaialotrina + Tiamethoxam (20 e 28 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente), e para controle preventivo de doenças foram feitas aplicações com Azoxistrobina + Ciproconazole (100 e 40 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente) e Piraclostrobina + epoxiconazole (133 e 50 g ha⁻¹ do i.a., respectivamente), aos 50 e 65 DAE, respectivamente.

Os tratos culturais na cultura do trigo semeada após o cultivo do arroz foram semelhantes aos realizados na cultura do trigo cultivado na entressafra do ano anterior (quando a safra era a cultura do feijão), porém não foi necessária a aplicação de herbicidas e a adubação de cobertura. O florescimento da cultura do trigo ocorreu aos 60 DAE, quando foram coletadas as folhas para a diagnose foliar e plantas para a avaliação da produção de massa de matéria seca (dados não mostrados nessa dissertação). Não foi necessário o controle de plantas daninhas, pragas e doenças nas culturas do milho, crotalaria e *B. brizantha*.

Foi realizada uma coleta de solo em outubro de 2013 (dois anos após a reaplicação dos corretivos da acidez do solo e sete anos (84 meses) após a primeira aplicação) e analisados os atributos químicos e a especiação iônica da solução do solo.

3.3 Fertilidade do solo

As amostras de terra foram coletadas em outubro de 2013, retirando-se, por meio de sonda, três subamostras por parcela para compor uma amostra composta nas camadas de 0,00 – 0,05 m, 0,06 – 0,10 m, 0,11 – 0,20 m, 0,21 – 0,40 m e 0,41-0,60 m. Após a coleta as amostras foram imediatamente secas ao ar, tendo como objetivo evitar possíveis alterações, como a mineralização da matéria orgânica (MO), por exemplo. Após o processo de secagem, as amostras foram destorroadas e peneiradas, em peneira de malha 2 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), bem como foram acondicionadas em recipientes plásticos para posterior realização das análises químicas. As características químicas do solo (pH, MO, H+Al, P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, V%, Al³⁺, SB e CTC) foram determinadas seguindo metodologia proposta por Raij et al. (2001). A extração de silício (Si) disponível no solo foi realizada com solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) 0,01 mol L⁻¹, e a determinação pelo método colorimétrico (KORNDÖRFER et al., 2004).

3.4 Análise mineralógica

Para análise mineralógica foram selecionadas amostras coletadas da camada mais profunda (0,41-0,60 m), ou seja, com pouca influência da matéria orgânica do solo (MOS) e provenientes dos tratamentos controle (sem aplicação de corretivos). Inicialmente, foi adicionado peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para eliminação completa da matéria orgânica (um agente “cimentante”, que pode prejudicar a difratometria). Nessa etapa, também se adicionou ácido acético glacial, para manter o valor de pH em torno de 5, garantindo a reação da água oxigenada. As frações areia, silte e argila (com Fe) foram separadas por dispersão. Por meio da análise qualitativa, caracterizaram-se os difratogramas da fração argila (ferrificada) após sua separação da areia e do silte, por dispersão. A fração argila, com óxidos de ferro, foi orientada em lâmina após as saturações com potássio (K) e magnésio (Mg), a qual recebeu os tratamentos com temperaturas a 25 °C, 300 °C e 500 °C para a saturação com K, e 25 °C e adição de etileno-glicol para saturação com Mg. Não foram eliminados os óxidos de Fe, com a finalidade de se comparar os resultados com aqueles obtidos (apenas) pela concentração dos óxidos e pela argila total ferrificada, ambos por difratometria em pó. A fração argila (com Fe) foi tratada com NaOH 5 mol L⁻¹ para destruição dos minerais silicatados e para concentração dos óxidos de Fe (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982).

As amostras da fração argila concentrada em óxidos foram prensadas em porta amostras na forma de pó e analisadas por difração de raios-X (DRX), por meio da difratometria em pó. A aquisição dos difratogramas possibilitou a investigação de características cristalográficas dos óxidos de Fe (Goethita e Hematita). Os teores dos óxidos

de Fe bem cristalizados da fração argila foram obtidos por meio de extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na) (MEHRA; JACKSON, 1960). O ditionito de sódio é responsável pela redução do Fe^{3+} , de acordo com a equação 7:

O Fe pode reprecipitar na forma de FeS em valores baixos de pH da solução. Por isso, o bicarbonato de sódio é utilizado como um tampão, mantendo valores mais elevados de pH, o que evita a formação de FeS e favorece a complexação do Fe^{2+} pelo citrato de sódio, mantendo o composto em solução. Após adição dos tratamentos, utilizou-se cloreto de sódio concentrado (NaCl) para floculação das argilas, o que otimizou o processo de centrifugação. Após leitura por absorção atômica, fez-se o cálculo do teor percentual de óxido de ferro (% Fe_2O_3), levando em consideração os valores obtidos com a leitura, bem como os fatores de diluição necessários e a relação $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2 = 1,43$. O ditionito DCB-Na é responsável pela extração de Fe das frações cristalinas dos óxidos. Os principais óxidos de ferro livres, para a maioria dos Latossolos do Brasil, são: hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), goethita (αFeOOH), lepidocrocita (γFeOOH), maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) e ferrihidrita [$\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$]. O percentual do teor de Fe livre ou “cristalino” indicou o valor médio de 11% de Fe_2O_3 , ou seja, dentro da faixa de 8 a 18%, que caracteriza os Latossolos.

3.5 Extração e análise química da solução do solo

Para extração da solução do solo foi empregado o método do extrato aquoso (WOLT, 1994), utilizando uma relação solo:água 1:1. Foram tomados 20 g de terra em tubo de centrífuga de 50 mL (tubos tipo *falcon*), aos quais foram adicionados 20 mL de água ultrapurificada. Posteriormente, os tubos foram colocados em mesa agitadora horizontal, agitando-se por 15 minutos a 150 rpm, permanecendo posteriormente em descanso por 1h. Transcorrido esse período, a solução foi agitada novamente por mais 5 min (WOLT, 1994) e centrifugada durante 30 min a 1844 x g. Foram realizadas três extrações por amostra, separadamente, para obtenção dos extratos de cátions, ânions e carbono orgânico dissolvido (COD).

Para obtenção dos extratos para determinação dos cátions e ânions, as soluções foram passadas em membrana de celulose de 0,45 μm e conservadas sob congelamento até a determinação. O extrato para leitura de COD foi obtido após a passagem do extrato em filtro de microfibras de vidro GF/F de 0,7 μm , previamente calcinado a 500 °C por 6 h e depois acondicionados em frascos de vidro submetidos à lavagem e descontaminação em solução de

ácido clorídrico (HCl a 20%). Utilizou-se também nesta última extração aproximadamente 0,1 mL de solução de HgCl_2 30 mmol L^{-1} para evitar proliferação de microrganismos. O extrato filtrado foi armazenado sob refrigeração até determinação.

Todas as filtrações para obtenção dos extratos foram realizadas com auxílio de suporte para filtros de 25 mm de diâmetro para a fração cátions, ânions e COD. Esses suportes foram acoplados em seringas plásticas de 60 mL, nas quais eram colocados os extratos obtidos após centrifugação, e filtrados mediante pressão por força manual. Nas soluções, imediatamente após a centrifugação, foram determinados o pH, por potenciometria e a condutividade elétrica (CE), por eletrometria (utilizada para o cálculo da força iônica da solução do solo). Os teores de cátions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+}) foram determinados no ICP-OES, enquanto os teores de ânions (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- e F^-), determinados por cromatografia iônica; e o COD, no analisador elementar.

A força iônica da solução (I ou μ) foi obtida segundo a equação 8 (calculada automaticamente pelo software Visual MINTEQ), citada em Sposito (1989), levando em conta os teores dos elementos determinados na solução.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot (Z_i)^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo que: C_i é a concentração (mol L^{-1}) de cada íon da solução e Z_i sua carga.

3.6 Especiação iônica da solução do solo

A especiação iônica da solução do solo foi realizada com base nos valores das concentrações dos cátions e dos ânions orgânicos e inorgânicos, com auxílio do programa Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013). Foram estimadas as espécies livres e complexadas, além da atividade dos elementos em solução. As espécies ligadas aos ânions orgânicos foram estimadas com base no teor de COD pelo modelo “Gaussian DOM” (GRIMM et al., 1991). O software usufrui de um banco de dados que contém os valores das constantes de formação (K_f) e estabilidade de todas as possíveis espécies. Desse modo, pôde-se simular a distribuição percentual das espécies formadas através de um determinado valor de pH, medido no extrato aquoso, e pré-informado no *software*.

3.7 Especificação e quantificação de Al por RMN

3.7.1 Solução KCl 1 mol L⁻¹

Foram dissolvidos aproximadamente 74,5 g do sal em água e o volume foi completado para 1 L em balão volumétrico. Foi medido o pH em eletrodo de vidro e verificado os valores abaixo de 5,5. Não foi necessária a adição de ácido para correção do pH da solução.

3.7.2 Extração e análise química da solução do solo

Um total de 144 amostras de solo (3x4x3x4) coletadas em três profundidades (0,00-0,05, 0,06-0,10 e 0,11-0,20 m) foi escolhido, considerando os quatro sistemas de produção, os três tratamentos (dois corretivos de acidez do solo e o tratamento controle) e quatro repetições (quatro blocos). A extração do Al³⁺ trocável foi feita com KCl_(aq) 1 mol L⁻¹, seguindo metodologia proposta por Raij et al. (2001): inicialmente, 2,00 g de solo (seco ao ar e peneirado em peneira de malha de 2 mm) foram combinados com 20,0 g de KCl_(aq) 1 mol L⁻¹ (deuterado - D₂O a 20% de átomos, objetivando fornecer um bloqueio de campo de frequência para a espectroscopia de RMN), agitados por 24 h (HIRADATE et al., 1998) a 20 °C, centrifugado por 30 min a 1844 x g, e finalmente filtrados através de membrana de poro de 0,22 µm (membrana de filtro de *Polyethersulfone-PES*).

O pH foi medido com eletrodo de vidro após filtração e extração das amostras. Inicialmente, a atividade de H⁺ decresce após a adição do sal (KCl_(aq) 1 mol L⁻¹), devido ao aumento da força iônica (µ) da solução. Isso favorece a liberação de prótons (H⁺) da fase sólida para a solução até que se estabeleça o equilíbrio químico. Após extração e filtração (0,22 µm), as soluções foram submetidas à espectroscopia de ressonância magnética nuclear no espectrômetro *Varian Unity Inova 500*, bem como análise por ICP-AES. Os teores totais de Si e Al foram determinados por ICP-AES após a medição do pH.

Testes de ultrafiltração foram desenvolvidos nos extratos da solução do solo, e suas leituras feitas no ICP-AES, para a determinação do tamanho do poro de filtro a ser utilizado na análise de RMN, bem como a temperatura e o tempo de extração dos extratos de KCl 1 mol L⁻¹. Primeiramente, os extratos de KCl 1 mol L⁻¹, provenientes de 1 e 24 h de extração a 20 °C e 70 °C, respectivamente, foram centrifugados a 1844 x g. Em seguida, as amostras foram ultrafiltradas através de membranas de poro dos respectivos tamanhos: 10; 50 e 100 kDa MWCO (*molecular weight cut-offs*). As filtrações através de membranas de poro de tamanhos 0,22 e 0,45 µm também foram feitas, objetivando comparar os resultados a

serem obtidos a partir das diferentes filtrações. Os extratos filtrados foram mantidos em congelador até as análises de ICP-AES.

Os valores de pH foram medidos para cada amostra, logo após as diferentes extrações e filtrações, e anteriormente à análise de ICP-AES. Para tais determinações, três amostras de solo de diferentes profundidades, camadas mais superficiais (0,00-0,05, 0,06-0,10 e 0,11-0,20 m), foram escolhidas de acordo com suas características químicas, bem como seus tratamentos (calcário, silicato de cálcio e magnésio e controle) e sistemas de produção (Safrá-Integração, Safrá-Safrinha e Safrá-Adubo verde) (Tabelas 3 e 4). Não houve partículas coloidais de Al ultrapassando os poros de filtro de 0,22 μm , mas somente Al dissolvido (dados não mostrados).

Tabela 3 - Solução do solo em extratos de água (proporção solo:solução 1:1), de acordo com Wolt (1994)

Prof. (cm)	Sistema de Produção	Corretivo	pH	COD	Al ³⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	Si ⁴⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	P	SO ₄ ²⁻
			H ₂ O														
0-5	Safrá - Safrinha	Calcário	6,3	124,7	2,2	13,5	0,61	9,1	6,4	0,17	0,63	1,84	0,33	2,4	16,9	0,48	7,5
5-10	Safrá - Adubo verde	Silicato	5,6	70,1	7,2	7,6	2,54	3,7	3,3	nd*	0,68	7,64	0,29	5,1	38,6	0,33	13,3
10-20	Safrá - Forrageira	Controle	4,7	17,8	nd*	3,1	nd*	2,3	1,3	0,34	0,40	0,29	0,15	2,3	17,0	nd*	3,8

*Não detectado. Resultados abaixo do limite de detecção do aparelho (<LD).

Tabela 4 - Fertilidade do solo (RAIJ et al., 2001; KORNDÖRFER et al., 2004)*

Prof. (cm)	Sistema de Produção	Corretivo	pH	CO	P	Si*	Al	H+Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V	S	Fe	Mn
			CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmolc dm ⁻³	mmolc dm ⁻³	mmolc dm ⁻³	mmolc dm ⁻³	mmolc dm ⁻³	%	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³
0-5	Safrá - Safrinha	Calcário	5,9	21,2	39	6,8	0	28	1,5	72	27	101	129	78	3	11	14,8
5-10	Safrá - Adubo verde	Silicato	5,0	13,4	78	5,0	3	53	0,7	38	16	55	107	51	3	16	3,8
10-20	Safrá - Forrageira	Controle	3,8	9,8	7	4,1	14	81	0,5	7	4	11	92	12	7	10	7,3

*Silício disponível no solo (CaCl₂ 0,01 M).

3.7.3 Análise quantitativa de ²⁷Al NMR

Todos os espectros de ²⁷Al NMR foram determinados a 25 °C em espectrômetro Varian Unity Inova 500 operando a 130 MHz, com o uso de sonda de banda larga de 10 mm, tubos de amostra Kel-F (diâmetro interno de 9 mm), contendo as amostras, e tubo coaxial, contendo os padrões internos (referências). Esses últimos correspondiam a soluções preparadas com nitrato de alumínio - Al(NO₃)₃.9H₂O 18,5 mmol L⁻¹ e hidróxido de sódio (pH 13,1) - NaOH 0,50 mol L⁻¹, que produziam o sinal de referência de Al(OH)₄⁻ na posição 80 ppm de cada espectro (desvio químico), espécie bastante improvável de se encontrar na solução de solos ácidos. Isso foi usado para garantir a frequência de quaisquer possíveis sinais ²⁷Al RMN que poderiam surgir a partir das soluções de solos ácidos (MATTHIAS, 2003). Os espectros unidimensionais foram adquiridos com 1100 π /2 pulsos, reciclados durante um período de 0,8 s, isto é, mais do que cinco vezes maior do que o tempo mais longo, medido pelo experimento do relaxamento longitudinal (*T1 experiment*), que garante as integrações

dos picos quantitativos. Os picos da espécie hidróxi-aluminato ($[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$) em 80 ppm também foram usados como referência para as soluções equimolares de KCl 1 mol L^{-1} contendo oxalato de alumínio (razão ligante orgânico/Al = 1:1).

3.7.4 Método de calibração

O nitrato de alumínio nono hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foi usado para a preparação das amostras de calibração. As concentrações escolhidas objetivaram cobrir os teores de Al presentes nas amostras de solo: 2, 4, 6, 8 e 10 mmol L^{-1} . A referência também foi usada para as integrações. As concentrações exatas de alumínio foram calculadas, na finalidade de se obter valores mais precisos para determinação da curva de calibração (Figura 7). A razão de Integração foi obtida pelo software *SpinWorks* após o processamento espectroscópico de cada solução sintética contendo alumínio (Figura 8). Assim, a concentração total de Al nas amostras de solo, de cada espectro proveniente da RMN, pôde ser calculada pelo uso das razões de Integração na equação, fornecidos pela curva calibração, através da análise de regressão.

Figura 7 - Curva de calibração da concentração total de Al a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ X Razão de Integração

Figura 8 - Picos de Hidróxi-Aluminato Al(OH)_4^- - 80 ppm e Alumínio Hexa-hidratado $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ - 0 ppm no espectro de ^{27}Al -NMR e suas respectivas integrais

3.7.5 KCl na complexação de Al por compostos orgânicos

O ácido oxálico (baixa massa molar) foi usado como componente orgânico (ligante) em solução KCl 1 mol L⁻¹ juntamente com o alumínio na proporção ligante/Al 1:1 (soluções equimolares), assim como proposto por Matthias (2003). Como fonte de oxalato, foi escolhido o oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$), e a fonte de alumínio foi o nitrato de alumínio nono hidratado. Foram preparadas três soluções KCl 1 mol L⁻¹ com valores de pH variando entre 3,7 e 4,2. As concentrações de ambos (alumínio- Al^{3+} e oxalato- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) foram 1,85, 3,70 e 18,5 mmol L⁻¹, em diferentes valores de pH: 4,15; 3,98 e 3,65, respectivamente. Matthias (2003) observou a coexistência de espécies em baixos valores de pH, onde havia os seguintes complexos: alumínio hexa-hidratado $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ a ~ 0,0 ou 0,2 ppm), monooxalato de alumínio $[\text{Al(C}_2\text{O}_4)]^+$ a ~ 6,4 ou 6,5 ppm) e o dioxalato de alumínio $[\text{Al(C}_2\text{O}_4)_2]^-$ a ~ 11,6 ppm). Essas amostras foram escolhidas como referências para garantir os futuros resultados provenientes de amostras de solo extraídas com KCl 1 mol L⁻¹. O objetivo foi verificar se a alta concentração do sal (KCl 1 mol L⁻¹) não iria interferir nos possíveis picos de espécies de alumínio complexadas com ácidos orgânicos, principalmente aquelas ligadas a citrato e oxalato (o que pode ser providenciado pelos espectros de RMN). Isso porque o aumento da força iônica (μ) da solução, pela adição de um sal concentrado, pode ocasionar mudanças na especiação de elementos em solução. Soluções equimolares ($\text{Al}^{3+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1$) foram

escolhidas devido à importância da existência de altas concentrações de ácidos orgânicos nas soluções (MATTHIAS, 2003), bem como de alumínio.

3.8 Análise Estatística

Os resultados da calagem e da silicatagem, relacionados aos atributos químicos do solo, foram submetidos à análise de variância seguindo o delineamento estatístico experimental em blocos ao acaso, e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de *Tukey* (5%) (ANEXO A). Para a especiação iônica em solução aquosa (WOLT, 1994), os resultados foram demonstrados em porcentagem de espécies, em conjunto com seus respectivos desvios de média. Análises de correlação simples entre as concentrações totais de Al na solução determinadas por ICP-AES e ^{27}Al NMR também foram conduzidas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fertilidade do solo

Aos 24 meses após reaplicação dos corretivos, não houve efeito dos tratamentos nos teores de MO (Figura 9). De acordo com Rosolem et al. (2003) e Fuentes et al. (2006), poderia haver diminuição nos teores de MO em função de a elevação do pH acarretar em aumento da atividade microbiana, o que promoveria a mineralização da MO. Contudo, a aplicação de corretivos de acidez também favorece a produção de fitomassa das culturas, levando à adição de material orgânico (CONDRON et al., 1993). O efeito em camadas mais profundas do perfil do solo estaria relacionado ao maior desenvolvimento radicular das culturas devido à diminuição na acidez do solo. Normalmente, a adoção do SSD aumenta o teor e melhora a qualidade da MO, com reflexos diretos e/ou indiretos sobre as características químicas do solo (BAYER; MIELNICZUK, 1997; FRAZÃO et al., 2008).

Os valores de pH aumentaram com a reaplicação dos corretivos da acidez do solo até a profundidade de 0,10 m apenas no sistema Safra - Integração, e até a profundidade de 0,05 m para os demais sistemas (Figura 10). O mesmo foi observado com relação à acidez potencial (H+Al), diferindo apenas para o sistema Safra – Adubo Verde, onde não houve diferenças nos valores de H+Al para nenhuma das profundidades estudadas (Figura 11).

O aumento do pH nas camadas mais superficiais do solo decorrente da calagem pode propiciar o movimento vertical de Cl^- , SO_4^- , NO_3^- e HCO_3^- para o subsolo, acompanhados por Ca e Mg (CRUSCIOL et al., 2011). Por sua vez, o potencial de correção em camadas subsuperficiais varia com a dose, granulometria e forma de aplicação do produto, além do tipo de solo, regime hídrico, sistema de cultivo e tempo de aplicação (OLIVEIRA; PAVAN, 1996; RHEINHEIMER et al., 2000a; CAIRES et al., 2003, 2005; SORATTO; CRUSCIOL, 2008a).

Figura 9 - Teores de matéria orgânica (MO) no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

Assim como para o pH, a redução dos valores da acidez potencial ($H+Al$) dá-se pelo aumento da concentração de ânions OH^- no solo, o que é evidenciado pela aplicação de corretivos. Parte destas hidroxilas reage com o excesso de H^+ em solução e parte promove a precipitação do alumínio na forma insolúvel $Al(OH)_3$, não tóxica às plantas (OLIVEIRA; PAVAN, 1996).

Figura 10 - Valores de pH no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

Os menores teores de alumínio (Al^{3+}), tóxico às plantas, foram observados nos tratamentos em que houve a reaplicação dos corretivos, seguindo, de maneira geral, os padrões observados para a acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}$). No entanto, não houve diferença para os sistemas Safrá – Safrinha e Safrá – Adubo Verde (Figura 12). Mais especificamente, os menores teores de Al^{3+} foram observados até a profundidade de 0,10 m apenas para o sistema Safrá – Integração, sendo que apenas a reaplicação de silicato diferiu do tratamento controle na camada de 0,06 – 0,10 m.

Figura 11 - Valores médios de acidez potencial ($H+Al$) no solo em sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial ou não de calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

A elevada acidez do solo aumenta a solubilização de Al, fonte primária de toxicidade para as plantas em pH abaixo de 5,5. As espécies de Al no solo variam de acordo com o pH. De acordo com (KARIUKI et al., 2007), as formas de alumínio trocável, sob condições muito ácidas, são na sua maioria Al^{3+} e íons de hidróxidos de alumínio $Al(OH)_2^+$ e $Al(OH)^{2+}$. Sob condições próximas a alcalinidade, o Al^{3+} trocável precipita como espécies insolúveis Al-hidroxila ($Al(OH)_3$), atóxicas para as plantas (KORNDÖRFER; NOLLA, 2003). O aumento unitário do pH reduz em 1000 vezes a atividade do Al^{3+} tóxico (LINDSAY; WALTHALL, 1996b).

A redução dos efeitos do Al tóxico nas culturas pela adição de silicato não se dá apenas pelo aumento do pH do solo (PULZ et al., 2008), mas também, segundo Exley (1998), pelo fato da presença do Si em solução ser responsável por precipitar parte do Al na forma de Hidroxoaluminossilicato (HAS). Com isso, há redução da mobilidade de Al^{3+} , formação de

substâncias pouco solúveis com íons de Al, adsorção do Al móvel em superfícies silicatadas, além da formação de compostos solúveis de Si dentro das raízes, que podem incrementar a tolerância das plantas ao Al^{3+} tóxico (MATICHENKOV; BOCHARNIKOVA, 2001). Todos os mecanismos atuam simultaneamente, alguns prevalecendo sobre os outros, dependendo das condições do solo.

Figura 12 - Teores de alumínio trocável (Al^{3+}) no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

Para o pH, percebe-se o efeito superficial (0,00-0,05 m) da aplicação do calcário e do silicato de Ca-Mg nos sistemas Safrá – safrinha e Safrá – adubo verde (Arroz + crotalária, leguminosa rica em nitrogênio), respectivamente (Figura 10). Ciota et al. (2002) verificaram acidificação do solo no SSD e relacionaram tal efeito ao processo de nitrificação do amônio, proveniente dos fertilizantes de reação ácida, demandados pela cultura do trigo (“Safrinha”, para o presente estudo), e que se concentram na superfície do solo, devido ao não

revolvimento preconizado pelo sistema (SSD). Além disso, Soratto e Crusciol (2008b, 2008c) observaram que o tempo máximo para a reação do calcário aplicado em superfície em um Latossolo Vermelho distroférico com textura argilosa é de 18 meses.

Os baixos valores de H+Al , no sistema Safra – Adubo-verde corroboram os teores de alumínio trocável no solo (Al^{3+}), onde não há diferença para o teor desse elemento em nenhum dos tratamentos estudados (Figura 12). Além do mais, as espécies iônicas de alumínio no solo variam de acordo com o pH, sendo que a concentração de Al^{3+} tem relação inversa com o pH.

A redução do teor de Al^{3+} deve ser creditada aos corretivos, o que pode estar associado à complexação do elemento pela MO, que promove a remoção do Al da solução do solo (HARGROVE; THOMAS, 1981), e à formação de complexos com ânions orgânicos dissolvidos (ZAMBROSI et al., 2007a). Não foi observado efeito subsuperficial dos sistemas que acumularam/protegeram a matéria orgânica do solo (Safra – safrinha e Safra – adubo verde) sobre os valores deste elemento (Figura 12).

Para o P, somente o sistema Safra - Adubo verde apresentou efeito dos corretivos, o que foi constatado na camada de 0,00 a 0,05 m, onde os teores de P aumentaram nos tratamentos nos quais foram reaplicados os corretivos da acidez do solo em comparação ao tratamento controle (Figura 13). O uso de calcário e silicato de cálcio e magnésio auxilia na redução da adsorção de P aos colóides do solo, pois, com a elevação do pH ocorre aumento na solubilidade dos fosfatos de ferro e de alumínio, bem como da concentração de OH^- na solução, o que reduz a adsorção desse elemento na fase sólida do solo (CASAGRANDE; CAMARGO, 1997). Em outras palavras, a elevação do pH promove a precipitação de Fe e de Al da solução, reduz a precipitação de fosfatos de ferro e de alumínio de baixa solubilidade; além de gerar cargas negativas pela desprotonação de hidroxilas expostas nas argilas e matéria orgânica, o que ocasiona repulsão entre o fosfato e a superfície adsorvente (MCBRIDE, 1994).

Figura 13 – Teores de fósforo (P) disponível no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de corretivos calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

Fageria e Baligard (2008) observaram que há aumento linear de P disponível com aumento do pH do solo (CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de 5,3 a 6,9 em Latossolos brasileiros. O pH foi a 5,6 aos 24 meses após a reaplicação do silicato no sistema Safrá – Adubo verde, na camada de 0,00 – 0,05 m (ANEXO A2), justificando que o aumento da disponibilidade de P neste intervalo esteve provavelmente associado à liberação de íons de P de Al e de óxidos de Fe, responsáveis pela fixação desse elemento em solos tropicais úmidos. Outro motivo que justifica os melhores resultados obtidos pela silicatagem em comparação à calagem é decorrente da provável competição entre o Si e o P pelos sítios de adsorção dos colóides do solo, o que eleva a disponibilidade de P às plantas (PULZ et al., 2008). A ação alcalinizante do CaSiO_3 acarreta a formação do H_4SiO_4 , que se transforma em H_3SiO_4^- em pH próximo a 7,0 e pode ser adsorvido aos óxidos de Fe e de Al da fração argila, competindo com o H_2PO_4^- pelos sítios de adsorção (HINGSTON et al., 1972). Esses sítios de P são ou saturados ou

bloqueados pelo silicato (SANDIM, 2012), o que aumenta a eficiência da adubação fosfatada. A competição ocorre de maneira mais intensa quando se aplica o silicato antes do P nas fertilizações (CARVALHO et al., 2000). Isso foi demonstrado, nesse caso específico, em que os teores de P estão mais disponíveis para o tratamento que recebeu a aplicação de silicato (na camada mais superficial), onde não houve diferenças entre os tratamentos para os teores de Si disponível (Figura 17). Justifica-se então que, no sistema Safra – Adubo-verde, mesmo após a aplicação superficial de silicato, a maioria dos ânions H_3SiO_4^- , decorrentes da ação do próprio corretivo, foi retida aos colóides do solo, na camada de 0,00 a 0,05 m; e as seguintes adubações fosfatadas, em conjunto com a mineralização de P orgânico, ocasionaram maiores teores disponíveis de P à planta.

O uso da *C. spectabilis* como cultura de adubação verde, que é uma leguminosa altamente eficiente para a fixação biológica do nitrogênio, em conjunto com a adubação nitrogenada e a mineralização de N pela decomposição da própria planta, contribuiu para a acidificação do solo e consequente adsorção do silicato nas superfícies positivas dos colóides do solo (Figuras 11 D e 12 D). Nesse sistema (Safra – Adubo-verde), não houve redução da acidez potencial nem dos teores trocáveis de Al^{3+} após aplicação de nenhum dos corretivos, na camada de 0,00 a 0,05 m (Figuras 11 D e 12 D).

Não houve efeito nos teores de K aos 24 após a reaplicação dos corretivos, com exceção ao sistema Safra – Adubo verde, na camada de 0,06 a 0,10 m, o qual apresentou os maiores valores no teor de K após aplicação superficial de calcário em comparação ao silicato (Figura 14). Isso se deve ao fato de que as plantas cultivadas nos sistemas com rotação de culturas e com aplicação de calcário produzem maiores quantidades de matéria seca, liberando, posteriormente, mais potássio na superfície do solo mediante a decomposição de sua palhada, o que aumenta o teor disponível do elemento nas camadas mais superficiais (ROSOLEM et al., 2006).

Para os teores de Ca e Mg trocáveis do solo (Figuras 15 e 16), o efeito da aplicação dos corretivos foi, de uma maneira geral, semelhante, sendo que o uso dos mesmos proporcionou elevação nos teores destes elementos nas camadas mais superficiais do solo (0,00 – 0,05 e 0,06 – 0,10 m), com exceção ao Ca, nos sistemas Safra – Safrinha (o mesmo vale para o Mg) e Safra – Adubo verde, para a camada de 0,06 – 0,10 m; e ao Mg, para todas as camadas, no sistema Safra – Adubo verde, onde não houve diferenças. Em resumo, as aplicações superficiais de calcário e de silicato ocasionaram maiores teores de Ca e Mg para ambos os sistemas de produção: Safra – Integração e Safra – Pousio, até os 10 cm de profundidade do solo.

Figura 14 - Teores de potássio (K) disponível no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e de silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

Para os sistemas Safrá – Safrinha e Safrá – Adubo-verde, o calcário e o silicato proporcionaram os maiores teores de Ca na camada de 0,00 – 0,05 m, nos sistemas Safrá – Safrinha (sendo o mesmo para o Mg) e Safrá – Adubo Verde, respectivamente. Tais resultados corroboram os obtidos por Miranda et al. (2005) que, em um Latossolo Vermelho argiloso, só verificaram efeito da calagem superficial na movimentação de cátions básicos trocáveis na camada de 0-0,05 m, demonstrando que os resultados positivos da calagem superficial dependem de inúmeros fatores. Ambos os materiais fornecem Ca e Mg para o solo, e o efeito geral aqui destacado, observado em superfície, também foi constatado por Corrêa et al. (2007), ao avaliar o efeito do silicato e do calcário (27 meses após a aplicação superficial) em um Latossolo Vermelho.

Figura 15 - Valores médios de cálcio (Ca) disponível no solo em diferentes sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial ou não de corretivos, (calcário silicato de cálcio e magnésio e controle). NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa ao nível de 5% (Tukey)

A aplicação superficial de silicato de cálcio e de magnésio promoveu maiores teores de silício disponível até os primeiros 10 cm de profundidade no sistema Safrá – Pousio (Figura 17). Isso pode ser explicado pelo fato de que, nos outros sistemas de produção, as outras culturas (além da safrá) foram responsáveis por extrair maior quantidade de Si disponível na solução. Seu consequente retorno ao solo, pelo processo de decomposição da MO pode ter sido lento (além de depender de diversos outros fatores, sejam eles climáticos ou não), acarretando então uma maior extração desse elemento. Tal fato é ainda evidenciado no sistema Safrá – Integração, quando se utiliza uma cultura gramínea forrageira, que absorve Si em quantidades significativas. Nesse sistema não houve aumento nos teores de silício disponível no solo em nenhuma profundidade, bem como nenhum dos tratamentos utilizados (Figura 17). No sistema Safrá – Adubo verde, a aplicação de silicato resultou no aumento de

Si disponível apenas para a camada de 0,06 - 0,10 m em comparação aos outros tratamentos (calcário e controle).

Figura 16 – Teores de magnésio (Mg) disponível no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e de silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

Figura 17 - Valores médios de silício (Si) disponível no solo em diferentes sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial ou não de corretivos (calcário, silicato de cálcio e magnésio e controle). NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa ao nível de 5% (Tukey)

A saturação por bases (V%) e a soma de bases (SB) variaram somente na camada de 0,10 m para os dois primeiros sistemas de produção (Safrá – Integração e Safrá – Pousio) e até a camada 0,05 m para o sistema Safrá - Safrinha (Figuras 18 e 19, respectivamente), no qual se evidencia o efeito do calcário aplicado superficialmente. Esses resultados concordam com os obtidos por Miranda et al. (2005), que só verificaram efeito do calcário aplicado em superfície na movimentação dos cátions básicos trocáveis na camada de 0,00 - 0,05 m.

Figura 18 - Saturação de bases (V%) no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

O deslocamento de cátions básicos (K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) é dificultado devido à adsorção pelas cargas negativas variáveis geradas com a elevação do pH (CAIRES et al., 2004). A formação de pares iônicos entre os cátions do solo e os compostos inorgânicos pode ocorrer com os próprios produtos da dissolução do corretivo ou de ânions liberados pela exsudação radicular na rizosfera, tais como OH^- e HCO_3^- , além de outros ânions, provenientes da mineralização de adubos ou da decomposição de resíduos vegetais do solo pelos microrganismos, na camada superficial, dentre eles o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}) e o cloreto (Cl^-) (ROSOLEM et al., 2003). Já os pares iônicos orgânicos, segundo Franchini et al. (2003), são formados por cátions do solo com compostos hidrossolúveis de baixa massa molar, os quais também têm origem na decomposição de resíduos vegetais e na exsudação radicular, mediante radicais $COOH$.

Figura 19 - Soma de bases (SB) no solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

Não houve efeito dos tratamentos e dos sistemas de produção na CTC em nenhuma das cinco profundidades (Figura 20). Única exceção para o sistema Safrá – Safrinha, onde o valor da CTC foi maior após a aplicação de calcário, na camada de 0,00 – 0,05 m (Figura 20). Sendo a CTC do solo estimada a partir da soma dos cátions Ca, Mg e K mais o teor de H+Al, existe certo incremento nos teores de Ca e Mg em razão da aplicação superficial dos corretivos. Então, a CTC pode ter sido superestimada. Mesmo assim, é válido enfatizar que a grande contribuição da aplicação superficial dos corretivos na densidade superficial de cargas elétricas variáveis, já que aumenta a diferença entre os valores deste com relação ao Ponto de Carga Zero (PCZ) do solo.

Figura 20 - Capacidade de troca catiônica (CTC) do solo em função dos sistemas de produção (Safrá-Integração/forrageira (A), Safrá-Pousio (B), Safrá-Safrinha (C) e Safrá-Adubo Verde (D)) 24 meses após aplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio. NS: não significativo. DMS: diferença mínima significativa a 5% (Tukey)

4.2 Mineralogia do Solo

O quartzo é um mineral primário, geralmente encontrado na fração arenosa; no entanto, também pode estar presente fração argila. No tratamento saturado com K e aquecido a 500 °C, o pico de maior intensidade não desaparece, o que indica a presença desse mineral primário (Figura 21 e Tabela 5). O quartzo (SiO_2) é um dos minerais mais resistentes às intempéries, sejam elas físicas ou químicas, isso devido às ligações covalentes presentes na estrutura do mineral, o que se caracteriza pelo compartilhamento de elétrons entre Si-O, conferindo uma ligação fortemente estável. Os picos da caulinita desaparecem a 500 °C (K-500 °C), o que, após outros tratamentos, indica a presença desse mineral secundário (Tabela 5 e Figuras 21 e 22). O mesmo acontece para o pico da gibbsita, no entanto, este desaparece a 300 °C (K-300 °C), destacando então a presença do óxido de Al (Tabela 5 e Figura 21). Também há evidências do mineral anatásio (An), um dióxido de titânio (TiO_2), que

apresentou picos com valores de $d = 1,66$ e $1,89$ Å, para os tratamentos da fração argila com Fe (Tabela 5 e Figura 21); e $d = 1,63$ e $1,60$ Å, para a concentração dos óxidos (Tabela 5 e Figura 22). De forma geral, a Hematita (Hm) e a Goethita (Gt) foram os dois óxidos de ferro predominantes (Tabela 5 e Figuras 21 e 22).

Tabela 5 – Valores de d e minerais identificados nos diversos tratamentos da fração argila de um Latossolo sob SSD, na profundidade de 0,41-0,60 m

K 25 °C	K 300 °C	K 500 °C	Mg 25 °C	Mg c/ Etileno-glicol	Argila c/ Fe (Orientada)*	Argila c/ Fe (Pó)**	Óxidos	Minerais
d (Å).....								
13,68	-	-	14,41	14,50	-	-	-	<i>Caulinita (Kt)</i>
7,13	7,18	-	7,17	7,15	7,03	6,93	-	<i>Caulinita (Kt)</i>
4,81	-	-	4,83	4,82	-	4,33	-	<i>Gibbsita (Gb)</i>
4,37	4,43	-	4,42	4,42	-	-	-	<i>(Kt + Gb)</i>
-	-	-	-	-	4,24	-	-	<i>Feldspato-K</i>
-	-	-	-	-	-	-	4,15	<i>Goethita (Gt)</i>
-	-	-	-	-	-	-	3,65	<i>Hematita (Hm)</i>
3,56	3,57	3,53	3,58	3,58	3,54	3,51	-	<i>Quartzo (Qz)</i>
2,69	2,69	2,70	2,69	2,69	2,67	2,67	2,70	<i>Hematita (Hm)</i>
2,56	2,56	-	-	-	2,55	-	-	<i>Caulinita (Kt)</i>
2,51	2,51	2,52	2,50	2,52	2,49	2,46	2,57	<i>Hematita (Hm)</i>
2,37	2,38	-	2,38	2,38	-	-	-	<i>Caulinita (Kt)</i>
2,34	2,34	-	2,33	2,34	-	-	-	<i>Caulinita (Kt)</i>
-	2,30	-	-	2,29	2,31	2,32	-	<i>Caulinita (Kt)</i>
-	2,20	-	-	2,20	2,18	2,18	2,20	<i>Hematita (Hm)</i>
-	-	-	-	-	-	-	2,08	<i>Hematita (Hm)</i>
-	-	-	-	-	-	-	1,99	<i>Hematita (Hm)</i>
1,99	1,99	-	2,00	1,99	1,96	-	-	<i>Caulinita (Kt)</i>
1,89	-	1,89	1,89	1,89	1,89	-	-	<i>Anatásio (An)</i>
-	-	1,84	-	-	1,83	1,82	1,83	<i>Hematita (Hm)</i>
1,68	1,69	1,70	1,69	1,68	1,68	1,68	1,69	<i>Hematita (Hm)</i>
-	-	-	1,66	-	1,66	-	-	<i>Anatásio (An)</i>
-	-	-	-	-	-	-	1,63	<i>Anatásio (An)</i>
-	-	-	-	-	-	-	1,60	<i>Anatásio (An)</i>

* Valores de d da fração argila orientada, de acordo com Resende et al. (2005)

** Valores de d da fração argila em pó, de acordo com Chen (1977)

Figura 21 - Difratomogramas de raios-X da fração argila orientada, e tratada com K e Mg a diferentes temperaturas

Figura 22 – Difratomogramas de raios-X da fração argila concentrada em óxidos e total em pó e orientada

A caulinita, além do quartzo, foi o único mineral silicatado. Sua presença também foi confirmada com o desaparecimento do mineral, na fração argila concentrada dos óxidos (Figura 22). Isso acontece devido à utilização do hidróxido de sódio altamente concentrado ($\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$), que promove a dissolução dos minerais silicatados. A caulinita é o principal (e único) mineral silicatado em quantidades expressivas nos solos tropicais úmidos, altamente intemperizados (FONTES et al., 2001).

Segundo Childs (1981), a principal forma de ocorrência dos óxidos de ferro em solos tropicais úmidos deve-se a alguns minerais cristalinos, notavelmente a goethita e a hematita (Figura 22). A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é o óxido de Fe mais comum em solos no geral, por apresentar alta estabilidade termodinâmica (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996), e normalmente ocorre associada à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), nas regiões mais quentes do globo terrestre. Assim, nota-se a presença de ambos os óxidos de Fe cristalinos, com uma frequência ainda mais expressiva da hematita em relação à goethita (Figura 22). Mesmo que o acúmulo de óxidos de ferro seja favorecido em ambientes tropicais, é comum que seus teores variem desde muito baixos a até extremamente altos (KÄMPF et al., 1993).

Soares (2004) observou que os teores de hematita de Latossolos se correlacionaram com os teores de óxidos de ferro extraídos por DCB-Na, mas não observou nenhuma correlação para a goethita. O tipo de óxido, bem como sua cristalinidade e intensidade da substituição isomórfica por Al, são características importantes para a dissolução da hematita e da goethita (FONTES; WEED, 1996a). Schwertmann e Latham (1986) e Torrent et al. (1990) destacaram a dissolução preferencial da hematita em relação a goethita. Todavia, taxas de dissolução de goethitas mal cristalizadas são maiores quando comparadas as mais cristalinas. Dependendo da intensidade de substituição por Al, a goethita pode se tornar menos solúvel (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).

Somente dois óxidos de Al são naturalmente formados no solo, a *gibbsita*, um hidróxido, e a *bohemita* ($\gamma\text{-AlOOH}$), um oxihidróxido (SCHEIDEGGER et al., 1997). A gibbsita ($[\text{Al}(\text{OH})_3]$) é praticamente o único óxido de alumínio cristalino presente em solos tropicais úmidos (FONTES et al., 2001) e sua presença é ainda mais comum nos Latossolos e Argissolos brasileiros (FONTES; WEED, 1996b) (Tabela 5 e Figuras 21 e 22).

Os óxidos de ferro, de alumínio e de manganês têm papel importante nos solos tropicais. Com o avanço da dessilicatização, estes minerais tendem a ser encontrados em grandes quantidades, seja na forma de partículas discretas, seja como recobrimentos de superfícies orgânicas ou inorgânicas (COSTA; BIGHAM, 2009).

4.3 Especiação iônica do solo

4.3.1 Alumínio

A atividade da forma livre de alumínio ($a\text{Al}^{3+}$) correlacionou-se positivamente com a concentração total de alumínio em extrato aquoso (Al_t) nas três primeiras camadas (0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m), para todos os corretivos aplicados, bem como os sistemas de produção adotados, não havendo correlação para as duas últimas camadas amostradas (0,20-0,40 e 0,40-0,60 m) (Tabela 6). A forma iônica e livre de alumínio (Al^{3+}) é potencialmente a espécie química mais fitotóxica desse elemento (MA; FURUKAWA, 2003). As diferenças encontradas entre o Al_t e a $a\text{Al}^{3+}$ sugerem que a concentração total de alumínio não representa sua disponibilidade, muito menos seu potencial de fitoxidez (ZAMBROSI et al., 2007b), ao qual é atribuída a forma livre Al^{3+} . As concentrações totais dos elementos, os valores de pH e de I da solução do solo em extrato aquoso estão no ANEXO B (p. 141).

Em média, a $a\text{Al}^{3+}$ correspondeu a cerca de 3% do total da concentração de alumínio em todas as cinco camadas de solo estudadas, em conjunto com os corretivos e os diferentes sistemas de produção. Zambrosi et al. (2007b) e Cambri (2004) encontraram diferenças de 0,5% e 40%, respectivamente, no entanto, Cambri (2004) não determinou os teores de fluoreto (F^-) para o cálculo da atividade de alumínio em solução. Os íons fluoreto (ânions F^-) combinam-se facilmente com Al^{3+} (MERINO et al., 1998), diminuindo consideravelmente a $a\text{Al}^{3+}$ em solução. Isso acontece devido à alta constante de estabilidade ($\log \beta$) existente entre os complexos formados ($\log \beta \text{AlF}^{2+}$, AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} e AlF_6^{3-} = 6,13; 11,15; 15,00; 17,75; 19,37 e 19,84 a 20 °C, respectivamente). Inversamente proporcional, quanto maior for a constante de estabilidade de um par iônico, menor será a atividade das formas livres de ambos os íons em solução.

Bessho e Bell (1992) verificaram que a adição de resíduos orgânicos (no caso, folhas de plantas leguminosas e palha de plantas de feijão) e calcário (CaCO_3), em amostra proveniente de horizonte superficial de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), reduziu a atividade das espécies monoméricas de alumínio, o que correspondeu a 20% da concentração total de Al em solução. Isso acontece devido à formação de complexos do íon alumínio com os compostos orgânicos, liberados pelos resíduos vegetais, bem como às combinações de Al^{3+} com íons hidroxila (OH^-), residuais da reação do calcário na superfície do solo, sendo que ambos contribuem significativamente para redução da atividade de Al^{3+} em solução.

As correlações positivas encontradas entre o Al_t e a $a\text{Al}^{3+}$, nas três primeiras camadas, não dizem respeito a altas atividades da forma livre Al^{3+} , ou seja, aquelas de valores próximos

ao Al_t , mas sim à existência de reduzidas aAl^{3+} em comparação ao Al_t , pois existe uma maior atuação da matéria orgânica nas camadas mais superficiais do solo, com sua consequente liberação de compostos orgânicos de alta afinidade para a formação de complexos com Al^{3+} , o que diminui a atividade deste íon em solução (VANCE et al., 1996). Já nas camadas mais profundas, onde a matéria orgânica pouco atua, as baixas correlações podem estar relacionadas às diferenças entre as concentrações de compostos orgânicos e de fluoreto (F^-) em solução. A não correção do pH em subsuperfície, considerando que a aplicação dos corretivos ocorreu de forma superficial, também pode explicar que as baixas correlações podem estar relacionadas às diferenças entre as concentrações de hidroxilas (OH^-) e de fluoreto (F^-).

Tabela 6 - Correlação entre as concentrações totais de alumínio, cálcio, magnésio e potássio e suas respectivas atividades das formas livres em solução (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+), e silício e a atividade do ácido monossilícico (H_4SiO_4), em extratos de água para diferentes camadas de um Latossolo sob SSD ($p = 0,05$)

Profundidade (cm)	Elemento				
	Al	Ca	Mg	K	Si
0 - 5	$R^2 = 0,68$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$
	$r = 0,83$	$r = 0,99$	$r = 0,99$	$r = 0,99$	$r = 0,99$
	4×10^{-6}	2×10^{-5}	6×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}
5 - 10	$R^2 = 0,70$	$R^2 = 0,91$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 1$
	$r = 0,84$	$r = 0,95$	$r = 0,99$	$r = 0,99$	$r = 1$
	9×10^{-7}	2×10^{-5}	2×10^{-6}	9×10^{-7}	2×10^{-7}
10 - 20	$R^2 = 0,74$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 1$
	$r = 0,86$	$r = 0,99$	$r = 0,99$	$r = 0,99$	$r = 1$
	2×10^{-7}	4×10^{-6}	1×10^{-6}	5×10^{-7}	2×10^{-8}
20 - 40	$R^2 = 0,32$	$R^2 = 0,94$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$
	$r = 0,56$	$r = 0,97$	$r = 0,99$	$r = 0,99$	$r = 0,99$
	2×10^{-7}	2×10^{-5}	2×10^{-6}	4×10^{-7}	4×10^{-7}
40 - 60	$R^2 = 0,11$	$R^2 = 0,95$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 1$
	$r = 0,33$	$r = 0,97$	$r = 0,99$	$r = 0,99$	$r = 1$
	9×10^{-7}	1×10^{-5}	2×10^{-6}	3×10^{-7}	3×10^{-8}

Assim como ocorreu para Zambrosi et al. (2008), o alumínio foi detectado, em menores proporções na forma livre (Al^{3+}) e, em maiores proporções, formando complexos na solução do solo (Figuras 23, 24, 25 e 26), independentemente do corretivo ou do sistema de produção adotado. Segundo Drabeck et al. (2005), a toxidez à planta decresce na seguinte

ordem: Al_{13} polímeros (exceto para fosfatos e silicatos), Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, e AlSO_4^+ , porém, a toxidez dessas últimas quatro espécies nem sempre é considerada.

Figura 23 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Al na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá - Integração. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Al-OH = $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_3^0$; Al-F = $\text{Al}(\text{F})_2^+ + \text{Al}(\text{F})^{2+} + \text{Al}(\text{F})_3^0 + \text{Al}(\text{F})_4^-$. Outras espécies: AlHPO_4^+ ; $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3^+$; AlSO_4^+ ; $\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}$.

A forma livre Al^{3+} em extrato aquoso, tóxica as plantas, esteve presente em baixas porcentagens, mesmo nos tratamentos que não receberam calagem ou a silicatagem (Figuras

23, 24, 25 e 26). O maior valor foi 15%, observado para o sistema Safra – Safrinha na profundidade de 0,20-0,40 m, no tratamento controle (Figura 26), provavelmente devido a não formação de par iônico com o F^- , ânion não detectado (ANEXO B, Tabela B4). De forma geral, esta espécie foi a de maior ocorrência nas duas últimas camadas, maior ainda na camada de 0,40-0,60 m, onde há fraca atuação da MO e dos corretivos.

A espécie Al-COD foi, na média dos tratamentos, a predominante na maioria dos casos, sendo excepcionalmente superada pelas espécies de Al-F na camada de 0,00-0,20 m para os sistemas Safra – Integração e Safra – Pousio (Figuras 23 e 24, respectivamente), e pelas espécies de Al-OH na camada mais superficial (0,00-0,05 m) para os sistemas Safra – Pousio, Safra – Adubo-verde e Safra - Safrinha, onde foram aplicados ambos os corretivos, apenas o silicato de cálcio e de magnésio e apenas o calcário, respectivamente (Figuras 24, 25 e 26).

O sistema Safra – Pousio não mantém a cobertura vegetal no solo durante a entressafra, o que reduz o aporte de material orgânico no solo e, conseqüentemente o fornecimento de ácidos orgânicos, mineralizados durante o processo de decomposição da MO. Esses ácidos são responsáveis pelas ligações químicas e formação de complexos com o Al (Al-COD). Assim, explica-se a maior porcentagem das espécies de Al-OH com relação às espécies de Al-COD nas camadas mais superficiais, onde as hidroxilas (OH^-), liberadas pelas reações dos corretivos no solo, atuam fortemente, complexando o alumínio e diminuindo então sua reatividade ao longo do perfil do solo. Em relação aos outros sistemas de produção, onde os resultados foram semelhantes, a decomposição da MO no sistema Safra – Pousio vem ocorrendo de forma lenta, o que pode ser explicado por diversos fatores, inclusive uma maior extração de Si pelas plantas, no caso das gramíneas, que torna a estrutura da planta mais rígida e dificulta a rápida decomposição (KORNDÖRFER, 1999). Nas camadas mais profundas do solo, onde não há forte atuação dos componentes orgânicos nem dos corretivos, passa a prevalecer o F^- nas ligações com o Al (ZAMBROSI, 2004), o que também depende da concentração e atividade do íon fluoreto em solução.

De forma geral, até os 40 cm de profundidade ao longo do perfil do solo, concentra-se grande parte do sistema radicular das culturas de interesse agrícola, sendo a maior parte encontrada nos 10 primeiros cm. A complexação de Al por COD, até os 0,40 m de profundidade, também não foi afetada pelos tratamentos nos quais se usaram os corretivos de acidez do solo (ZAMBROSI, 2004). Cambri et al. (2004), em SSD, observaram que a proporção de Al-COD na solução do solo foi de aproximadamente 85% na camada de 0,0 – 2,0 m, e que sua proporção foi pouco afetada pela aplicação superficial de calcário. Adams et

al. (1999) também verificaram que quantidade de Al-COD correlacionou positivamente com as concentrações de substâncias húmicas dissolvidas (alta massa molar) em solos ácidos da Nova Zelândia. Assim, os ânions orgânicos dissolvidos são os complexantes de maior estabilidade com o Al em solução, e seu aporte depende da atividade da MO no solo.

Figura 24 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Al na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá - Pousio. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Al-OH = $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_3^0$; Al-F = $\text{Al}(\text{F})_2^+ + \text{Al}(\text{F})^{2+} + \text{Al}(\text{F})_3^0 + \text{Al}(\text{F})_4^-$. Outras espécies: AlHPO_4^+ , $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3^+$; AlSO_4^+ ; $\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}$

Figura 25 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Al na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safra – Adubo Verde. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Al-OH = $Al(OH)_2^+$ + $Al(OH)^{2+}$ + $Al(OH)_3^0$; Al-F = $Al(F)_2^+$ + $Al(F)^{2+}$ + $Al(F)_3^0$ + $Al(F)_4^-$. Outras espécies: $AlHPO_4^+$, $Al_2(PO_4)_3^+$; $AlSO_4^+$; $AlH_3SiO_4^{2+}$

As espécies ligadas ao íon F^- e a compostos orgânicos (COD), e o $Al(OH)_3$ não são consideradas tóxicas. Apesar de o Al_{13} (Al^{3+}) ser a espécie mais tóxica ou mais danosa ao sistema radicular das plantas, não é comumente presente em altas proporções nos solos (DRABECK et al., 2005), como o que foi demonstrado nesse estudo sob SSD. Mesmo sob

condições naturais de solos ácidos, onde se observam de baixas a moderadas concentrações de Al^{3+} em solução, os complexos formados entre alumínio e fluoreto (Al-F) e entre alumínio e carbono orgânico dissolvido (Al-COD) ainda prevalecem como a maioria das espécies de alumínio (MERINO et al., 1998).

O fluoreto (F^-), que compete intensamente com o COD, foi outro ligante responsável pela forte complexação de Al na solução do solo (Figuras 23, 24 e 25), sendo de fundamental importância a magnitude de tal complexação, principalmente em condições elevadas de acidez do solo ($\text{pH} < 4,8$), por ser baixa a toxidez da espécie Al-F_x formada (ALVA; SUMNER, 1988).

Enquanto o F^- e o COD complexam o Al em altas proporções, outros ânions como o sulfato (S-SO_4^{2-}) e o fosfato ($\text{P-H}_x\text{PO}_4^x$) geralmente formam pares iônicos em menores escalas (“outras espécies”). O mesmo foi observado por Zambrosi et al. (2008). No presente estudo, o sulfato e o fosfato representaram suas maiores proporções somente nas amostras nas quais não se detectou o íon fluoreto, ou quando ele foi detectado em baixíssimas concentrações (Figuras 23, 24, 25, 26 e ANEXO B). A complexação de Si por Al e formação da espécie $\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}$ apareceram em proporções insignificantes, não atingindo, no geral, nem 1% do total das espécies de Al.

Quando a complexação do Al pelo F^- é intensa, pode ter ocorrido aplicação de adubos fosfatados contendo flúor. No presente estudo, o teor médio de F^- nas amostras foi de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$, bem abaixo do normalmente presente em condições naturais, ao redor de 1 mg L^{-1} (NOEMMIK, 1953). Então, os complexos de alumínio com fosfatos e sulfatos prevalecem sobre os Al-F_x nas amostras com reduzidas ou ausentes concentrações de F^- , mas quase sempre menores que as proporções de Al-COD .

O sulfato e o fosfato possuem valores similares de constante de ligação para a formação de complexos com o Al, ambos muito menores que os valores da constante de ligação entre Al e F^- (LINDSAY; WALTHALL, 1996b). Esses complexos seguem a ordem decrescente de estabilidade $\text{AlF}^{2+} > \text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+} > \text{AlSO}_4^+$ com valores de $\log K_0$ iguais a 6,98, 3,50 e 3,10, respectivamente (LINDSAY; WALTHALL, 1995). Em muitos casos, as espécies químicas $\text{Al-H}_x\text{PO}_4^x$ (AlHPO_4^+ + $\text{Al}_2\text{PO}_4^{3+}$) não são praticamente detectadas (ZAMBROSI, 2004), também devido à baixa concentração do íon fosfato em solução (ANEXO B). Nolla e Anghinoni (2006) verificaram a ausência do fosfato de alumínio na solução de um Latossolo sob SSD, mesmo após a aplicação de altas fontes de P. O sulfato também influenciou minimamente o comportamento do Al em solução. De acordo com Álvarez et al. (2002), a espécie AlSO_4^+ , atóxica aos vegetais (PAVAN et al., 1982), raramente ocorreu nos solos

espanhóis, com diferentes materiais de origem. Zambrosi et al. (2008) relataram pequenos incrementos na participação da espécie Al-SO_4^+ , mesmo após a aplicação de gesso.

A calagem e a silicatagem promoveram aumento das formas hidroxiladas de Al (Al-OH) devido ao aumento do pH da solução, principalmente na primeira camada, (Figuras 24, 25 e 26), sendo tais formas consideradas menos tóxicas aos vegetais do que a forma livre Al^{+3} . A faixa de variação do pH nesta camada (0,00 - 0,05 m), considerando o sistema Safra – Pousio, foi de 4,8 para o controle a 6,1 e 6,4, respectivamente, para o calcário e o silicato de cálcio e magnésio reaplicados em superfície (ANEXO B10). Para a mesma camada, no sistema Safra – Adubo-verde, o valor de pH foi menor também para a testemunha (pH = 5,3) e maior para o silicato (pH = 6,1); já no sistema Safra – Safrinha, o tratamento controle também teve o menor valor de pH (5,2), sendo o maior valor observado após adição de calcário (pH = 6,3) (ANEXOS B7 e B4, respectivamente). Os resultados corroboraram os de Zambrosi et al. (2008).

O pH do solo tem importante papel na formação de pares iônicos ou na precipitação do Al (ALVA; SUMNER, 1988), principalmente no que diz respeito às formas hidroxiladas. Consequentemente, a magnitude da amenização da toxicidade de Al pelo calcário e pelo silicato de cálcio e de magnésio é dependente do pH da solução do solo, bem como da presença de compostos orgânicos e fluoreto e suas respectivas concentrações e atividades em solução. Dentre as espécies de Al formadas na solução do solo, as espécies hidroxiladas de Al são as mais sensíveis às práticas de manejo, devido a sua dependência do valor de pH do solo (ZAMBROSI, 2004).

Figura 26 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Al na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrinha. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Al-OH = $Al(OH)_2^+ + Al(OH)^{2+} + Al(OH)_3^0$; Al-F = $Al(F)_2^+ + Al(F)^{2+} + Al(F)_3^0 + Al(F)_4^-$. Outras espécies: $AlHPO_4^+$, $Al_2(PO_4)_3^+$; $AlSO_4^+$; $AlH_3SiO_4^{2+}$

4.3.2 Cálcio

Independentemente da profundidade amostrada, dos sistemas de produção adotados e dos corretivos reaplicados, a forma livre de Ca (Ca^{2+}) foi predominante na solução do solo, enquanto o Ca-COD foi a segunda espécie (Figuras 27, 28, 29 e 30). Esse fator reflete a

influência marcante da MO e sua consequente decomposição e liberação de compostos orgânicos solúveis (COD) na especiação e complexação de Ca na solução do solo. Tal complexação é importante em solos que tiveram matéria orgânica acumulada em superfície, devido às práticas de manejo adotadas, como o SSD (ZAMBROSI et al., 2008).

A complexação de cálcio por ânions orgânicos facilita a mobilização vertical do elemento em profundidade nos solos, o que se dá a partir do acúmulo de resíduos orgânicos e liberação de ânions em superfície. Estes ânions complexam o cátion (Ca^{2+}) e favorecem sua lixiviação e mobilização (PAVAN, 1994; ZIGLIO et al., 1999; FRANCHINI et al., 1999, 2001; CASSIOLATO et al., 2000). Houve considerável complexação de Ca por COD até 60 cm de profundidade (Figura 27, 28, 29 e 30), e o mesmo foi observado por Zambrosi et al. (2008) até 80 cm de profundidade. Desse modo, há fortes evidências de que essa forma de lixiviação ocorre em áreas sob SSD. Todavia, a complexação de Ca solúvel por COD não foi considerada por diversos autores (ADAMS, 1971; CARVALHO; RAIJ, 1997; NOGUEIRA; MOZETO, 1990; CHAVES et al., 1991; CSILLAG; KAPOOR, 1987).

Pares iônicos entre cálcio e ânions inorgânicos (sulfato, cloreto e nitrato) na solução do solo também são agentes de complexação e consequente mobilização desse cátion ao longo do perfil do solo (SOPRANO; ALVAREZ, 1989; PAVAN et al., 1984; PIIRAINEN et al., 2002). No presente trabalho, o sulfato foi o ânion inorgânico que mais formou pares iônicos com o cálcio (CaSO_4) em todas as cinco camadas de solo amostradas, para todos os corretivos e sistemas de produção adotados. No entanto, a participação não superou os 5%, no geral. Também houve associações de Ca com fluoreto (CaF^+), fosfato ($\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$; $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$), cloreto (CaCl^+), e nitrato (CaNO_3^+) (“outras espécies”), representando, porém, quando presentes, menos de 1% do total de todas as espécies de Ca. Adams (1971) e Zambrosi et al. (2008) afirmam que os pares iônicos de Ca^{2+} com esses ânions (Cl^- e NO_3^-) não ocorrem ou são muito irrelevantes, enquanto o sulfato pode ter uma maior expressão em comparação aos outros ânions inorgânicos, porém ainda bem menor que o COD.

Figura 27 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Ca na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safra – Integração. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: CaCl^+ ; CaNO_3^+ ; CaF^+ ; $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$; $\text{CaH}_2\text{PO}_4^-$

Figura 28 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Ca na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá – Pousio. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: CaCl^+ ; CaNO_3^+ ; CaF^+ ; $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$; $\text{CaH}_2\text{PO}_4^-$

Os resultados de complexação de Ca com ânions inorgânicos corroboram os de Chaves et al. (1991) e Zambrosi et al. (2008), que afirmam que o NO_3^- , Cl^- e o SO_4^{2-} são os principais ligantes inorgânicos do Ca em solução, porque estão na composição da maioria dos fertilizantes de uso agrícola. A ligação de Ca com ânions inorgânicos segue a seguinte ordem

decrecente de estabilidade: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, sendo a estabilidade de cada complexo dependente da atividade dos ânions em solução (LINDSAY, 1979).

A formação desses pares iônicos, além de atuar diretamente na mobilidade do cálcio (lixiviação), interfere na disponibilidade aos vegetais. Com esses pareamentos iônicos, o potencial químico ou a disponibilidade real do íon são diminuídos (ZAMBROSI, 2004). Chaves et al. (1991) observaram que a absorção de Ca pelas raízes de cafeeiro (após aplicação de sais de Ca) em dois solos ácidos do norte do Paraná (Latosolo Roxo distrófico e Latossolo Vermelho-Escuro distrófico) seguiu a seguinte ordem: $\text{Ca}^{2+} > \text{CaNO}_3^+ > \text{CaCl}^+ > \text{CaSO}_4^0$.

Ernani et al. (2001) e Zambrosi et al. (2008) não observaram incrementos significativos na porcentagem do CaSO_4^0 , em solos ácidos mesmo após a gessagem, a qual é responsável pela elevação dos teores de SO_4^{2-} na solução do solo, apresentando então distribuição percentual constante ao longo dos tratamentos e das profundidades de amostragem. A calagem e a silicatagem não apresentaram efeitos evidentes na distribuição das espécies de cálcio, sem notáveis mudanças na comparação entre as profundidades. Ao contrário de Zambrosi (2004), a forma livre de Ca (Ca^{2+}) não diminuiu com o aprofundamento no perfil do solo, mantendo sua atividade elevada e em correlação positiva com as concentrações totais de Ca no extrato aquoso (Tabela 6). Em média, a atividade de cálcio ($a\text{Ca}^{2+}$) correspondeu a 65% do Ca_t , para as cinco camadas estudadas (Tabela 6).

Não havendo diferenças entre as aplicações de calcário e silicato de Ca e Mg para nenhuma das cinco profundidades amostradas, pode-se inferir que as correlações positivas obtidas entre a atividade das formas livres de Ca ($a\text{Ca}^{2+}$) e as concentrações totais do elemento em solução (Ca_t) são decorrentes do incremento da $a\text{Ca}^{2+}$ como consequência dos maiores teores de Ca_t em solução, os quais são representados pelas maiores porcentagens obtidas com a forma livre Ca^{2+} (Tabela 6 e Figuras 27, 28, 29 e 30). Zambrosi et al. (2007b) destacaram incrementos nas concentrações solúveis de Ca e suas respectivas atividades da forma livre até os 0,8 m, enfatizando a importância do enriquecimento do subsolo quanto ao suprimento de Ca para o sistema radicular das plantas.

Figura 29 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Ca na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safra – Adubo Verde. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: CaCl^+ ; CaNO_3^+ ; CaF^+ ; $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$; $\text{CaH}_2\text{PO}_4^-$

Figura 30 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Ca na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá – Safrinha. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: CaCl^+ ; CaNO_3^+ ; CaF^+ ; $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$; $\text{CaH}_2\text{PO}_4^-$

4.3.3 Magnésio

Assim como para o Ca, o COD foi o principal ligante de Mg na solução do solo (Mg-COD), porém em proporções menores que o Ca-COD. As formas livres (Mg^{2+}) foram predominantes e em proporções ainda maiores que o Ca^{2+} (Figuras 31, 32, 33 e 34). De forma

geral, entre os ânions inorgânicos, a interação com o sulfato (MgSO_4^0) ocorreu em proporções próximas a 3%, ou seja, menores que o CaSO_4^0 , em que se observou até 5% dessas espécies. Única exceção foi a camada de 0,20-0,40 m no Sistema Safra – Integração e no tratamento controle, onde se observou aproximadamente 15% de Mg-SO_4 , sendo o mesmo válido para o Ca-SO_4 (Figuras 31 e 27, respectivamente). Nogueira e Mozeto (1990) observaram que o par iônico MgSO_4 representou no máximo 1,5% do total das espécies de Mg na solução de solos do estado de São Paulo, com diferentes características químicas e físicas.

O ânion inorgânico com maior participação na movimentação do Mg é o sulfato (SO_4^{-2}), o que explica a intensa lixiviação de Mg quando o gesso é aplicado (ZAMBROSI, 2004). O complexo MgSO_4^0 contribui significativamente para a concentração total de Mg^{2+} em solução quando a concentração de SO_4^{-2} está acima de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (LINDSAY, 1979).

As formas de Mg com outros ânions inorgânicos, tais como o fluoreto (MgF^+), fosfato ($\text{MgHPO}_{4(\text{aq})}$), nitrato (MgNO_3^+), e cloreto (MgCl^+) foram detectadas em proporções próximas de 0% do total (“outras espécies”) (Figuras 31, 32, 33 e 34). Os complexos de magnésio com cloreto e com nitrato possuem constantes de estabilidade muito próximas ($\log K_0 \sim 0,6$), mas são de mínima significância em solução (LINDSAY, 1979).

Da mesma forma que ocorreu com o Ca, a proporção da forma livre de Mg (Mg^{2+}) foi muito maior do que a sua associação com ânions orgânicos e, principalmente, inorgânicos (Tabela 6). Dos ânions inorgânicos, o nitrato também não formou par iônico em proporções significativas com o Mg, o que pode indicar pouca movimentação deste cátion em profundidade. Os ânions orgânicos apresentaram contribuição significativa ao movimento de Mg, pois foram os componentes da solução do solo que se combinaram em maior proporção com este cátion ao longo de todas as profundidades estudadas, assim como observado por Zambrosi (2004). As concentrações totais de Mg em extrato aquoso (Mg_t) correlacionaram-se de forma altamente positiva com as aMg^{2+} em todas as camadas (Tabela 6). Em média, a aMg^{2+} correspondeu a 81% da concentração total de Mg nas cinco camadas estudadas, ou seja, ainda maior que a porcentagem da aCa^{2+} com relação ao Ca_t . Tal fato também pode ser explicado pelas maiores porcentagens de Mg^{2+} e menores de Mg-COD em comparação aos Ca^{2+} e Ca-COD, respectivamente.

Figura 31 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Mg na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá – Integração. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: $MgCl^+$; $MgNO_3^+$; MgF^+ ; $MgHPO_4(aq)$

Figura 32 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Mg na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safra – Pousio. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: $MgCl^+$; $MgNO_3^+$; MgF^+ ; $MgHPO_4(aq)$

Figura 33 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Mg na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá – Adubo Verde. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: $MgCl^+$; $MgNO_3^+$; MgF^+ ; $MgHPO_4(aq)$

Figura 34 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Mg na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safra – Safrinha. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4). Outras espécies: $MgCl^+$; $MgNO_3^+$; MgF^+ ; $MgHPO_4(aq)$

4.3.4 Potássio

A atividade da forma livre de K (aK^+) não foi afetada por nenhum dos tratamentos (Tabela 6), mesmo nas duas camadas mais profundas, quando as concentrações totais de K foram reduzidas (ANEXOS B2, B5, B8 e B11). A atividade dos íons livres de K

correlacionou positivamente com as concentrações solúveis (Tabela 6), podendo-se dizer que as elevadas aK^+ corresponderam às concentrações totais do íon em solução (K_t). Em média, a aK^+ correspondeu a 96% do total da concentração de K em solução, para todas as profundidades, sendo tal valor bastante semelhante ao constatado por Zambrosi et al. (2007b), que observaram o valor de 95% para tal atividade. O potássio, diferentemente do Ca e do Mg, não foi complexado por ânions orgânicos em solução. Assim como no estudo de Zambrosi (2004), as porcentagens de pares iônicos para o K ($KCl_{(aq)}$, KNO_3 e KSO_4^-) representaram menos de 1% do total, independentemente do sistema de produção, do tratamento e da profundidade amostrada.

Em solos bem drenados, os complexos com o K têm muito pouca relevância (LINDSAY, 1979). Em solos tropicais úmidos com altos teores de argila, os óxidos de Fe formam fortes agregados nos Latossolos e, portanto, permitem a lixiviação e facilitam a drenagem. No entanto, a interação de potássio com ânions na solução do solo afeta a lixiviação da forma catiônica monovalente (K^+), pois o potássio acompanha ânions para se movimentar ao longo do perfil do solo (ROSOLEM et al., 2006).

4.3.5 Silício

O ácido monossilícico (H_4SiO_4) prevaleceu em todas as camadas do solo, todas as profundidades, e para todos os sistemas de produção, independentemente do corretivo aplicado (Figuras 35, 36, 37 e 38), o que era esperado em Latossolos com a faixa de variação de pH observada nos extratos de água. A espécie H_4SiO_4 , de forma geral, representou quase 100% das espécies de Si na solução do solo, salvo algumas exceções (Figuras 35, 36, 37 e 38). A atividade da forma livre mais protonada de Si, no extrato de água proveniente do solo (aH_4SiO_4) também não foi afetada pelos tratamentos (Tabela 6), mesmo para as camadas mais profundas, onde as concentrações de H_4SiO_4 foram reduzidas (ANEXOS B2, B5, B8 e B11). A atividade de H_4SiO_4 correlacionou positivamente com as concentrações solúveis dessa espécie (Tabela 6), ou seja, as elevadas aH_4SiO_4 corresponderam às concentrações totais da espécie em solução (H_4SiO_{4t}), o que destaca ainda mais a forte presença do ácido monossilícico na solução do solo. Em média, a aH_4SiO_4 correspondeu a 99,8% do H_4SiO_{4t} em solução.

Figura 35 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Si na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá – Integração. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4)

Figura 36 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Si na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá – Pousio. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4)

Figura 37 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Si na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrá – Adubo Verde. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4)

Figura 38 - Corretivos de acidez e espécies químicas de Si na solução de um Latossolo sob SSD, sistema Safrinha. A = 0-5 cm; B = 5-10 cm; C = 10-20 cm; D = 20-40 cm e E = 40-60 cm. Barras verticais representam o desvio da média (n = 4)

Em valores de pH próximos a 7,0, somente 0,2% da forma H_4SiO_4 ioniza para a forma negativa (ânion silicato $H_3SiO_4^-$), sendo que o grau de ionização decresce com o decréscimo do pH (MCKEAGUE; CLINE, 1963). Para as condições do presente estudo, nota-se a presença bastante reduzida, no geral de aproximadamente 0,2 %, de espécies de alumínio em complexo com os ânions silicato ($AlH_3SiO_4^{2+}$), que poderia ser responsável pela diminuição da fitotoxicidade do Al^{3+} em solução. Se os valores de pH ultrapassam a neutralidade, a

presença de silicato em solução aumenta à medida que o pH aumenta. No entanto, outros complexos do íon alumínio possuem uma constante de estabilidade ainda maior que o H_3SiO_4^- e passam a prevalecer em solução, como é o caso dos complexos de Al formados com hidroxilas (Figura 39).

Considerando uma solução com a presença apenas de alumínio e de silício em frações equimolares, sabe-se que a espécie $\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}$ encontra-se presente em solução nas faixas de pH que variam de 3,5 a 6,5, como o que geralmente é encontrado em solos tropicais úmidos, sendo que sua porcentagem em solução pode chegar até aproximadamente 10% da distribuição das espécies em valores de pH próximos a 5,5 (Figura 39). A atividade dessas espécies acompanha proporcionalmente suas concentrações em solução. Vale enfatizar que a presença de mais íons em solução, dependendo de suas concentrações e respectivas atividades, altera a distribuição de todas as possíveis espécies em solução.

Figura 39 - Distribuição das espécies de silício e alumínio em função do pH. Figura feita com auxílio do programa computacional Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013)

A espécie de aluminossilicato ($\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}$) em solução representou aproximadamente 2% no sistema Safra-Integração, na camada de 0,00-0,05m, onde o calcário foi aplicado superficialmente (Figura 35). Nessa amostra, o valor de pH, 24 meses após a aplicação do calcário, foi 5,7 (ANEXO B1), e as concentrações de alumínio e silício foram de 0,39 e 0,36 mmol L^{-1} , respectivamente (ANEXO B2), ou seja, consideravelmente maiores em comparação aos outros tratamentos e outros sistemas de produção, nas cinco profundidades (ANEXO B). Assim, as altas concentrações também podem ter influenciado a atividade desses íons em solução e, conseqüentemente, as espécies formadas, tendo comportamentos

semelhantes aos demonstrados nas soluções sintéticas (Figuras 4 e 35). Para o valor de pH analisado (5,7), o Al^{3+} ainda está presente em solução em quantidades suficientes para formar o par iônico $\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}$, sendo que a solubilidade da forma livre Al^{3+} fica nula após pH 6, e a do ânion silicato começa a aumentar a partir de pH próximo a 7 (meio neutro) (Figura 39).

Houve a formação de pares iônicos de ácido monossilícico com o sulfato em solução ($\text{H}_4\text{SiO}_4\text{--SO}_4^{2-}$), como o que foi notado para o Ca e Mg nos sistemas Safra – Integração (Figuras 27 e 31), em maiores proporções, e Safra – Pousio para o Si, nas camadas de 0,20-0,40 m e 0,05–0,10 m, respectivamente, em menores proporções (Figuras 35 e 36). A concentração média de S foi $142,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (ou 4570 mg dm^{-3}) para o Sistema Safra-Integração, no tratamento controle e na profundidade de 0,20-0,40 m (ANEXO B3), quantidade essa aproximadamente 4500 vezes superior à concentração de silício ($\text{Si} = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $1,02 \text{ mg dm}^{-3}$) para a mesma amostra, ou seja, um valor de S_{total} certamente muito acima do normal encontrado em solos, o que indica provável contaminação da área para a parcela em questão. Neptune et al. (1975) classificaram como médio o teor de S_{total} compreendido entre 209 e 398 mg kg^{-1} , para solos do Paraná, após digestão alcalina com NaOBr. Os teores de S para solos de clima tropical úmido seriam ainda menores do que aqueles para clima temperado, devido à lixiviação de sulfato ao longo do perfil do solo.

Dessa forma, o sulfato (SO_4^{2-}) predomina como espécie de S, ocupando por volta de 95% do total em solos, sendo o mesmo observado no presente estudo. Além disso, o percentual médio total, de todas as profundidades, foi de 82% para a atividade de sulfato (aSO_4^{2-}) com relação ao S_{total} (S_t), obtido nos extratos de água e o coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,99$ ($r = 0,99$). Para as duas últimas camadas, a relação percentual de aSO_4^{2-}/S_t foi de 82% e o coeficiente de determinação foi de $R^2 = 1$ ($r = 1$); e 85% com $R^2 = 0,99$; ($r = 0,99$), para 0,20-0,40 e 0,40-0,60 m, respectivamente (para todos os resultados, $p = 0,05$).

Em condições de solução sintética, e sem a interferência da presença e atividade de outros íons em solução, a presença da espécie de Si complexada com SO_4^{2-} (definida pelo par iônico $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{--SO}_4^{2-}$, $\log K_0 = -0,54$, Visual MINTEQ) é observada em porcentagens superiores a 25% para concentrações de S milhares de vezes superiores à de Si (Figura 40). Estes fatores se refletiram na formação da espécie $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{--SO}_4^{2-}$, em relação às outras espécies, diferentes da espécie H_4SiO_4 , mesmo na presença de outros íons em solução (Figura 35). A gessagem (pós-calagem), bem como a adoção de SSD, é prática que pode aumentar os teores de SO_4^{2-} no solo. A primeira, por promover a mobilidade de SO_4^{2-} até camadas mais profundas (onde há boa parte das raízes) e, conseqüentemente, complexar elementos tóxicos e

dispor outros em solução e, a segunda, por garantir a mineralização do $S_{\text{orgânico}}$, responsável por mais de 90% do total de S em solos (NEPTUNE et al., 1975).

A espécie de Si (Si^{4+}) complexada com o íon fluoreto (F^-) também foi detectada, porém em concentrações próximas a zero, mesmo possuindo uma constante de estabilidade relativamente alta (SiF_6^{2-} , $\log K_0 = 30,18$). Isso acontece porque a espécie livre Si^{4+} quase não aparece na solução de solos tropicais ácidos, devido ao baixo valor de pH. A solubilidade de Si^{4+} acontece em ambiente alcalino, e essa forma livre ainda é minimamente complexada pelo fluoreto (F^-).

Figura 40 - Distribuição das espécies de silício (H_4SiO_4) e enxofre (SO_4^{2-}), relação S/Si = 4500 (0,9/0,0002 mol L^{-1}), em função do pH. Figura feita com auxílio do programa computacional Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2013)

4.4 Alumínio por RMN

4.4.1 Experimento de Ultrafiltração

Não houve diferença entre a filtração e ultrafiltração. Os teores de alumínio foram maiores na ultrafiltração que a filtração em alguns casos (0,22 μm e 0,45 μm), o que era inesperado (Tabelas 7 e 8). Após filtração a 0,22 μm não se observam partículas coloidais pós-filtração, mas somente alumínio dissolvido em solução, o que é necessário para detecção pela espectroscopia de RMN em estado líquido. As soluções padrão (baixo pH, adição de HCl 0,5 mol L^{-1} ; e alto pH, adição de NaOH 0,5 mol L^{-1}) com cloreto de alumínio - AlCl_3 37 mmol L^{-1} (MATTHIAS, 2003) foram usadas como soluções padrão para as análises de ICP-AES. A solução de KCl 1 mol L^{-1} foi usada como o branco.

Tabela 7 - Teores totais de Al e Si determinados por ICP-AES após a ultrafiltração em três tamanhos de poro de ultrafiltros em três amostras de solo (DL = Limite de Detecção)

Prof. cm	Sistema de Produção	Tratamento	Temperatura °C	Extração horas (h)	Ultrafiltração MWCO	Almg L ⁻¹	Simg L ⁻¹	pH KCl 1 mol L ⁻¹
						1073	<DL*	1,0
						1112	0,037	13,0
0-5	Safra - Safrinha	Calcário	20	1	10.000	0,03	0,97	6,4
			70	24	10.000	0,04	3,64	7,3
			20	1	50.000	0,03	0,92	6,3
			70	24	50.000	0,03	3,58	7,2
			20	1	100.000	<DL**	0,98	6,4
			70	24	100.000	0,03	3,50	7,2
5-10	Safra - Adubo-verde	Silicato	20	1	10.000	0,46	0,61	4,9
			70	24	10.000	0,42	3,15	4,8
			20	1	50.000	0,46	0,83	4,8
			70	24	50.000	0,40	3,50	4,8
			20	1	100.000	0,45	0,87	4,8
			70	24	100.000	0,51	3,30	4,8
10-20	Safra - Forrageira	Controle	20	1	10.000	8,63	0,77	4,2
			70	24	10.000	6,18	3,13	4,1
			20	1	50.000	8,75	0,82	4,2
			70	24	50.000	5,99	3,10	4,1
			20	1	100.000	8,73	0,60	4,2
			70	24	100.000	6,88	3,15	4,2

* < 0.020 mg L⁻¹ (valores não levam em consideração o fator de diluição)** < 0.030 mg L⁻¹ (valores não levam em consideração o fator de diluição)

Tabela 8 - Teores totais de Al e Si determinados por ICP-AES em três amostras de solo após a filtração em filtros com dois tamanhos de poro (DL = Limite de Detecção)

Prof. cm	Sistema de Produção	Tratamento	Temperatura °C	Extração horas (h)	Filtração µm	Almg L ⁻¹	Simg L ⁻¹	pH KCl 1 mol L ⁻¹
						1103	<DL*	1,0
						1050	0,04	13,0
0-5	Safra - Safrinha	Calcário	20	1	0,22	<DL**	1,09	6,0
			70	24	0,22	0,04	3,07	6,6
			20	1	0,45	0,04	0,79	7,1
			70	24	0,45	0,04	2,76	6,9
5-10	Safra - Adubo-verde	Silicato	20	1	0,22	0,36	0,59	4,8
			70	24	0,22	0,32	2,60	4,6
			20	1	0,45	0,37	0,46	4,9
			70	24	0,45	0,30	1,67	4,7
10-20	Safra - Forrageira	Controle	20	1	0,22	6,71	0,54	4,2
			70	24	0,22	4,32	2,42	4,0
			20	1	0,45	5,24	0,44	4,8
			70	24	0,45	4,09	2,22	4,3

* < 0.020 mg L⁻¹ (valores não levam em consideração o fator de diluição)** < 0.030 mg L⁻¹ (valores não levam em consideração o fator de diluição)

4.4.2 Análise Quantitativa de ²⁷Al NMR

Os espectros de ²⁷Al NMR das amostras de solo extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ forneceram os mesmos picos das amostras (sintéticas) que foram usadas para curva de calibração, somente variando a intensidade de cada pico. Os mesmos parâmetros foram então estabelecidos para as 144 amostras extraídas e filtradas, mas os picos de alumínio foram

visualizados em apenas 65 destas. Os picos de ^{27}Al NMR foram observados somente para as amostras de solo com, no mínimo, $12,8 \text{ mg L}^{-1}$ do elemento (determinações do teor de alumínio por ICP-AES). É improvável que todas as amostras contivessem cerca de 13 mg L^{-1} de alumínio na forma de partículas coloidais. Portanto, os teores de alumínio na solução foram extremamente significantes para sua determinação na análise quantitativa de RMN (RMNQ) em estado líquido.

As razões de Integração foram feitas para todas as 65 amostras e os teores totais de alumínio foram determinados por meio de cálculos da equação, a partir da curva de calibração (Figura 7). A correlação entre os valores dos teores totais de alumínio da análise de ICP-AES e RMN, para todas as 65 amostras, encontra-se na figura 41 (ANEXO C). A determinação dos níveis de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pela RMNQ, correlacionaram positivamente com as concentrações totais de Al pela análise de ICP-AES (Figura 41).

Figura 41 - Correlação entre as concentrações de Al (mg L^{-1}) de NMR X ICP (*DF = fator de diluição)

4.4.3 Complexação de Al por ácidos orgânicos

Houve picos de alumínio complexados com oxalato (Figura 42), mas a extração com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ não teve interferência nessa complexação. Matthias (2003) observou os mesmos resultados. Tais fatos levam a conclusão de que os picos providenciados pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{27}Al NMR), para as 65 amostras de terra, foram apenas referentes ao complexo de alumínio hexa-hidratado ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) na região de

0 ppm do espectro. Para estes, os teores de alumínio foram consideráveis, mas com uma quantidade insuficiente de ácidos orgânicos dissolvidos em solução. Portanto, o KCl 1 mol L⁻¹ não interferiu em nenhum espectro de alumínio das amostras de solo, fornecidos pela RMN.

Ao usar o ácido oxálico como ligante, os sinais de ressonância foram visíveis nos espectros de soluções com razões equimolares (ligante/alumínio 1:1). Como observado por Matthias (2003), e de acordo com a figura 42, as espécies coexistentes em valores de pH entre 3,7 e 4,2 foram os complexos de alumínio hexa-hidratado ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$ a ~ 0,0 ou 0,2 ppm), monooxalato de alumínio ($[Al(C_2O_4)]^+$ a ~ 6,4 ou 6,5 ppm) e dioxalato de alumínio ($[Al(C_2O_4)]^-$ a ~ 11,6 ppm). Essas espécies de alumínio complexadas com oxalato não foram observadas na espectroscopia de amostras de solo contendo o mesmo extrator (KCl 1 mol L⁻¹), quando a RMN foi aplicada.

A diferença entre as intensidades dos picos (Figura 42) é proporcional aos teores dos elementos em solução. Assim, amostras sintéticas, com teores mais elevados de Al e oxalato, apresentarão picos característicos mais intensos em comparação às aquelas com teores menores (Figura 42). O mesmo é válido para a solução proveniente das amostras de solo e seus respectivos teores de alumínio extraídos com KCl 1 mol L⁻¹.

Para as amostras de solo, a não detecção dos picos de Al complexados com o COD pode ser atribuída a diversos fatores, dentre eles o uso do extrator KCl 1mol L⁻¹ que, por ser altamente concentrado e com alto fator de diluição (extrator:solo = 10:1), pode inibir e/ou reduzir as relações entre Al-COD em solução, verificadas em altas porcentagens nos extratos aquosos (solo:água = 1:1). A presença do sal não interfere nas espécies em solução; no entanto, as soluções sintéticas de Al-oxalato em KCl 1 mol L⁻¹ viabilizaram garantir uma concentração já conhecida do ácido orgânico, sendo que o mesmo não aconteceu para as amostras de solo. Além do mais, como a concentração de Al em solução deve ser de moderada a alta para detecção dos picos em RMN, o sal extrai maiores teores de Al em solução em comparação a água, o que permite que mais amostras forneçam o pico de Al, para assegurar melhor veracidade das informações. Outro fator é que, mesmo o oxalato sendo o principal composto orgânico de baixa massa molar complexante de Al, aqueles de alta massa molar (ácidos húmicos e fúlvicos) e também componentes do COD podem predominar nos mecanismos de complexação com o Al. Todavia, o alto fator de diluição de um sal altamente concentrado, que altera a relação Al/extrato aquoso, pode reduzir e/ou inibir a expressão de tais complexões em solução.

Figura 42 - Espectro de ^{27}Al NMR de três soluções equimolares de alumínio-oxalato em KCl 1 mol L⁻¹ (1,85 (A); 3,70 (B) e 18,5 mM Al (C)) em diferentes valores de pH (4,15 (A); 3,98 (B) e 3,65 (C))

4.4.4 pH e teores totais de Si e Al pela ICP – AES

Os valores de pH nos extratos de cloreto de potássio foram maiores após reaplicação de calcário e de silicato de cálcio e magnésio somente para a camada mais superficial (profundidade de 0,00-0,05 m) no sistema Safra – Integração, Safra – Pousio e Safra – Adubo verde, e para a mesma profundidade (0,00-0,05 m) no Sistema Safra – Safrinha, apenas quando o calcário foi aplicado (Tabelas 9 e 10).

Tabela 9 - pH do solo, concentrações de COD, Al, Si, e razões molares numéricas de Si/Al em extratos de KCl 1 mol L⁻¹ (determinado por ICP-AES) de três profundidades de um Latossolo após a reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção. * extratos de H₂O ultrapura (razão solo: solução 1:1) (WOLT, 1994). **Extratos de KCl 1 mol L⁻¹ (razão solo:solução 1:10)

Solo: Solução 1:10									
Prof.	Tratamento	pH.....		COD		Al.....		Si.....	
cm		H ₂ O*	KCl**	H ₂ O*	H ₂ O*	KCl (RMN)**	KCl (ICP)**	Si/Al	
.....mmol L ⁻¹									
Safra - Forrageira									
0-5	Controle	4,7 b	4,1 b	5,5 a	0,17 a	74,1	3,32 a	0,55 b	0,16
	Silicato	6,1 a	6,1 a	6,1 a	0,1 a	-	0,06 b	0,76 a	13,39
	Calcário	5,7 a	6,2 a	8,0 a	0,39 a	-	0,09 b	0,46 b	5,26
5-10	Controle	4,6 b	4,1 a	3,0 a	0,03 a	94,1	4,13 a	0,52 a	0,13
	Silicato	5,3 a	4,5 a	3,7 a	0,07 a	-	0,99 b	0,55 a	0,55
	Calcário	5,1 ab	4,6 a	5,3 a	0,07 a	-	1,20 b	0,46 a	0,38
10-20	Controle	4,7 a	4,1 a	1,9 a	0,01 a	84,9	3,73 a	0,53 a	0,14
	Silicato	4,8 a	4,2 a	1,9 a	0,01 a	57,9	2,76 a	0,50 a	0,18
	Calcário	4,9 a	4,3 a	2,9 a	0,01 a	-	2,65 a	0,50 a	0,19
Safra - Safrinha									
0-5	Controle	5,2 b	4,6 b	5,7 a	0,39 a	-	0,72 a	0,66 a	0,91
	Silicato	5,8 ab	5,4 b	4,5 a	0,04 a	-	1,09 a	0,60 a	0,55
	Calcário	6,3 a	6,5 a	6,5 a	0,13 a	-	0,04 a	0,45 b	12,63
5-10	Controle	5,0 a	4,3 a	3,7 a	0,08 ab	-	1,32 a	0,50 b	0,38
	Silicato	5,3 a	4,7 a	4,0 a	0,06 b	-	0,77 a	0,54 a	0,70
	Calcário	5,5 a	4,9 a	5,4 a	0,13 a	-	0,26 a	0,43 ab	1,67
10-20	Controle	4,9 a	4,2 a	1,6 a	0,01 a	37,1	1,93 a	0,59 a	0,31
	Silicato	5,2 a	4,4 a	2,2 a	0,02 a	-	1,31 a	0,55 a	0,42
	Calcário	0,2	4,4 a	3,6 a	0,03 a	-	2,40 a	0,55 a	0,23
Safra - Adubo-verde									
0-5	Controle	5,3 b	4,6 b	4,8 a	0,23 a	-	0,96 a	0,56 b	0,58
	Silicato	6,1 a	6,3 a	5,2 a	0,04 a	-	0,14 a	1,41 a	10,01
	Calcário	5,9 ab	6,2 a	7,7 a	0,36 a	-	0,09 a	0,56 b	5,86
5-10	Controle	5,1 a	4,4 a	3,7 a	0,1 a	-	1,20 a	0,51 a	0,42
	Silicato	5,5 a	4,7 a	4,8 a	0,1 a	-	0,81 a	0,51 a	0,64
	Calcário	5,0 a	4,4 a	5,0 a	0,09 a	-	1,46 a	0,47 b	0,32
10-20	Controle	4,8 a	4,2 a	2,5 a	0,03 a	-	2,33 a	0,70 a	0,30
	Silicato	5,0 a	4,3 a	2,5 a	0,01 a	-	1,95 a	0,56 a	0,29
	Calcário	4,8 a	4,2 a	2,6 a	0,02 a	-	3,43 a	0,58 a	0,17
Safra - Pousio									
0-5	Controle	4,8 b	4,3 b	3,1 a	0,07 a	-	2,47 a	0,53 b	0,22
	Silicato	6,4 a	7,0 a	5,5 a	0,06 a	-	0,03 a	0,85 a	33,69
	Calcário	6,1 a	6,2 a	5,8 a	0,14 a	-	0,02 a	0,37 b	16,23
5-10	Controle	4,6 a	4,1 a	3,2 a	0,01 a	-	4,20 a	0,46 b	0,11
	Silicato	5,5 a	4,6 a	4,5 a	0,04 a	-	1,14 a	0,53 a	0,46
	Calcário	5,3 a	4,5 a	3,5 a	0,04 a	-	0,99 a	0,42 b	0,43
10-20	Controle	4,4 a	4,0 a	1,8 a	0,01 a	114,9	5,02 a	0,46 a	0,09
	Silicato	4,8 a	4,2 a	1,6 a	0,01 a	-	2,86 a	0,55 a	0,19
	Calcário	4,8 a	4,2 a	1,6 a	0,02 a	66,4	3,17 a	0,51 a	0,16

Mesmas letras minúsculas nas colunas, para as mesmas profundidades, dentro de cada sistema, não diferem (Tukey 5%)

Tabela 10 - pH de extratos de cloreto de potássio ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) em três profundidades de um Latossolo, 24 meses após a reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	pH ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$)		
	0 - 5	5 - 10	10 - 20
Safrá - Forrageira			
Controle	4,1 b	4,1 a	4,1 a
Silicato	6,1 a	4,5 a	4,2 a
Calcário	6,2 a	4,6 a	4,3 a
Desvio-padrão	0,5	0,3	0,1
CV%	10	6	3
Safrá - Pousio			
Controle	4,3 b	4,1 a	4,0 a
Silicato	7,0 a	4,6 a	4,2 a
Calcário	6,2 a	4,5 a	4,2 a
Desvio-padrão	0,6	0,3	0,1
CV%	10	7	2
Safrá - Safrinha			
Controle	4,6 b	4,3 a	4,2 a
Silicato	5,4 b	4,7 a	4,4 a
Calcário	6,5 a	4,9 a	4,4 a
Desvio-padrão	0,5	0,4	0,3
CV%	9	9	7
Safrá - Adubo-verde			
Controle	4,6 b	4,4 a	4,2 a
Silicato	6,3 a	4,7 a	4,3 a
Calcário	6,2 a	4,4 a	4,2 a
Desvio-padrão	0,7	0,4	0,1
CV%	12	8	3

Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem dentro de cada sistema (Tukey 5%)

O efeito dos baixos valores de pH reflete-se (somente para o sistema Safrá – Integração) nos níveis totais de alumínio no solo até a profundidade de 0,10 m. Não houve diferenças entre os teores totais de alumínio nos tratamentos em nenhum dos outros sistemas de produção, em nenhuma das profundidades (Tabela 11). Isso se deve ao fato de que as espécies de alumínio presentes no solo variam com o pH, ao passo que a concentração de alumínio no solo é inversamente proporcional ao valor de pH. Os teores mais baixos de Al foram observados em tratamentos que receberam a reaplicação superficial dos corretivos, no entanto, sem nenhuma diferença para os sistemas Safrá – Safrinha, Safrá – Pousio e Safrá – Adubo verde (Tabela 11). Mais especificamente, os menores níveis totais de Al foram observados até a profundidade de 0,10 m somente para o sistema Safrá – Integração e para ambos os corretivos em relação ao tratamento controle.

Considerando que os ácidos orgânicos desempenham forte papel como componentes de ligação com o Al em solução, isso também explica as evidências encontradas nas análises

de RMN, em que somente os complexos de alumínio hexa-hidratado foram encontrados ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$). Além do mais, baixos valores de pH incrementam a solubilidade de Al, fonte primária de toxidez às plantas em valores de pH abaixo de 5,5.

Os mecanismos de redução dos efeitos tóxicos de acidez de Al nas culturas, pela adição de silicatos, não acontecem somente pelo incremento nos valores de pH do solo (PULZ et al., 2008), mas também, segundo Exley (1998), pela presença de Si em solução ser responsável por parte da precipitação de Al como hidróxi-aluminossilicato. Assim, há redução na mobilidade de Al^{3+} ; formação de substâncias de íons de Al fracamente solúveis; adsorção de Al na superfície dos silicatos; e formação de compostos de Si solúvel nas raízes, que podem aumentar a tolerância das plantas ao Al^{3+} (MATICHENKOV; BOCHARNIKOVA, 2001). Todos os mecanismos citados atuam simultaneamente, uns prevalecendo sobre os outros, dependendo das condições do solo.

Tabela 11 – Teores totais de alumínio em três profundidades de um Latossolo, 24 meses após a reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	Al (ICP - $mg\ L^{-1}$)		
	0 - 5	5 - 10	10 - 20
Safr - Forrageira			
Controle	89,6 a	111,5 a	100,6 a
Silicato	1,5 b	26,7 b	74,5 a
Calcário	2,4 b	32,4 b	71,4 a
Desvio-padrão	22,7	35,2	31,7
CV%	73	62	39
Safr - Pousio			
Controle	66,5 a	113,5 a	135,4 a
Silicato	0,7 a	30,7 a	77,3 a
Calcário	0,6 a	26,8 a	85,4 a
Desvio-padrão	31,4	55,2	38,8
CV%	139*	97*	39
Safr - Safrinha			
Controle	19,5 a	35,5 a	52,0 a
Silicato	29,4 a	20,8 a	35,4 a
Calcário	1,0 a	6,9 a	64,6 a
Desvio-padrão	19,0	17,8	38,5
CV%	114*	85*	76
Safr - Adubo-verde			
Controle	25,9 a	32,4 a	63,0 a
Silicato	3,8 a	21,8 a	52,7 a
Calcário	2,6 a	39,4 a	92,6 a
Desvio-padrão	23,6	39,1	33,7
CV%	220*	125	49

Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem dentro de cada sistema (Tukey 5%)

*Altos valores de coeficiente de variação (CV%) representam *outliers* que não foram excluídos para os cálculos estatísticos (n = 4)

Após aplicação superficial de silicato de cálcio e magnésio, os maiores teores totais de silício nos extratos de KCl (1 mol L^{-1}) foram observados nos primeiros 10 cm de profundidade no sistema Safra – Pousio, e na primeira camada (0,00 – 0,05 m) nos sistemas Safra – Integração e Safra – Adubo verde (Tabela 12). Nos outros sistemas de produção, as culturas (além da safra) extraíram grandes quantidades de Si disponível na solução do solo. O subsequente retorno ao solo, pelo processo de decomposição da matéria orgânica, é vagaroso (e dependente de outros fatores, climáticos ou não). No geral, o silicato de cálcio e magnésio possui altos teores de silício solúvel, mas essa quantidade total de silício não está prontamente disponível às plantas. Além do mais, o KCl 1 mol L^{-1} não é um bom extrator do teor de Si disponível no solo. Contudo, a presença de Si pode ser capaz de interferir nas espécies de alumínio extraídas a partir do KCl 1 mol L^{-1} , através da formação de complexos e pares iônicos entre esses dois elementos.

Tabela 12 – Teores totais de Silício em três profundidades de um Latossolo, 24 meses após a reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio em quatro sistemas de produção

Si (ICP - mg L^{-1})			
Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20
Safra - Forrageira			
Controle	15,4 b	14,6 a	15,0 a
Silicato	21,2 a	15,4 a	14,0 a
Calcário	13,0 b	12,9 a	14,2 a
Desvio-padrão	2,5	2,0	1,3
CV%	15	14	9
Safra - Pousio			
Controle	15,0 b	12,8 b	13,0 a
Silicato	23,9 a	14,9 a	15,5 a
Calcário	10,3 b	11,9 b	14,3 a
Desvio-padrão	2,6	0,9	2,2
CV%	16	7	16
Safra - Safrinha			
Controle	18,4 a	14,0 ab	16,6 a
Silicato	16,7 a	15,1 a	15,5 a
Calcário	12,6 b	12,0 b	15,5 a
Desvio-padrão	1,6	1,1	3,0
CV%	10	8	19
Safra - Adubo-verde			
Controle	15,7 b	14,3 a	19,7 a
Silicato	39,7 a	14,4 a	15,7 a
Calcário	15,6 b	13,1 b	16,2 a
Desvio-padrão	10,2	0,3	3,5
CV%	43	2	20

Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem dentro de cada sistema (Tukey 5%)

Tanto a aplicação de silicato quanto a adoção do SSD (que contribui para a manutenção da MO na superfície do solo) afetam consideravelmente os teores totais de Si no solo. Os maiores valores da razão Si/Al foram presenciados no sistema Safra – Pousio com a aplicação do silicato e na primeira camada (0,00-0,05 m), também indicando que o silicato e a adoção de práticas de manejo, que promovam ou não a manutenção da matéria orgânica em superfície, têm considerável relevância (Tabela 13). O aporte de matéria orgânica é menor no sistema Safra-Pousio do que nos outros sistemas. Isso porque se utiliza apenas a cultura do arroz, permanecendo o solo em pousio nos períodos de entressafra. Com isso, a extração de Si do solo é menor pela ausência de outras culturas que teriam potencial para extração do elemento. Com isso, razão Si/Al é maior nesse sistema na camada de 0 – 5 cm do que no tratamento controle. Além disso, a aplicação superficial de silicato, com Si solúvel em sua composição, contribui para uma maior concentração de Si em solução, além da elevação do pH, que promove redução nos teores de Al no solo.

Há fortes evidências de que o Si, particularmente em gramíneas, desempenha um importante papel na degradação da palha (KORNDÖRFER, 1999), ou seja, quanto maior a concentração de silício nos resíduos vegetais deixados no solo (cobertura vegetal), menor a taxa de decomposição dos mesmos. Desse modo, seria interessante associar os teores de silício presentes na palha e sua interferência nos processos de decomposição (KORNDÖRFER, 1999). Mesmo com a aplicação superficial de silicatos, os teores de silício disponível no solo têm reduzido com o tempo, devido à alta extração desse nutriente pelas plantas gramíneas, as quais têm sido utilizadas na área experimental desde a instalação do experimento (Tabela 1).

Tabela 13 - Razão da concentração total de Si/Al, determinados por ICP-AES, em três profundidades de um Latossolo, 24 meses após a reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	Si/Al (mmol L ⁻¹)		
	0 - 5	5 - 10	10 - 20
Safr - Forrageira			
Controle	0,2 a	0,1 a	0,5 a
Silicato	20,3 a	1,9 a	0,2 a
Calcário	15,7 a	5,2 a	0,1 a
Desvio-padrão	11,4	4,8	0,4
CV%	95*	198*	134
Safr - Pousio			
Controle	2,7 b	0,1 a	0,1 a
Silicato	36,2 a	4,1 a	0,7 a
Calcário	17,7 ab	1,7 a	0,2 a
Desvio-padrão	8,9	2,2	0,5
CV%	47	111*	164
Safr - Safrinha			
Controle	5,5 ab	0,6 a	0,3 a
Silicato	1,6 b	10,7 a	2,1 a
Calcário	12,6 a	11,1 a	2,0 a
Desvio-padrão	4,1	14,0	2,9
CV%	62	188*	198*
Safr - Adubo-verde			
Controle	6,3 a	1,4 a	0,4 a
Silicato	29,1 a	6,9 a	0,3 a
Calcário	21,5 a	0,8 a	0,3 a
Desvio-padrão	15,6	6,8	0,2
CV%	83*	224*	48

Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem dentro de cada sistema (Tukey 5%)

*Altos valores de coeficiente de variação (CV%) representam os *outliers* de ambos os elementos (Si e Al) que não foram excluídos para os cálculos estatísticos (n = 4)

5 CONCLUSÕES

- 1- Para todos os sistemas de produção, o silício esteve quase que totalmente na forma de H_4SiO_4 , sendo que a atividade dessa espécie foi equivalente à sua concentração em solução, independente da profundidade amostrada e do tratamento aplicado.
- 2- Diferentemente do K, o Ca e Mg oferecem potencial para formação de complexos com o COD, sendo que as formas livres desses três cátions são as espécies que mais predominam, e suas concentrações totais se correlacionam fortemente com a atividade das formas livres em solução.
- 3- O alumínio esteve predominantemente complexado com o carbono orgânico dissolvido e não na forma livre Al^{3+} em extrato aquoso
- 4- A análise qualitativa de ^{27}Al -NMR somente forneceu picos do complexo de alumínio hexa-hidratado ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), na região 0 ppm do espectro, não havendo espécies de alumínio complexadas com ácidos orgânicos pela espectroscopia de ^{27}Al -NMR.
- 5- As análises quantitativas de ^{27}Al -NMR, provenientes de amostras com teores moderados a alto de alumínio (Al), correlacionam positivamente com as concentrações totais de Al proveniente das análises de ICP-AES.

REFERÊNCIAS

- ABREU JR.; C.H.; MURAOKA, T.; LAVORANTE, A. Relationship between acidity and chemical properties of Brazilian soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 6, p. 337-343, 2003.
- ADAMS, F. Ionic concentrations and activities in soil solutions. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 35, p. 420-426, 1971.
- ADAMS, M.L. **Speciation and measurement of aluminum in environmental systems**. Christchurch: University of Canterbury, 265p, 1999.
- ADAMS, M.L.; McINTOSH, P.D.; PATTERSON, R.D.; POWELL, K.J. Aluminium speciation in seasonally dry high country soils, South Island, New Zealand. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 37, p. 1005-1015, 1999.
- ALCARDE, J.A.; RODELLA, A.A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVARES V., V.H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p. 291-334.
- ALCARDE, J.C. **Corretivos da acidez dos solos: características e interpretações técnicas**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos, 1992. 26 p. (Boletim Técnico, 6).
- ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; CAIRES, E.F. Atributos químicos de um Latossolo de cerrado sob plantio direto, de acordo com doses e formas de aplicação de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 923-934, 2005.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; CAIRES, E.F.; GARBUIO, F.J. Acidity and aluminum speciation as affected by surface liming in tropical no-till soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 74, n. 3, p. 1010-1017, 2010.
- ALLEONI, L.R.F.; ZAMBROSI, F.C.B.; MOREIRA, S.G.; PROCHNOW, L.I.; PAULETTI, V. Liming and electrochemical attributes of an Oxisol under no tillage. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, p. 119-123, 2003.
- ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. **MINTEQ2/PRODEFA2, A Geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual**. Washington: U.S. Government Printing Office, 1991. 76 p. (EPA/600/3-91/021).
- AMARAL, F.C.S.; VETTORAZZO, S.C.; CHITOLINA, J.C. Efeito do fluoreto de cálcio e do carbonato de cálcio na composição química da solução percolada de um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 379-385, 1998.
- AMARAL, S.F.; ANGHINONI, I. Alteração de parâmetros químicos do solo pela reaplicação superficial de calcário no sistema plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 695-702, 2001.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Formas químicas de zinco e sua absorção por plantas de milho cultivadas em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 18, p. 313-320, 1994.

AMBROSANO, E.J.; TANAKA, R.T.; MASCARENHAS, H.A.A.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. Leguminosas e oleaginosas. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: IAC, 1997. p. 189-203.

ANGHINONI, I.; SALET, R.L. Aluminum toxicity in no tillage system in Southern Brazil. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 16, 1998. **Summaries...** Montpellier: International Soil Science Society, 1998. p. 261-267.

ALVA, A.K.; SUMNER, M.E. Effects of phosphogypsum or calcium sulfate on aluminum reactive aluminum in solutions at varying pH. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Athens, v. 19, p. 1715-1730, 1988.

ÁLVAREZ, E.; MONTERROSO, C.; FERNÁNDES MARCOS, M.L. Aluminium fractionation in Galicia (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. **Forest Ecology and Management**, Eveleigh, v. 166, p. 193-206, 2002.

AYRES, A.S.; HAGIBARA, H.H.H.; STANFORD, G. Significance of extractable aluminum in Hawaiian sugarcane soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 29, p. 387-392, 1965.

BARBOSA FILHO, M.P.; SNYDER, G.H.; FAGERIA, N.K.; DATNOFF, L.E.; SILVA, O.F. Silicato de Ca como fonte de silício para o arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 325-330, 2001.

BARTLETT, R.J.; RIEGO, D.L. Effect of chelation on the toxicity of aluminum. **Plant and Soil**, Crawley, v. 37, p. 419-423, 1972.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 1997. p. 7-18.

BENNETT, P.C.; SIEGEL D.I., HILL B.M.; GLASER P.H. Fates of silicate minerals in a peat bog. **Geology**, Boulder, v. 19, p. 328-331, 1991.

BERNI, R.F.; PRABHU, A.S. Eficiência relativa de fontes de silício no controle de bruzone nas folhas em arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, p. 195-201, 2003.

BERTHELSEN, S.; KORNDÖRFER, G.H. Methods for Si analysis in plant, soil and fertilizers. In: SILICON IN AGRICULTURE CONFERENCE, 3., 2005, Uberlândia. **Proceedings...** Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2005. p. 85-90.

BERTHELSEN, S.; NOBLE, A.; KINGSTON, G.; HURNEY, A.; RUDD, A. Effect of Ca-silicate amendments on soil chemical properties under a sugarcane cropping system. In: SILICON IN AGRICULTURE CONFERENCE, 2., 2002, Tsuruoka, Japão. **Proceedings...** Tsuruoka: Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition, 2002, p. 57.

BERTOL, I.; GUADAGNIN, J.C.; GONZALEZ, A.P.; AMARAL, A.J.; BRIGNONI, L.F. Soil tillage, water erosion, and calcium, magnesium and organic carbon losses. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, p. 578-584, 2005.

BERTSCH, P.M.; PARKER, D.R. Aqueous polynuclear aluminum species. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. New York: Lewis Publ., 1996. p. 117-168.

BESSHO, T.; BELL, L.C. Soil solid and solution phase changes and mung bean response during amelioration of aluminium toxicity with organic matter. **Plant and Soil**, Crawley, v.140, p.193-192, 1992.

BIRCHALL, J.D.; EXLEY, C.; CHAPPELL, J.S.; PHILLIPS, M.J. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. **Nature**, London, v. 338, p.146, 1989.

BLOOM, P.R.; WEAVER, R.M.; MCBRIDE, M.B. The spectrophotometric and fluorimetric determination of aluminum with 8-hydroxyquinoline and butyl acetate extraction. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, p. 713-716, 1978.

BRASIL. Leis, decretos, etc. **Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004**: inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/2004/decreto-4954-14-janeiro-2004-497758-normaatuizada-pe.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2013.

BROWNE, B.A.; DRISCOLL, C.T. Soluble aluminum silicates: stoichiometry, stability and implication for environmental geochemistry. **Science**, Washington, v. 256, p. 1667-1680, 1992.

BUFFLE, J.; PARTHASARATHY, N.; HAERDI, W. Importance of speciation methods in analytical control of water treatment processes with application to fluoride removal from wastewaters. **Water Research**, Delft, v. 19, p. 7-23, 1985.

CAIRES, E.F.; BANZATO, D.A.; FONSECA, A.F. Calagem na superfície em sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 161-169, 2000.

CAIRES, E.F.; ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; BARTH, G. Surface application of lime for crop grain production under a no till system. **Agronomy Journal**, New York, v. 97, n. 3, p. 791-798, 2005.

CAIRES, E.F.; CHUERI, W.A.; MADRUGA, E.F.; FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 27-34, 1998.

CAIRES, E.F.; BLUM, J.; BARTG, G.; GARBUIO, F.J.; KUSMAN, M.T. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 275-286, 2003.

_____. Alterações químicas do solo e resposta do milho à aplicação de corretivos e aplicação de gesso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 1, p. 125-136, 2004.

CAIRES, E.F.; CORRÊA, J.C.L.; CHURKA, S.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J. Surface application of lime ameliorates subsoil acidity and improves root growth and yield of wheat in an acid soil under no-till system. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, p. 502-509, 2006a.

CAIRES, E.F.; CHURKA, S.; GARBUIO, F.J.; FERRARI, R.A.; MORGANO, M.A. Soybean yield and quality a function of lime and gypsum applications. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, p. 370-379, 2006b.

CAIRES, E.F.; FONSECA, A.F.; MENDES, J.; CHUEIRI, W.A.; MADRUGA, E.F. Produção de milho, trigo e soja em função das alterações das características químicas do solo pela aplicação de calcário e gesso na superfície, em sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 315-327, 1999.

CAMARGO, M.S.; KORNDÖRFER, G.H.; CORRÊA, G.F.; PEREIRA, H.S.; BARBOSA, D.S.; RESENDE, R.H. Extratores de silício solúvel em solos: influência do calcário e fósforo. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 21, n. 2, p. 9-19, 2005.

CAMBRI, M.A.; ALLEONI, L.R.F.; CAIRES, E.F. Dissolved organic carbon and aluminum speciation in an Oxisol under no-tillage. In: INTERNATIONAL MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY, 12., 2004, São Pedro. **Proceedings...** São Pedro: EMBRAPA, 2004. p. 689-690.

CAMBRI, M.A. **Calagem e formas de alumínio em três localidades sob sistema de plantio direto**. 2004. 83 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CANCÈS, B.; PONTHEU, M.; CASTREC-ROUELLE, M.; AUBRY, E.; BENEDETTI, M.F. Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. **Geoderma**, Paris, v. 113, p. 641-355, 2003.

CARVALHO, M.C.S.; RAIJ, B. van. Calcium sulphate, phosphogypsum and calcium carbonate in the amelioration of acid subsoils for root growth. **Plant and Soil**, Crawley, v. 192, p. 37-48, 1997.

CARVALHO, R.; FURTUNE NETO, A.E.; CURI, N.; FERNENDES, L.A.; OLIVEIRA Jr., A.C. Dessorção de fósforo por silício em solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 69-74, 2000.

CARVALHO-PUPATTO, J.G.; BÜLL, L.T.; CRUSCIOL, C.A.C. Atributos químicos do solo, crescimento radicular e produtividade do arroz de acordo com a aplicação de escórias. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 12, p. 1213-1218, dez. 2004.

CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de fosfato em solos com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, Campinas, v. 21, p. 353-360, 1997.

CASSIOLATO, M.E.; MEDA, A.R.; PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M.; OLIVEIRA, J.C. Evaluation of oat extracts on the efficiency of lime in soil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 43, p. 533-536, 2000.

CASTRO, A.S. **Atributos do solo decorrentes dos sistemas de produção e da aplicação superficial de corretivos**. 2012. 155 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas de Botucatu, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2012.

CHAGAS, R.C.S. **Avaliação de fontes de silício para as culturas do arroz e milho**. 2004. 80 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CHAVES, J.C.D.; PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M. Especificação química da solução do solo para interpretação da absorção de cálcio e alumínio por raízes de cafeeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 26, p. 447-453, 1991.

CHEN, M.C.; WANG, M.K.; CHIU, C.Y.; HUANG, P.M.; KING, H.B. Determination of low-molecular-weight dicarboxylic acids and organic functional groups in rhizosphere and bulk soils of *Tsuga* and *Yushania* in a temperate rain forest. **Plant and Soil**, Crawley, v. 231, p. 37-44, 2001.

CHEN, P-Y. **Table of key lines in x-ray powder diffraction by patterns of minerals in clays and associated rocks**. Bloomington: Department of Natural Resources, 1977. 67 p. (Geological Survey Occasional Paper, 21).

CHILDS, C.W. Field tests for ferrous iron and ferric-organic complexes (on exchange sites or in water-soluble forms) in soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 19, p. 175-180, 1981.

CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; ERNANI, P.R.; FONTOURA, S.M.V.; ALBUQUERQUE, J.A.; WOBETO, C. Acidificação de um latossolo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 1055-1064, 2002.

CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; ERNANI, P.R.; FONTOURA, S.M.V.; WOBETO, C. ALBUQUERQUE, J.A. Manejo da calagem e os componentes da acidez de Latossolo Bruno em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 317-326, 2004.

COMIN, J.J.; BARLOY J.; BOURRIE G.; TROLARD F. Differential effects of monomeric and polymeric aluminium on the root growth and on the biomass production of root and shoot of corn in solution culture. **European Journal Agronomy**, Taastrup, v. 11, p. 115-122, 1999.

CONDON, L.M.; TIESSEN, H.; TRASAR-CEPEDA, C.; MOIR, J.O.; STEWART, J.W.B. Effects of liming on organic matter decomposition and phosphorus extractability in an acid humic Ranker soil from northwest Spain. **Biology and Fertility of Soils**, Amsterdam, v. 15, n. 4, p. 279-284, 1993.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses.** Weinheim: VCH, 1996. 573 p.

CORRÊA, J.C.; BULL, L.T.; CRUSCIOL, C.A.C.; MORAES, M.H. Atributos físicos em Latossolo com aplicação superficial de escória de aciaria, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 263-272, 2009.

CORRÊA, J.C.; BULL, L.T.; CRUSCIOL, C.A.C.; TECCHIO, M.A. Aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário na cultura da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, p. 1209-1219, 2008a.

CORRÊA, J.C.; BULL, L.T.; PAGANINI, W.S.; GUERRINI, I.A. Disponibilidade de metais pesados em Latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43, p.411-419, 2008b.

CORRÊA, J.C.; BULL, L.T.; CRUSCIOL, C.A.C.; FERNANDES, D.M.; PERES, M.G.M. Aplicação superficial de diferentes fontes de corretivos no crescimento radicular e produtividade da aveia-preta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1583-1590, 2008c.

CORRÊA, J.C.; BULL, L.T.; CRUSCIOL, C.A.C.; MARCELINO, R.; MAUAD, M. Correção da acidez e mobilidade de íons em Latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, p. 1307-1317, 2007.

CORRÊA, J.C.; HOFFMANN, H.P.; MONQUERO, P.; CASAGRANDE, J.C.; PUGA, A.P. Efeito do intervalo de dessecação antecedendo a semeadura do milho e do uso de diferentes espécies de plantas de cobertura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 739-746, 2008d.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBSCS, 2009. pt. 1, cap. 8.

COSTA, F.S.; ALBUQUERQUE, J.A.; BAYER, C.; FONTOURA, S.M.V.; WOBETO, C. Propriedades físicas de um Latossolo Bruno afetadas pelos sistemas plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 527-535, 2003.

CRONAN, C.S.; WALKER, W.J.; BLOOM, P.R. Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. **Nature**, London, v. 324, p. 140-143, 1986.

CRUSCIOL, C.A.C.; GARCIA, R.A.; CASTRO, G.S.A.; ROSOLEM, C.A. Nitrate role in basic cation leaching under no-till. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1975-1984, 2011.

CSILLAG, J.; KAPOOR, B.S. The importance of the study of chemical speciation in natural waters and soil solutions. **Clay Research**, Urbana, v. 6, p. 87-96, 1987.

CURTIN, D.; SMILLIE, G.W. Soil solution composition as affected by liming and incubation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 701-707, 1983.

DAHLGREN, R.A. Comparison of soil solution extraction producers: effect on solute chemistry. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Athens, v. 24, p. 1783-1794, 1993.

DRABECK, O.; MLADKOBA, L.; BORUVKA, L.; SZAKOVA, J.; NIKODEM, A.; NEMECEK, K. Comparison of water-soluble and exchangeable forms of Al in acid forest soils. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Columbia, v. 99, p. 1788-1795, 2005.

DREES, L.R.; WILDING, L.P.; SMECK, N.E.; SENKAYI, A.L. Silica in soils: quartz and disordered silics polymorphs. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.) **Minerals in soil environments**. Madison: [s.n.], 1989. p. 913-965.

DRISCOLL, C.T.; POSTEK, K.M. The chemistry of aluminum in surface waters. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1996. p. 363-418.

DRISCOLL, C.T.; VAN BREEMEN, N.; MULDER, J. Aluminum chemistry in a forested spodosol. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 49, p. 437-444, 1985.

DUXBURY, J.M.; SMITH, M.S.; DORAN, J.M. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: COLEMAN, D.C.; OADES J.M.; UEHARA, G. (Ed.). **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: University of Hawaii, p. 33-67, 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

_____. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do Triângulo Mineiro**. Rio de Janeiro, 1982. 526 p. (Boletim Técnico, 1).

_____. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, CNPSO, 1997. 212 p.

EPSTEIN, E. Silicon. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Berkeley, v. 50, p. 641-664, 1999.

ERNANI, P.R.; RIBEIRO, M.S.; BAYER, C. Modificações químicas em solos ácidos ocasionados pelos métodos de aplicação de corretivo da acidez e de gesso agrícola. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, p. 825-831, 2001.

EXLEY, C. Silicon in life: a bioinorganic solution to bioorganic essentiality. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Amsterdam, v. 69, p. 139-144, 1998.

FAGERIA, N.K.; BALIGAR, V.C. Ameliorating soil acidity of tropical Oxisols by liming for sustainable crop production. **Advances in Agronomy**, Amsterdam, v. 99, p. 345-399, 2008.

FERNANDEZ, F.A.; BULL, L.T.; CORRÊA, L.T.; CRESPAM, D.R. Influência de silicato e calcário na decomposição de resíduos culturais e disponibilidade de nutrientes ao feijoeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 4, p. 935-945, 2009.

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, p. 589-608, 2006.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 72, n. 1, p. 37-51, 1996a.

_____. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationship with specific area and mineralogy. **Geoderma**, Paris, v. 72, n. 1, p. 37-51, 1996b.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solos ácidos lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, p. 2267-2276, 1999.

FRANCHINI, J.C.; HOFFMANN-CAMPO, C.N.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Organic composition of green manures during growth and its effect on cation mobilization in an acid Oxisol. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Athens, v. 34, p. 2045-2058, 2003.

FRANCHINI, J.C.; MEDA, A.R.; CASSIOLATO, M.E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização de calcário no solo por método biológico. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, p. 357-360, 2001.

FRAZÃO, L.A.; PÍCCOLO, M.C.; FEIGL, B.J.; CERRI, C.C.; CERRI, C.E.C. Propriedades químicas de um Neossolo Quartzarênico sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado mato-grossense. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, p. 641-648, 2008.

FREITAS, L.B.; FERNANDES, D.M.; MAIA, S.C.M. Interação silício e alumínio em plantas de arroz de terras altas cultivadas em solo aluminico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, n. 2, p. 507-515, abr. 2012.

FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GARCÍA-MINA, J.M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 37, p. 1949-1959, 2006.

GILLMAN, G.P.; BELL, L.C. Soil solution studies on weathered soils from tropical north Queensland. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 16, p. 67-77, 1977.

GOLDBERG, S.; DAVIS, J.A.; HEM, J.D. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: CRC Press, Lewis Publ., 1996. p. 271-331.

GOUSSAIN, M.M.; MORAES, J.C.; CARVALHO, J.G.; NOGUEIRA, N.L.; ROSSI, M.L. Efeito da aplicação de silício em plantas de milho no desenvolvimento biológico da lagarta do cartucho *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae). **Neotropical Entomology**, Piracicaba, v. 31, p. 305-310, 2002.

GRANDSTAFF, D.E. The dissolution rate of forsteritic olivine from Hawaiian beach sand. In: COLMAN, S.M.; DETHIER, D.P. (Ed.). **Rates of chemical weathering of rocks and minerals**. New York: Academic Press, 1986. p. 41-60.

GRIMM, D.M.; AZARRAGA, L.V.; CARREIRA, L.A.; SUSETYO, W. Continuous multiligand distribution model used to predict the stability constant of copper (II) metal complexation with humic material from fluorescence quenching data. **Environmental Science; Technology**, Iowa City, v. 25, p. 1427-1431, 1991.

GUSTAFSSON, J.P. Visual MINTEQ. Disponível em: <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/Vminteq>. Acesso em: 20 de maio de 2013.

HARGROVE, W.L.; THOMAS, G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 45, p. 151-153, 1981.

HARSH, J.B.; TRAINA, S.J.; BOYLE, J.; YANG, Y. Adsorption of cations on imogolite and their effect on surface charge characteristics. **Clays and Clay Minerals**, Urbana, v. 40, p. 700-706, 1992.

HEES, P.A.W. van; LUNDSTRÖM, U.S. Equilibrium models of aluminum and iron complexation with different organic acids in soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 94, p. 201-221, 2000.

HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite in the role of the proton in determining adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, London, v. 23, p. 177-192, 1972.

HIRADATE, S. Speciation of aluminum in soil environments. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 50, n. 3, p. 303-314, 2011.

HIRADATE, S.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Aluminum speciation in aluminum-silica solutions and potassium chloride extracts of acidic soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 62, n. 3, p. 630-636, 1998.

HUANG, P.M. Ionic factors affecting aluminum transformations and the impact on soil and environmental sciences. **Advances in Soil Science**, London, v. 8, p. 1-78, 1988.

_____. Ionic factors affecting the formation of short-range ordered aluminosilicates. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, n. 4, p. 1172-1180, 1991.

HUANG, P.M.; WANG, M.K.; KAMPF, N.; SCHULZE, D.G. Aluminum hydroxides. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. (Ed.). **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. chap. 8, p. 261-290. (Book Series, 7).

HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. Effects of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 50, p. 28-34, 1986.

ILDEFONSE, I.R.J.; KIRKPATRICK, B.; MONTEZ, G.; CALAS, A.; FLANK, M.; LAGARDE, P. ²⁷Al MAS NMR and aluminum x-ray absorption near edge structure study of imogolite and allophanes. **Clays and Clay Minerals**, Urbana, v. 42, n. 3, p. 276-287, 1994.

IMAIZUMI, K.; YOSHIDA, S. Edaphological studies on silicon supplying power of paddy soils. **Bulletin of the National Institute of Agricultural Sciences**, Tokyo, v. 8, p. 261-304, 1958.

INANAGA, S.; OKASAKA, A. Does silicon exist in association with organic compounds in rice plant? **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 41, p. 111-117, 1995.

JONES, L.H.P.; HANDRECK, K.A. Effect of iron and aluminum oxides on silica in solution in soils. **Nature**, London, v.108, p.852-853, 1963.

_____. Silica in soils, plants, and animals. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 19, p. 107-149, 1967.

KAMINSKI, J.; SANTOS, D.R.; GATIBONI, L.C.; BRUNETO, G.; SILVA, L.S. Eficiência da calagem superficial e incorporada precedendo o sistema plantio direto em um Argissolo sob pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 573-580, 2005.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M - NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 30, p. 401-408, 1982.

KÄMPF, N.; KLANT, E.; SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1993. p. 153-183.

KAMPRATH, E.J. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 34, p. 252-254, 1970.

KARATHANASIS, A.D.; WELLS, K.L. A comparison of mineral weathering trends between two management systems on a catena of loess-derived soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 582-588, 1989.

KARIUKI, S.K.; ZHANG, H.; SCHRODER, J.L.; EDWARDS, J.; PAYTON, M.; CARVER, B.F.; KRENZER, E.G. Hard red winter wheat cultivar responses to a pH and aluminum concentration gradient. **Agronomy Journal**, Amsterdam, v. 99, p. 88-98, 2007.

KARUBE, J.K.; NAKAISHI, H.; SUGIMOTO, H.; FUJIHIRA, M. Electrophoretic behavior of imogolite under alkaline conditions. **Clays and Clay Minerals**, Urbana, v. 40, p. 625-628, 1992.

KINRADE, S.D.; SWADDLE, T.W. Direct detection of aluminosilicate species in aqueous solution by silicon-29 and aluminum-27 NMR spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, Minneapolis, v. 28, p. 1952-1954, 1989.

KOCHIAN, L.V. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. **Annual Review of Plant Biology**, Los Angeles, v. 46, p. 237-260, 1995.

KORNDÖRFER, G.H. Existe alguma relação entre silício e PD? In: _____. **Plantio direto no cerrado**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia; Associação de Plantio Direto no Cerrado, 1999.

KORNDÖRFER, G.H.; GASCHO, G.J. Avaliação de fontes de silício para o arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 1.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 23., 1999, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 1999. p. 313-316.

KORNDÖRFER, G.H.; NOLLA, A. Efeito do silício no crescimento e desenvolvimento de plantas. In: SIMPÓSIO SOBRE SÍLCIO NA AGRICULTURA, 2., 2003, Lavras. **Anais...** Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2003. 1 CD-ROM.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. **Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura**. 2. ed. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Grupo de Pesquisa “Silício na Agricultura”, 2002. 24 p. (Boletim Técnico, 1).

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; NOLLA, A. **Análise de silício: solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Grupo de Pesquisa “Silício na Agricultura”, 2004. 50 p. (Boletim Técnico, 2).

KORNDÖRFER, G.H.; COELHO, N.M.; SNYDER, G.H.; MIZUTANI, C.T. Avaliação de métodos de extração de silício em solos cultivados com arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 1, p. 101-106, 1999.

KRISHNAMURTIAND, G.S.R.; NAIDU, R. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soil. **Environmental Science of Technology**, Berkeley, v. 36, p. 2645-2651, 2002.

KUAN, W.H.A.; MING, K.W.B.; HUANG, P.M.; WUB, C.W.; CHANGC, C.M.; WANGC, S.L. Effect of citric acid on aluminum hydrolytic speciation. **Water Research**, Delft, v. 39, p. 3457–3466, 2005.

LIMA FILHO, O.F. **Produtividade e o manejo do solo: o caso do silício**. Disponível em: <<http://terere.cpao.embrapa.br/portal/artigos/artigos/artigo1.html>>. Acesso em: 07 jun. 2013.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley, 450 p, 1979.

LINDSAY, W.L.; WALTHALL, P.M. The solubility of aluminum in soils. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. 2nd ed. Boca Raton: Lewis Publ., 1996a. p. 333-361.

_____. The chemistry of aluminum in surface waters. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1996b. p. 363-418.

_____. The solubility of aluminum in soils. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p. 333-361.

LOMBARDI NETO, F.; DRUGOWICH, M. **Manual técnico de manejo e conservação de solo e água**. Campinas: CATI, 1994. v. 2, 168 p.

MA, J.F.; FURUKAWA, J. Recent progress in the research of external Al detoxification in higher plants: a mini-review. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Columbia, v. 97, p. 46–51, 2003.

MA, J.F.; HIRADATE, S.; MATSUMOTO, H. High aluminum resistance in buckwheat. II. Oxalic acid detoxifies aluminum initially. **Plant Physiology**, Glasgow, v. 117, p. 753-759, 1998.

MACHADO, P.L.O.A.; SILVA, C.A. Soil management under no-tillage systems in the tropics with special reference to Brazil. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Ithaca, v. 61, p. 119–130, 2001.

MARQUES, J.J.G.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, S.A. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, p. 179-195, 2004.

MARSCHNER, H. Effect of internal and external factors on root growth and development. In: _____. **Mineral nutrition of higher plants**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1995a. p. 508-536.

_____. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1995b. 889 p.

MARTELL, A.E.; MOTEKAITIS, R.J. Coordination chemistry and speciation of Al (III) in aqueous solution. In: LEWIS, T.E. (Ed.). **Environmental chemistry and toxicology of aluminum**. New Orleans: Lewis Publ., 1989. p. 3-17.

MATICHENKOV, V.V.; BOCHARNIKOVA, E.A. The relationship between silicone and soil physical and chemical properties. In: DATNOFF, L.E.; SNYDER, G.H.; KORNDORFER, G.H. **Silicon in agriculture**. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. p. 209-219.

MATTHIAS, A.M. Comparative aluminum speciation and quantification in soil solutions of two different forests ecosystems by Al-27-NMR. **Fresenius Environmental Bulletin**, Freising, v. 12, n. 10, p. 1263–1275, 2003.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MCKEAGUE, J.A.; CLINE, M.G. Silica in soil solutions. II. The adsorption of monosilicic acid by other substances. **Canadian Journal of Soil Science**, Winnipeg, v. 43, p. 83-95, 1963.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soil and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 7, n. 5, p. 317-327, 1960.

MERINO, A.; MACÍAS, F.; GARCÍA-RODEJA, E. Aluminum dynamics in experimental acidified soils from a humid-temperate region of south Europe. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 36, p. 1137-1142, 1998.

MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; VEZZANI, F.M.; LOVATO, T.; FERNANDES, F.F.; DEBARBA, L. Manejo de solos e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ V., V.H. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: UFV, 2003. v. 3, p. 209-248.

MIRANDA, L.N.; MIRANDA, J.C.C.D.; REIN, T.A.; GOMES, A.C. Utilização de calcário em plantio direto e convencional de soja e milho em Latossolo Vermelho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, p. 563-572, 2005.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. SANTOS, J.C.F. Effects of addition of crop residues on the leaching of Ca and Mg in Oxisols. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLANT-SOIL INTERACTIONS AT LOW pH, 4., 1996, Belo Horizonte. **Resumos...** Belo Horizonte: SBCS; EMBRAPA, CPAC, 1996. p. 8.

MULDER, J.; STEIN, A. The solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Canberra, v. 58, p. 85-94, 1994.

NEMETH, K.; MENGEL, K.; GRIMME, H. The concentration of K, Ca and Mg in the saturation extract in relation to exchangeable K, Ca, Mg. **Soil Science**, New Jersey, v. 109, p. 179-185, 1970.

NEPTUNE, A.M.L.; TABATABAI, M.A.; HANWAY, J.J. Sulfur fractions and carbon nitrogen-phosphorus relationships in some Brazilian and Iowa soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 39, p. 51-55, 1975.

NOEMMIK, H. Fluorine in Swedish agricultural products, soil and drinking water. **Acta Polytechnica**, Prague, v. 127, p. 1-121, 1953.

NOGUEIRA, A.R.A.; MOZETO, A.A. Interações químicas do sulfato e do carbonato de cálcio em seis solos paulistas sob vegetação de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 14, p. 1-6, 1990.

NOLLA, A. Correção da acidez do solo com silicatos. In: SIMPÓSIO SOBRE SILÍCIO NA AGRICULTURA, 3., 2004, Uberlândia. **Palestras...** Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Grupo de Pesquisa "Silício na Agricultura", 2004. 1 CD-ROM.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 955-963, 2006.

NORDSTROM, D.K.; MAY, H.M. Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: CRC Press, 1989. p. 29-53.

_____. Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1996, p. 39-80.

OLIVEIRA, E.L.; PAVAN, M.A. Control of soil acidity in no-tillage system for soybean production. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 38, p. 47-57, 1996.

OLIVEIRA, T.K.; CARVALHO, G.J. ; MORAES, R.N.S. Plantas de cobertura e seus efeitos sobre o feijoeiro em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, p. 1079-1087, 2002.

OTSUBO, A.A.; COUTINHO, L.M. Saturação por bases, cálcio e magnésio na produção de massa seca de alfafa (*Medicago sativa* L.). **Revista Cerrados**, Brasília, v. 2, n. 1, p. 51-54, 2001.

PADOVANI, M.P.; ALMEIDA, D.L.; GUERRA, J.G.M.; RIBEIRO, R.L.D.; OLIVEIRA, F.L.; SANTOS, L.A.; ALVES, B.J.R.; SOUTO, S.M. Decomposição e liberação de nutrientes de soja cortada em diferentes estádios de desenvolvimento. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, p. 667-672, 2006.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 30, p. 1-50, 1978.

PARFITT, R.L.; HENMI, T. Structure of some allophanes from New Zealand: **Clays and Clay Minerals**, Urbana, v. 28, p. 285-294, 1980.

PARKER, D.R.; KINRAIDE, T.B.; ZELAZNY, L.W. On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 789-796, 1989.

PAVAN, M.A. Movimentação de calcário no solo através de técnicas de manejo da cobertura vegetal em pomares de macieira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 16, p. 86-91, 1994.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. Toxicity of Al to coffee in ultisols and oxisols amended with CaCO₃, MgCO₃, and CaSO₄.2H₂O. **Soil Science of America Journal**, Madison, v. 46 p. 1201-1207, 1982.

_____. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminum following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 33-38, 1984.

PAVINATO, P.C.; ROSOLEM, C.A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 911-920, 2008.

PEREIRA, H.S.; BARBOSA, N.C.; CARNEIRO, M.A.C.; KORNDÖRFER, G.H. Avaliação de fontes e de extratores de silício no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 2, p. 239-247, 2007.

PERRY, C.C.; KEELING-TUCKER, T. Aspects of the bioinorganic chemistry of silicon in conjunction with the biometals calcium, iron and aluminium. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Columbia, v. 69, p. 181-191, 1998.

PIIRAINEN, S.; FINÉR, L.; STARR, M. Deposition and leaching of sulphate and base cations in mixed boreal forest in eastern Finland. **Water, Air and Soil Pollution**, Guelph, v. 131, p. 185-204, 2002.

POZZA, A.A.A.; CURI, NILTON; COSTA, SOUZA, E.T.G.; GUIMARÃES, L.R.; MARQUES, SÁ E MELO, J.J.G.; MOTTA, P.E.F. Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 11, p. 1627-1633, 2007.

POWELL, H.K.; HAWKE, D.J. Free aluminum and aluminum complexation capacity of natural organic matter in acidic forest soil solutions from Canterbury, New Zealand. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 33, p. 611-620, 1995.

PRIMAVESI, O.; PRIMAVESI, A.C.; ARMELIN, M.J.A. Qualidade mineral e degradabilidade potencial de adubos verdes conduzidos sobre Latossolos, na região tropical de São Carlos, SP, Brasil. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 77, n. 1, p. 89-103, 2002.

PULZ, A.L.; CRUSCIOL, C.A.C.; LEMMOS, L.B.; SORATTO, R.P. Influência de silicato e calcário na nutrição, produtividade e qualidade de batata sob deficiência hídrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1651-1659, 2008.

RAI, D.; LINDSAY, W.L. A thermodynamic model for predicting the formation, stability, and weathering of common soil minerals, **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 39, n. 5, p. 991-996, 1975.

RAIJ, B. van; CAMARGO, O.A. Sílica solúvel em solos. **Bragantia**, Campinas, v. 32, n. 11, p. 223-236, 1973.

RAIJ, B. van; CARVALHO, M.C.S. Calcium sulphate, phosphogypsum and calcium carbonate in the amelioration of acid subsoils for root growth. **Plant and Soil**, Crawley, v. 192, p. 37-48, 1997.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. 285 p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: IAC, 1997. 285 p.

RAMOS, L.A.; NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 5, p. 849-857, 2006.

RAVEN, J.A. Cycling silicon-the role of accumulation in plant. **New Phytologist**, Bristol, v. 158, p. 419-421, 2003.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.V. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicação**. Lavras: Ed. UFLA, 2005. 192 p.

RHEINHEIMER, D.S.; SANTOS, E.J.S.; KAMINSKI, J.; XAVIER, F.M. Aplicação superficial de calcário no sistema plantio direto consolidado em solo arenoso. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, p. 263-268, 2000a.

RHEINHEIMER, D.S.; SANTOS, E.J.S.; KAMINSKI, J.; BORTOLUZZI, E.C.; GATIBONI, L.C. Alterações de atributos do solo pela calagem superficial e incorporada a partir de pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 797-805, 2000b.

ROSOLEM, C.A.; CALONEGO, J.C.; FOLONI, J.S.S. Lixiviação de potássio da palha de espécies de cobertura de solo de acordo com a quantidade de chuva aplicada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 355-362, 2003.

ROSOLEM, C.A.; GARCIA, R.A.; FOLONI, J.S.S.; CALONEGO, J.C. Lixiviação de potássio no solo de acordo com suas doses aplicadas sobre palha de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 813-819, 2006.

SANDIM, A.S. **Disponibilidade de fósforo em função da aplicação de calcário e silicatos em solos oxidicos**. 2012. 99 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2012.

SALET, R.L. **Toxidez de alumínio no sistema de plantio direto**. 1998. 109 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

SALET, R.L.; ANGHINONI, I.; KOCHHANN, R.A. Atividade do alumínio na solução de solo do sistema plantio direto. **Revista Científica da UNICRUZ**, Cruz Alta, v. 1, p. 9-13, 1999.

SALTON, J.C.; MIELNICZUK, J. Relações entre sistemas de preparo, temperatura e umidade de um Podzólico Vermelho-Escuro de Eldorado do Sul (RS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 19, p. 313-319, 1995.

SCHEIDEGGER, A.M.; LAMBLE, G.M.; SPARKS, D.L. Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, Uppsala, v. 186, n. 1, p. 118-128, 1997.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: VCH, 1991. 137 p.

SCHWERTMANN, U.; LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 39, p. 105-123, 1986.

SHAMSHUDDIN, J.; MUHRIZAL, I.; FAUZIAH, M.H.A.; HUSNI, M.H.A. Effects of adding organic materials to an acid sulfate soil on the growth of cocoa (*Theobroma cacao* L.) seedlings. **Science of the Total Environment**, Barcelona, v. 323, p. 33-45, 2004.

SHANN, J.R.; BERTSCH, P.M. Differential cultivar responses to polynuclear hydroxo-aluminum complexes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, p. 166-172, 1993.

SHOJI, S.; FUJIWARA, Y. Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from Northeastern Japan: their forms, properties, and significance in clay weathering. **Soil Science**, New Jersey, v. 137, p. 216-226, 1984.

SILGRAM, M.; SHEPHERD, M.A. The effects of cultivation on soil nitrogen mineralization. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 65, p. 267-311, 1999.

SILVA, J.A.A.; VITTI, G.C.; STUCHI, E.S.; SEMPIONATO, O.R. Reciclagem e incorporação de nutrientes ao solo pelo cultivo intercalar de adubos verdes em pomar de laranja-pêra. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 24, p. 225-230, 2002.

SILVA NETO, L.F.; VASCONCELLOS I.; ALBERTO; BAYER; CIMÉLIO; DICK, P.; DEBORAH; TONIN, T.; ALANO. Óxidos de ferro em Latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1873-1881, 2008.

SILVEIRA, M.L.A. Dissolved organic carbon and bioavailability of N and P as indicators of soil quality. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, p. 502-508, 2005.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOPRANO, E.; ALVAREZ, V.H. Nutrientes lixiviados de colunas de solo tratados com diferentes sais de cálcio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 13, p. 25-29, 1989.

SORATTO, R.P.; CRUSCIOL, C.A.C. Atributos químicos do solo decorrentes da aplicação em superfície de calcário e gesso em sistema plantio direto recém-implantado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 675-688, 2008a.

_____. Dolomite and phosphogypsum surface application effects on annual crops nutrition and yield. **Agronomy Journal**, Madison, v. 100, p. 261-270, 2008b.

_____. Métodos de determinação de cálcio e magnésio trocáveis e estimativa do calcário residual em um latossolo submetido à aplicação de calcário e gesso em superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 663-673, 2008c.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 276 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

_____. **The environmental chemistry of aluminum**. 2nd ed. Berkeley: Lewis Publ., 1996. 480 p.

STARK, N.; JORDAN, C.F. Nutrient retention in the root mat of an Amazonian rain. **Forest Ecology and Management**, Eveleigh, v. 59, p. 404-432, 1978.

STUMM, W.; FURRER, G. The dissolution of oxides and aluminum silicates; examples of surface coordination-controlled kinetics. In: STUMM, W. (Ed.). **Aquatic surface chemistry**, New York: Wiley-Interscience, 1987. p. 197-220.

SU, C.; HARSH, J.B.; BERTSCH, P.M. Sodium and chloride sorption by imogolite and allophanes. **Clays and Clay Minerals**, Urbana, v. 40, p. 280-286, 1992.

SUMIDA, H. Plant available silicon in paddy soils. In: SILICON IN AGRICULTURE CONFERENCE, 2., Tsuruoka, 2002. **Proceedings...** Tsuruoka: Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition, 2002. p. 43-49.

SWADDLE, T.W. Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems. **Coordination Chemistry Reviews**, Toronto, v. 219-221, p. 665-686, Oct. 2001.

TACK, F.M.; VERLOO, M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Barcelona, v. 59, p. 225-238, 1995.

TOKURA, A.M.; FURTINI NETO, A.E.; CURI, N.; CARNEIRO, L.F.; ALOVISI, A.A. Silício e fósforo em diferentes solos cultivados com arroz de sequeiro. **Acta Scientiarum: Agronomy**, Maringá, v. 29, n. 1, p. 9-16, 2007.

TORRENT, J.; BARRÓN, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 23, p. 191-208, 1990.

TORRES, J.L.R.; PEREIRA, M.G.; ANDRIOLI, I.; POLIDORO, J.C.; FABIAN, A.J. Decomposição e liberação de nitrogênio de resíduos culturais de plantas de cobertura em um solo de Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 609-618, 2005.

VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v. 62, p. 111-118, 2003.

VANCE, G.F.; STEVENSON, F.J.; SIKORA, F.J. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. 2nd ed. Boca Raton: Lewis Publ., 1996. p. 169-220.

WADA, S.I; WADA, K. Density and structure of allophane: **Clays and Clay Minerals**, Urbana, v. 12, p. 289-298, 1977.

WALKER, W.J.; CRONAN, C.S.; BLOOM, P.R. Aluminum solubility in organic soil horizons from northern and southern-forested watersheds. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 54, p. 369-374, 1990.

WIELAND, E.; STUMM, W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Canberra, v. 56, p. 3339-3355, 1992.

WIELAND, E.; WEHRLI, B.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Canberra, v. 52, p. 1969-1981, 1988.

WOLT, J.D. **Soil solution chemistry**: applications to environmental science and agriculture. New York: John Willey, 1994. 345 p.

XU, G.; ZHAN, X.; LI, C.; BAO, S.; LIU, X.; CHU, T. Assessing methods of available silicon in calcareous soils. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, p. 787-801, 2001.

ZAMBROSI, F.C.B. **Calagem e gessagem na especiação iônica da solução de um latossolo sob sistema de plantio direto**. 2004. 123 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2004.

ZAMBROSI, F.C.B.; ALLEONI, L.R.F.; CAIRES, E.F. Aplicação de gesso agrícola e especiação iônica da solução de um Latossolo sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 1, p. 110-117, 2007a.

_____. Nutrient concentration in soil water extracts and soybean nutrition in response to lime and gypsum applications to an acid Oxisol under no-till system. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Bonn, v. 79, p. 169–179, 2007b.

_____. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolo sob sistema plantio direto. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 3, p. 487-495, 2007c.

_____. Liming and ionic speciation of an Oxisol under no-till system. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 65, n. 2, p. 190-203, 2008.

ZIGLIO, C.M.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização do cálcio no solo. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 42, p. 257-262, 1999.

ANEXOS

Anexo A – Fertilidade do solo

Tabela A1 – Teor de Matéria orgânica em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....g dm ⁻³					
Safrã - Integração					
Controle	26,3 a	23,6 a	20,1 a	18,5 a	20,5 a
Silicato	31,2 a	34,5 a	23,3 a	17,6 a	28,9 a
Calcário	30,4 a	32,1 a	24,0 a	17,2 a	17,2 a
Desvio-padrão	7,5	7,1	1,8	1,2	14,1
CV%	8	7	2	1	14
Safrã - Pousio					
Controle	32,7 a	28,0 a	27,7 a	17,6 a	18,4 a
Silicato	27,9 a	27,0 a	24,6 a	18,0 a	19,2 a
Calcário	29,8 a	24,6 a	22,3 a	18,6 a	19,3 a
Desvio-padrão	5,1	6,1	2,5	1,9	1,4
CV%	17	23	10	10	8
Safrã - Safrinha					
Controle	35,7 a	27,6 a	27,2 a	15,6 a	16,4 a
Silicato	31,4 a	31,2 a	25,9 a	21,0 a	22,9 a
Calcário	35,7 a	33,3 a	28,2 a	17,9 a	23,7 a
Desvio-padrão	2,8	5,9	7,4	4,0	5,3
CV%	8	19	27	22	25
Safrã - Adubo Verde					
Controle	31,1 a	24,9 a	23,7 a	32,5 a	18,5 a
Silicato	29,0 a	23,3 a	22,3 a	20,5 a	25,8 a
Calcário	32,8 a	26,7 a	21,8 a	17,8 a	18,6 a
Desvio-padrão	2,9	2,3	2,7	17,5	9,1
CV%	9	9	12	74	43

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Tabela A2 - Valores de pH em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹					
Safrã - Integração					
Controle	3,9 b	3,8 b	3,9 a	4,1 a	3,9 a
Silicato	5,5 a	4,7 a	4,1 a	4,0 a	4,0 a
Calcário	5,2 a	4,3 ab	4,1 a	4,1 a	4,0 a
Desvio-padrão	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
CV%	6	6	5	6	5
Safrã - Pousio					
Controle	4,1 b	3,9 a	3,9 a	3,9 a	3,9 a
Silicato	5,5 a	4,9 a	4,2 a	4,1 a	4,0 a
Calcário	5,6 a	4,7 a	4,2 a	4,1 a	3,9 a
Desvio-padrão	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1
CV%	10	11	6	5	3
Safrã - Safrinha					
Controle	4,4 b	4,3 a	4,2 a	4,1 a	4,1 a
Silicato	4,6 b	4,7 a	4,3 a	4,3 a	4,0 a
Calcário	5,8 a	4,9 a	4,1 a	4,1 a	4,3 a
Desvio-padrão	0,5	0,4	0,4	0,2	0,4
CV%	10	9	9	6	9
Safrã - Adubo Verde					
Controle	4,6 b	4,3 a	4,0 a	4,2 a	4,3 a
Silicato	5,6 a	4,8 a	4,1 a	4,3 a	4,1 a
Calcário	5,1 ab	4,3 a	4,1 a	4,0 a	4,0 a
Desvio-padrão	0,4	0,6	0,2	0,3	0,3
CV%	9	13	4	6	8

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Tabela A3 - Acidez potencial em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mmol _c dm ⁻³					
Safrá - Integração					
Controle	101,7 a	103,3 a	95,6 a	65,0 a	95,8 a
Silicato	32,4 b	64,2 b	73,9 a	75,4 a	86,9 a
Calcário	37,5 b	66,5 b	73,4 a	63,9 a	86,7 a
Desvio-padrão	14,6	12,4	16,8	15,9	27,7
CV%	25	16	21	23	31
Safrá - Pousio					
Controle	78,1 a	86,5 a	90,5 a	82,7 a	85,2 a
Silicato	24,3 b	45,8 a	61,5 a	66,1 a	88,6 a
Calcário	29,9 b	53,7 a	72,1 a	75,8 a	93,8 a
Desvio-padrão	19,1	19,6	15,7	19,8	11,2
CV%	43	32	21	26	13
Safrá - Safrinha					
Controle	62,4 a	69,9 a	71,6 a	63,6 a	66,9 a
Silicato	44,1 ab	52,6 a	73,2 a	57,7 a	91,8 a
Calcário	29,9 b	53,1 a	79,9 a	66,3 a	63,3 a
Desvio-padrão	12,3	8,7	8,5	16,2	16,6
CV%	27	15	11	26	22
Safrá - Adubo Verde					
Controle	61,0 a	67,4 a	88,7 a	53,5 a	63,3 a
Silicato	38,5 a	65,0 a	94,3 a	59,2 a	75,4 a
Calcário	42,5 a	66,2 a	78,8 a	77,2 a	85,8 a
Desvio-padrão	18,6	24,5	25,0	11,3	17,2
CV%	39	37	29	18	23

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Tabela A4 - Alumínio trocável em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mmol _c dm ⁻³					
Safrá - Integração					
Controle	14,7 a	17,0 a	16,5 a	6,5 a	9,1 a
Silicato	0,0 b	5,3 b	13,0 a	8,5 a	8,9 a
Calcário	0,9 b	9,1 ab	13,1 a	8,0 a	8,3 a
Desvio-padrão	4,1	4,4	4,7	1,9	4,4
CV%	78	42	33	25	51
Safrá - Pousio					
Controle	15,2 a	18,0 a	22,7 a	10,3 a	10,7 a
Silicato	3,9 ab	5,3 a	13,3 a	6,8 a	7,6 a
Calcário	0,0 b	5,6 a	15,3 a	7,7 a	10,7 a
Desvio-padrão	6,4	11,5	6,1	4,4	3,4
CV%	101	120	36	53	35
Safrá - Safrinha					
Controle	6,3 a	8,8 a	10,0 a	6,3 a	6,0 a
Silicato	3,6 a	4,2 a	10,6 a	6,3 a	8,3 a
Calcário	0,0 a	3,6 a	11,7 a	6,3 a	6,0 a
Desvio-padrão	3,5	4,0	3,9	3,8	3,9
CV%	106	72	36	62	58
Safrá - Adubo Verde					
Controle	4,8 a	7,2 a	12,2 a	4,4 a	5,6 a
Silicato	0,6 a	5,3 a	10,9 a	4,4 a	7,0 a
Calcário	1,3 a	10,5 a	16,6 a	9,3 a	8,3 a
Desvio-padrão	2,4	6,7	5,4	2,4	3,3
CV%	108	87	41	40	47

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Tabela A5 - Fósforo disponível em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mg dm ⁻³					
Safrã - Integração					
Controle	19,0 a	21,8 a	13,4 a	3,7 a	5,0 a
Silicato	32,4 a	43,6 a	25,0 a	3,8 a	1,9 a
Calcário	33,1 a	33,5 a	17,9 a	2,6 a	1,7 a
Desvio-padrão	8,1	14,9	13,0	1,9	1,7
CV%	29	45	69	56	61
Safrã - Pousio					
Controle	28,8 a	40,0 a	46,8 a	3,6 a	3,5 a
Silicato	42,5 a	41,7 a	16,1 a	2,6 a	3,1 a
Calcário	51,3 a	56,3 a	28,1 a	3,5 a	2,1 a
Desvio-padrão	14,3	30,1	26,4	2,0	1,7
CV%	35	66	87	62	60
Safrã - Safrinha					
Controle	28,8 a	43,9 a	14,6 a	2,8 a	2,1 a
Silicato	20,7 a	47,5 a	23,0 a	2,2 a	2,6 a
Calcário	33,9 a	42,9 a	32,2 a	3,5 a	3,1 a
Desvio-padrão	11,2	18,7	13,8	1,2	1,9
CV%	40	42	59	41	73
Safrã - Adubo Verde					
Controle	27,0 b	37,0 a	20,6 a	2,5 a	1,7 a
Silicato	44,7 a	35,1 a	15,0 a	3,4 a	3,1 a
Calcário	34,8 ab	44,4 a	18,0 a	2,5 a	1,8 a
Desvio-padrão	5,3	18,8	2,7	1,2	0,9
CV%	15	48	15	43	41

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (Tukey 5%)

Tabela A6 - Potássio disponível em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mmol _c dm ⁻³					
Safrã - Integração					
Controle	1,7 a	0,9 a	0,7 a	1,0 a	0,8 a
Silicato	2,2 a	1,1 a	0,5 a	0,7 a	0,6 a
Calcário	1,7 a	0,9 a	0,6 a	0,9 a	0,5 a
Desvio-padrão	0,6	0,4	0,3	0,3	0,2
CV%	35	40	46	37	30
Safrã - Pousio					
Controle	2,4 a	0,8 a	0,5 a	0,8 a	0,8 a
Silicato	2,3 a	0,7 a	0,4 a	0,7 a	0,6 a
Calcário	2,4 a	0,9 a	0,4 a	0,9 a	0,8 a
Desvio-padrão	1,4	0,4	0,2	0,3	0,1
CV%	58	46	52	32	20
Safrã - Safrinha					
Controle	1,7 a	0,7 a	0,3 a	0,7 a	0,6 a
Silicato	1,1 a	0,9 a	0,5 a	0,7 a	0,5 a
Calcário	1,8 a	0,9 a	0,5 a	0,7 a	0,6 a
Desvio-padrão	0,6	0,5	0,2	0,1	0,0
CV%	37	55	46	19	9
Safrã - Adubo Verde					
Controle	2,0 a	0,8 ab	0,5 a	0,7 a	0,5 a
Silicato	1,6 a	0,6 b	0,3 a	0,6 a	0,5 a
Calcário	2,0 a	1,0 a	0,5 a	0,7 a	0,6 a
Desvio-padrão	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1
CV%	48	24	22	13	15

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (Tukey 5%)

Tabela A7 - Cálcio disponível em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mmol _c dm ⁻³					
Safr - Integração					
Controle	11,2 b	7,5 b	7,7 a	9,5 a	12,5 a
Silicato	59,2 a	28,3 a	12,9 a	10,9 a	11,3 a
Calcário	52,3 a	19,7 a	12,4 a	10,3 a	10,3 a
Desvio-padrão	13,3	5,5	3,5	4,2	3,3
CV%	32	30	32	41	29
Safr - Pousio					
Controle	15,3 b	4,8 b	6,2 a	5,7 a	8,1 a
Silicato	79,5 a	33,4 a	15,6 a	13,3 a	12,5 a
Calcário	62,1 ab	26,2 a	12,4 a	11,9 a	9,6 a
Desvio-padrão	22,5	8,0	6,1	6,5	3,9
CV%	43	37	54	63	39
Safr - Safrinha					
Controle	29,1 b	21,1 a	15,2 a	13,2 a	15,2 a
Silicato	46,3 b	28,9 a	14,5 a	14,4 a	13,6 a
Calcário	79,0 a	36,0 a	16,9 a	13,9 a	20,3 a
Desvio-padrão	14,8	11,7	5,6	4,7	9,4
CV%	29	41	36	34	58
Safr - Adubo Verde					
Controle	32,1 b	24,7 a	15,2 a	15,0 a	18,0 a
Silicato	74,3 a	33,4 a	14,2 a	15,2 a	14,0 a
Calcário	41,2 ab	21,0 a	11,5 a	10,7 a	11,3 a
Desvio-padrão	18,5	12,3	5,5	5,6	9,4
CV%	38	47	40	41	65

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Tabela A8 - Magnésio disponível em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mmol _c dm ⁻³					
Safr - Integração					
Controle	7,0 b	4,3 b	4,5 a	4,0 a	5,0 a
Silicato	19,3 a	12,1 a	7,0 a	3,9 a	3,9 a
Calcário	23,3 a	10,1 a	7,2 a	4,9 a	3,9 a
Desvio-padrão	4,9	1,9	1,5	1,7	1,0
CV%	29	22	24	39	24
Safr - Pousio					
Controle	7,2 b	2,8 b	5,8 a	2,4 a	3,1 a
Silicato	22,4 a	13,1 a	8,6 a	5,1 a	4,6 a
Calcário	27,9 a	13,8 a	6,5 a	5,4 a	4,4 a
Desvio-padrão	6,5	3,2	3,2	2,9	1,8
CV%	34	32	46	67	45
Safr - Safrinha					
Controle	12,6 b	8,5 a	7,6 a	5,0 a	5,5 a
Silicato	15,9 b	13,1 a	7,5 a	6,1 a	4,7 a
Calcário	30,1 a	16,4 a	8,7 a	5,6 a	9,7 a
Desvio-padrão	3,8	4,3	2,6	1,7	5,0
CV%	20	34	33	31	76
Safr - Adubo Verde					
Controle	14,9 a	11,1 a	7,3 a	5,4 a	5,9 a
Silicato	22,7 a	14,8 a	8,3 a	6,3 a	5,5 a
Calcário	20,3 a	10,2 a	5,5 a	3,6 a	3,8 a
Desvio-padrão	9,1	5,3	2,9	2,4	2,9
CV%	47	44	41	48	57

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Tabela A9 - Silício disponível em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mg dm ⁻³					
Safrã - Integração					
Controle	5,3 a	4,1 a	4,4 a	5,8 a	5,2 a
Silicato	6,1 a	5,0 a	4,5 a	5,9 a	5,5 a
Calcário	5,9 a	4,5 a	4,3 a	6,4 a	5,3 a
Desvio-padrão	0,8	0,6	0,3	1,1	0,5
CV%	15	14	7	18	10
Safrã - Pousio					
Controle	3,8 b	3,5 b	3,6 a	5,7 a	5,3 a
Silicato	6,3 a	5,1 a	4,1 a	6,1 a	5,9 a
Calcário	5,7 ab	3,8 b	3,8 a	5,6 a	7,2 a
Desvio-padrão	1,0	0,5	0,5	0,3	1,1
CV%	19	12	13	5	18
Safrã - Safrinha					
Controle	5,9 a	4,7 a	5,4 a	6,0 a	5,6 a
Silicato	6,1 a	4,4 a	5,1 a	6,2 a	6,2 a
Calcário	6,6 a	4,4 a	4,1 b	5,7 a	6,2 a
Desvio-padrão	0,9	0,6	0,4	0,4	0,5
CV%	14	13	8	6	9
Safrã - Adubo Verde					
Controle	5,7 a	4,4 b	4,1 a	5,9 a	6,8 a
Silicato	6,3 a	5,2 a	4,4 a	6,4 a	5,6 a
Calcário	5,6 a	4,0 b	4,2 a	5,8 a	5,4 a
Desvio-padrão	0,5	0,3	0,4	0,8	0,8
CV%	9	6	10	14	14

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (Tukey 5%)

Tabela A10 - Saturação de bases em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....V %.....					
Safrã - Integração					
Controle	17,0 b	11,3 b	12,1 a	18,5 a	17,1 a
Silicato	71,1 a	39,8 a	22,3 a	19,1 a	17,3 a
Calcário	65,9 a	32,4 a	22,9 a	20,7 a	16,6 a
Desvio-padrão	8,7	8,3	8,4	9,2	8,9
CV%	17	30	44	47	52
Safrã - Pousio					
Controle	23,7 b	8,7 b	9,8 a	10,0 a	12,8 a
Silicato	79,4 a	50,5 a	28,2 a	22,8 a	16,6 a
Calcário	75,0 a	43,2 a	22,9 a	20,4 a	13,6 a
Desvio-padrão	19,5	12,8	10,3	11,3	5,6
CV%	33	38	51	64	39
Safrã - Safrinha					
Controle	40,2 b	30,2 a	24,8 a	25,1 a	25,9 a
Silicato	56,8 ab	43,9 a	23,2 a	27,1 a	17,1 a
Calcário	78,7 a	49,6 a	25,2 a	24,1 a	31,8 a
Desvio-padrão	13,8	11,8	7,6	11,3	13,7
CV%	24	29	31	45	55
Safrã - Adubo Verde					
Controle	44,7 a	35,1 a	20,8 a	28,5 a	28,8 a
Silicato	71,8 a	44,9 a	19,9 a	28,9 a	21,7 a
Calcário	52,9 a	32,6 a	18,9 a	18,2 a	16,4 a
Desvio-padrão	21,7	19,0	9,9	9,3	13,9
CV%	38	51	50	37	62

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (Tukey 5%)

Tabela A11 - Soma de bases em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em quatro sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mmol _c dm ⁻³					
Safrá - Integração					
Controle	19,9 b	12,6 b	12,9 a	14,5 a	18,3 a
Silicato	80,7 a	41,4 a	20,4 a	15,6 a	15,8 a
Calcário	77,4 a	30,7 a	20,2 a	16,1 a	14,7 a
Desvio-padrão	17,4	7,0	4,8	5,8	4,3
CV%	29	25	27	38	27
Safrá - Pousio					
Controle	24,9 b	8,4 b	10,1 a	8,8 a	12,0 a
Silicato	104,1 a	47,1 a	24,4 a	19,1 a	17,7 a
Calcário	92,4 a	41,0 a	20,8 a	18,3 a	14,8 a
Desvio-padrão	29,3	10,9	9,1	9,5	5,7
CV%	40	34	49	62	38
Safrá - Safrinha					
Controle	43,4 b	30,3 a	23,0 a	18,9 a	21,2 a
Silicato	63,3 b	42,9 a	22,4 a	21,2 a	18,8 a
Calcário	110,9 a	53,3 a	26,1 a	20,2 a	30,6 a
Desvio-padrão	18,2	15,5	8,1	6,3	14,3
CV%	25	37	34	31	61
Safrá - Adubo Verde					
Controle	49,1 a	36,6 a	23,0 a	21,1 a	24,5 a
Silicato	98,6 a	48,7 a	22,8 a	22,0 a	20,0 a
Calcário	63,5 a	32,3 a	17,4 a	15,0 a	15,7 a
Desvio-padrão	27,4	17,5	8,3	8,1	12,2
CV%	39	45	40	42	61

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Tabela A12 - Capacidade de troca catiônica em cinco profundidades de um Latossolo, decorrentes da reaplicação superficial de calcário e silicato de cálcio e de magnésio em 4 sistemas de produção

Profundidade (cm)	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40	40 - 60
.....mmol _c dm ⁻³					
Safrá - Integração					
Controle	121,6 a	116,0 a	108,5 a	79,5 a	114,1 a
Silicato	113,1 a	105,6 a	94,4 a	91,0 a	102,7 a
Calcário	114,9 a	97,2 a	93,6 a	80,0 a	101,5 a
Desvio-padrão	11,4	9,9	13,3	11,2	24,2
CV%	10	9	13	13	23
Safrá - Pousio					
Controle	103,0 a	94,9 a	100,6 a	91,5 a	97,2 a
Silicato	128,4 a	92,9 a	85,9 a	85,2 a	106,4 a
Calcário	122,3 a	94,7 a	92,9 a	94,1 a	108,6 a
Desvio-padrão	11,7	10,6	11,1	13,7	9,7
CV%	10	11	12	15	9
Safrá - Safrinha					
Controle	105,8 b	100,1 a	94,6 a	82,5 a	88,1 a
Silicato	107,4 b	95,5 a	95,6 a	78,9 a	110,7 a
Calcário	140,8 a	106,4 a	106,0 a	86,5 a	93,9 a
Desvio-padrão	7,7	9,4	6,6	11,2	18,6
CV%	7	9	7	14	19
Safrá - Adubo Verde					
Controle	110,0 a	104,0 a	111,7 a	74,6 a	87,8 a
Silicato	137,1 a	113,8 a	117,1 a	81,2 a	95,4 a
Calcário	106,0 a	98,5 a	96,3 a	92,2 a	101,5 a
Desvio-padrão	19,3	8,3	21,2	9,1	11,3
CV%	16	8	20	11	12

Letras minúsculas iguais nas colunas, dentro de cada sistema, indicam que não houve diferença (*Tukey* 5%)

Anexo B – Especiação iônica do solo

Tabela B1 - Corretivos de acidez, valores de pH, concentração total de carbono orgânico dissolvido (COD) e ânions inorgânicos na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Integração

Tratamentos	pH	DOC	N-NO ₃ ⁻	Cl	S-SO ₄ ²⁻	P	F
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	4,7 ± (0,0)	5,5 ± (0,7)	0,43 ± (0,18)	0,15 ± (0,13)	0,091 ± (0,011)	0,014 ± (0,006)	0,009 ± (0,001)
Silicato	6,1 ± (0,1)	6,1 ± (0,4)	0,59 ± (0,23)	0,10 ± (0,02)	0,120 ± (0,047)	0,011 ± (0,003)	0,042 ± (0,017)
Calcário	5,7 ± (0,1)	8,0 ± (1,4)	0,60 ± (0,30)	0,08 ± (0,03)	0,104 ± (0,019)	0,016 ± (0,010)	0,010 ± (0,001)
0,05 - 0,10 m							
Controle	4,6 ± (0,1)	3,0 ± (0,3)	0,29 ± (0,07)	0,11 ± (0,07)	0,274 ± (0,317)	0,006 ± (0,001)	0,009 ± (0,001)
Silicato	5,3 ± (0,1)	3,7 ± (0,2)	0,42 ± (0,16)	0,10 ± (0,02)	0,222 ± (0,062)	0,009 ± (0,003)	0,012 ± (0,003)
Calcário	5,1 ± (0,0)	5,3 ± (0,0)	0,30 ± (0,09)	0,09 ± (0,02)	0,149 ± (0,023)	0,012 ± (0,005)	0,010 ± (0,000)
0,10 - 0,20 m							
Controle	4,7 ± (0,1)	1,9 ± (0,6)	0,30 ± (0,04)	0,11 ± (0,06)	0,061 ± (0,011)	0,004 ± (0,000)	0,008 ± (0,002)
Silicato	4,8 ± (0,1)	1,9 ± (0,5)	0,55 ± (0,37)	0,10 ± (0,02)	0,137 ± (0,039)	0,003 ± (0,000)	0,009 ± (0,001)
Calcário	4,9 ± (0,0)	2,9 ± (0,6)	0,23 ± (0,08)	0,07 ± (0,03)	0,099 ± (0,023)	0,005 ± (0,001)	0,008 ± (0,000)
0,20 - 0,40 m							
Controle	4,8 ± (0,1)	5,2 ± (0,3)	0,27 ± (0,07)	0,09 ± (0,03)	0,105 ± (0,022)	13,032 ± (19,538)	nd*
Silicato	4,8 ± (0,0)	5,3 ± (0,5)	0,29 ± (0,11)	0,13 ± (0,03)	0,127 ± (0,027)	0,009 ± (0,004)	0,022 ± (0,000)
Calcário	4,9 ± (0,0)	5,6 ± (0,5)	0,23 ± (0,07)	0,10 ± (0,02)	0,129 ± (0,014)	0,009 ± (0,001)	0,008 ± (0,000)
0,40 - 0,60 m							
Controle	4,7 ± (0,3)	3,8 ± (0,4)	0,19 ± (0,04)	0,07 ± (0,03)	0,145 ± (0,056)	0,005 ± (0,001)	0,010 ± (0,000)
Silicato	4,9 ± (0,0)	3,6 ± (0,5)	0,20 ± (0,05)	0,07 ± (0,01)	0,146 ± (0,037)	0,008 ± (0,004)	0,010 ± (0,000)
Calcário	4,9 ± (0,0)	3,6 ± (0,4)	0,20 ± (0,08)	0,08 ± (0,01)	0,133 ± (0,017)	0,005 ± (0,002)	nd*

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Tabela B2 - Corretivos de acidez, concentração total de cátions e força iônica (I) da solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Integração

Tratamentos	Al	Ca	Mg	K	Si	Fe	I
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,17 ± (0,12)	0,10 ± (0,03)	0,12 ± (0,04)	0,39 ± (0,30)	0,14 ± (0,06)	0,020 ± (0,010)	1,32 ± (0,42)
Silicato	0,10 ± (0,06)	0,33 ± (0,07)	0,21 ± (0,05)	0,36 ± (0,09)	0,10 ± (0,04)	0,014 ± (0,006)	1,84 ± (0,27)
Calcário	0,39 ± (0,26)	0,25 ± (0,06)	0,21 ± (0,04)	0,32 ± (0,09)	0,36 ± (0,25)	0,056 ± (0,040)	1,89 ± (0,43)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,03 ± (0,03)	0,14 ± (0,06)	0,10 ± (0,04)	0,21 ± (0,14)	0,06 ± (0,04)	0,005 ± (0,003)	1,02 ± (0,39)
Silicato	0,07 ± (0,01)	0,24 ± (0,03)	0,16 ± (0,03)	0,17 ± (0,03)	0,07 ± (0,02)	0,012 ± (0,004)	1,58 ± (0,23)
Calcário	0,07 ± (0,05)	0,17 ± (0,03)	0,13 ± (0,04)	0,18 ± (0,07)	0,08 ± (0,05)	0,011 ± (0,008)	1,13 ± (0,19)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,01 ± (0,00)	0,09 ± (0,02)	0,06 ± (0,01)	0,09 ± (0,04)	0,03 ± (0,02)	0,001 ± (0,001)	0,72 ± (0,14)
Silicato	0,01 ± (0,01)	0,17 ± (0,04)	0,12 ± (0,03)	0,010 ± (0,04)	0,03 ± (0,02)	0,002 ± (0,002)	1,20 ± (0,34)
Calcário	0,01 ± (0,01)	0,11 ± (0,02)	0,08 ± (0,01)	0,12 ± (0,06)	0,03 ± (0,01)	0,003 ± (0,002)	0,82 ± (0,04)
0,20 - 0,40 m							
Controle	0,01 ± (0,00)	0,14 ± (0,05)	0,09 ± (0,02)	0,11 ± (0,01)	0,04 ± (0,02)	0,001 ± (0,001)	280,01 ± (418,65)
Silicato	0,01 ± (0,00)	0,15 ± (0,06)	0,09 ± (0,03)	0,07 ± (0,02)	0,05 ± (0,04)	0,002 ± (0,002)	0,95 ± (0,11)
Calcário	0,01 ± (0,00)	0,15 ± (0,05)	0,10 ± (0,02)	0,09 ± (0,04)	0,03 ± (0,02)	0,001 ± (0,001)	0,94 ± (0,13)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,01 ± (0,01)	0,10 ± (0,06)	0,06 ± (0,03)	0,05 ± (0,04)	0,04 ± (0,03)	0,004 ± (0,004)	0,65 ± (0,23)
Silicato	0,03 ± (0,01)	0,15 ± (0,06)	0,08 ± (0,02)	0,05 ± (0,02)	0,04 ± (0,03)	0,005 ± (0,006)	0,87 ± (0,18)
Calcário	0,02 ± (0,01)	0,14 ± (0,06)	0,08 ± (0,02)	0,05 ± (0,02)	0,03 ± (0,02)	0,003 ± (0,003)	0,88 ± (0,22)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4)

Tabela B3 - Corretivos de acidez, concentração total de micronutrientes, sódio, nitrito, fosfato e enxofre na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Integração

Tratamentos	Mn	Cu	Zn	Na	N-NO ₂ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	S
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,018 ± (0,008)	0,0002 ± (0,0001)	0,0004 ± (0,0002)	0,06 ± (0,05)	nd*	0,0045 ± (0,0021)	0,135 ± (0,041)
Silicato	0,001 ± (0,001)	0,0004 ± (0,0001)	0,0001 ± (0,0001)	0,05 ± (0,04)	0,056 (0,038)	0,0036 ± (0,0009)	0,187 ± (0,041)
Calcário	0,003 ± (0,002)	0,0004 ± (0,0001)	0,0001 ± (0,0001)	0,04 ± (0,03)	0,008 ± (0,005)	0,0053 ± (0,0031)	0,138 ± (0,051)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,018 ± (0,008)	0,0001 ± (0,0000)	0,0005 ± (0,0002)	0,10 ± (0,06)	nd*	0,0020 ± (0,0002)	0,089 ± (0,016)
Silicato	0,003 ± (0,002)	0,0002 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0001)	0,05 ± (0,04)	0,005 ± (0,002)	0,0031 ± (0,0009)	0,255 ± (0,084)
Calcário	0,006 ± (0,001)	0,0002 ± (0,0000)	0,0005 ± (0,0002)	0,03 ± (0,03)	0,007 ± (0,005)	0,0038 ± (0,0018)	0,146 ± (0,041)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,011 ± (0,005)	0,0001 ± (0,0000)	0,0004 ± (0,0001)	0,06 ± (0,07)	nd*	0,0012 ± (0,0000)	0,062 ± (0,011)
Silicato	0,007 ± (0,001)	0,0001 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0001)	0,05 ± (0,03)	nd*	0,0011 ± (0,0000)	0,129 ± (0,022)
Calcário	0,010 ± (0,004)	0,0001 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,04 ± (0,03)	0,002 (0,000)	0,0016 ± (0,0003)	0,114 ± (0,018)
0,20 - 0,40 m							
Controle	17,751 ± (26,601)	0,2076 ± (0,2767)	0,3717 ± (0,5573)	0,07 ± (0,05)	0,004 (0,002)	4,2502 ± (6,3721)	142,526 ± (213,627)
Silicato	0,018 ± (0,007)	0,0001 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0000)	0,06 ± (0,04)	0,002 (0,000)	0,0029 ± (0,0012)	0,121 ± (0,037)
Calcário	0,012 ± (0,004)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,06 ± (0,03)	0,002 (0,000)	0,0028 ± (0,0013)	0,151 ± (0,028)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,004 ± (0,002)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,07 ± (0,05)	0,005 (0,000)	0,0016 ± (0,0005)	0,099 ± (0,038)
Silicato	0,010 ± (0,007)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0000)	0,06 ± (0,03)	0,003 (0,000)	0,0026 ± (0,0012)	0,135 ± (0,056)
Calcário	0,005 ± (0,002)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0000)	0,07 ± (0,04)	nd*	0,0018 ± (0,0006)	0,139 ± (0,025)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Tabela B4 - Corretivos de acidez, valores de pH, concentração total de carbono orgânico dissolvido (COD) e ânions inorgânicos na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Safrinha

Tratamentos	pH	DOC	N-NO ₃ ⁻	Cl	S-SO ₄ ²⁻	P	F
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	5,2 ± (0,0)	5,7 ± (1,2)	0,64 ± (0,24)	0,09 ± (0,02)	0,105 ± (0,029)	0,014 ± (0,003)	0,010 ± (0,001)
Silicato	5,8 ± (0,1)	4,5 ± (1,1)	0,44 ± (0,06)	0,07 ± (0,01)	0,134 ± (0,090)	0,008 ± (0,001)	0,026 ± (0,009)
Calcário	6,3 ± (0,0)	6,5 ± (2,1)	0,57 ± (0,29)	0,07 ± (0,01)	0,084 ± (0,021)	0,016 ± (0,004)	0,020 ± (0,005)
0,05 - 0,10 m							
Controle	5,0 ± (0,0)	3,7 ± (1,4)	0,33 ± (0,06)	0,10 ± (0,02)	0,081 ± (0,018)	0,011 ± (0,006)	0,025 ± (0,024)
Silicato	5,3 ± (0,1)	4,0 ± (1,7)	0,37 ± (0,13)	0,06 ± (0,02)	0,131 ± (0,024)	0,015 ± (0,008)	0,010 ± (0,002)
Calcário	5,5 ± (0,1)	5,4 ± (1,0)	0,73 ± (0,69)	0,06 ± (0,01)	0,113 ± (0,020)	0,016 ± (0,005)	0,011 ± (0,003)
0,10 - 0,20 m							
Controle	4,9 ± (0,1)	1,6 ± (0,5)	0,32 ± (0,07)	0,14 ± (0,04)	0,075 ± (0,015)	nd*	0,010 ± (0,000)
Silicato	5,2 ± (0,1)	2,2 ± (0,6)	0,33 ± (0,17)	0,07 ± (0,02)	0,112 ± (0,038)	0,007 ± (0,001)	0,011 ± (0,001)
Calcário	5,0 ± (0,0)	3,6 ± (0,6)	0,39 ± (0,09)	0,07 ± (0,01)	0,086 ± (0,015)	0,009 ± (0,003)	0,010 ± (0,001)
0,20 - 0,40 m							
Controle	5,1 ± (0,2)	5,0 ± (0,0)	0,22 ± (0,09)	0,08 ± (0,03)	0,154 ± (0,011)	0,007 ± (0,001)	nd*
Silicato	4,7 ± (0,3)	4,6 ± (0,6)	0,24 ± (0,06)	0,08 ± (0,02)	0,119 ± (0,004)	0,009 ± (0,003)	nd*
Calcário	4,9 ± (0,0)	4,6 ± (0,6)	0,39 ± (0,09)	0,11 ± (0,01)	0,109 ± (0,040)	0,009 ± (0,004)	0,008 ± (0,000)
0,40 - 0,60 m							
Controle	5,0 ± (0,0)	3,9 ± (0,5)	0,23 ± (0,06)	0,09 ± (0,02)	0,128 ± (0,023)	0,014 ± (0,000)	nd*
Silicato	4,9 ± (0,0)	3,7 ± (0,9)	0,30 ± (0,13)	0,10 ± (0,02)	0,137 ± (0,023)	0,004 ± (0,001)	nd*
Calcário	5,1 ± (0,0)	3,5 ± (0,2)	0,26 ± (0,10)	0,08 ± (0,01)	0,130 ± (0,047)	0,005 ± (0,001)	0,013 ± (0,004)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Tabela B5 - Corretivos de acidez, concentração total de cátions e força iônica (I) da solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Safrinha

Tratamentos	Al	Ca	Mg	K	Si	Fe	I
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,39 ± (0,35)	0,18 ± (0,04)	0,13 ± (0,03)	0,36 ± (0,13)	0,35 ± (0,30)	0,049 ± (0,041)	1,83 ± (0,69)
Silicato	0,04 ± (0,02)	0,34 ± (0,10)	0,20 ± (0,05)	0,22 ± (0,07)	0,05 ± (0,03)	0,007 ± (0,005)	1,62 ± (0,31)
Calcário	0,13 ± (0,12)	0,40 ± (0,09)	0,26 ± (0,07)	0,32 ± (0,20)	0,12 ± (0,10)	0,016 ± (0,011)	1,79 ± (0,64)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,08 ± (0,06)	0,15 ± (0,05)	0,09 ± (0,02)	0,13 ± (0,05)	0,08 ± (0,05)	0,011 ± (0,008)	0,95 ± (0,19)
Silicato	0,06 ± (0,04)	0,22 ± (0,08)	0,15 ± (0,04)	0,13 ± (0,02)	0,07 ± (0,04)	0,009 ± (0,009)	1,26 ± (0,24)
Calcário	0,13 ± (0,06)	0,22 ± (0,05)	0,16 ± (0,05)	0,15 ± (0,09)	0,11 ± (0,05)	0,020 ± (0,011)	1,44 ± (0,43)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,01 ± (0,01)	0,15 ± (0,04)	0,08 ± (0,02)	0,07 ± (0,02)	0,02 ± (0,01)	0,001 ± (0,000)	0,87 ± (0,08)
Silicato	0,02 ± (0,01)	0,16 ± (0,05)	0,11 ± (0,03)	0,10 ± (0,06)	0,03 ± (0,02)	0,004 ± (0,004)	1,00 ± (0,33)
Calcário	0,03 ± (0,02)	0,17 ± (0,04)	0,12 ± (0,02)	0,09 ± (0,05)	0,06 ± (0,02)	0,003 ± (0,002)	1,00 ± (0,19)
0,20 - 0,40 m							
Controle	nd*	0,14 ± (0,03)	0,09 ± (0,02)	0,06 ± (0,03)	0,02 ± (0,00)	0,000 ± (0,000)	0,92 ± (0,00)
Silicato	0,01 ± (0,00)	0,14 ± (0,04)	0,10 ± (0,03)	0,07 ± (0,03)	0,04 ± (0,02)	0,001 ± (0,001)	0,96 ± (0,14)
Calcário	0,02 ± (0,02)	0,17 ± (0,04)	0,10 ± (0,02)	0,07 ± (0,03)	0,05 ± (0,02)	0,003 ± (0,003)	1,01 ± (0,14)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,00 ± (0,00)	0,12 ± (0,04)	0,07 ± (0,02)	0,04 ± (0,01)	0,03 ± (0,02)	0,000 ± (0,000)	0,63 ± (0,23)
Silicato	0,01 ± (0,00)	0,18 ± (0,10)	0,10 ± (0,03)	0,05 ± (0,02)	0,04 ± (0,03)	0,000 ± (0,000)	1,01 ± (0,29)
Calcário	0,05 ± (0,04)	0,17 ± (0,06)	0,09 ± (0,02)	0,05 ± (0,02)	0,05 ± (0,02)	0,006 ± (0,005)	0,94 ± (0,23)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4)

Tabela B6 - Corretivos de acidez, concentração total de micronutrientes, sódio, nitrito, fosfato e enxofre na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Safrinha

Tratamentos	Mn	Cu	Zn	Na	N-NO ₂ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	S
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,007 ± (0,002)	0,0003 ± (0,0001)	0,0002 ± (0,0000)	0,04 ± (0,03)	0,006 ± (0,004)	0,0045 ± (0,0001)	0,123 ± (0,032)
Silicato	0,010 ± (0,011)	0,0002 ± (0,0001)	0,0002 ± (0,0001)	0,03 ± (0,03)	0,022 ± (0,018)	0,0027 ± (0,0002)	0,165 ± (0,100)
Calcário	0,002 ± (0,001)	0,0003 ± (0,0001)	0,0000 ± (0,0000)	0,04 ± (0,03)	0,047 ± (0,028)	0,0052 ± (0,0001)	0,117 ± (0,042)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,005 ± (0,001)	0,0001 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,03 ± (0,03)	0,003 ± (0,000)	0,0035 ± (0,0018)	0,086 ± (0,020)
Silicato	0,004 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0001)	0,0002 ± (0,0001)	0,03 ± (0,03)	0,005 ± (0,001)	0,0048 ± (0,0027)	0,158 ± (0,039)
Calcário	0,005 ± (0,003)	0,0002 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0000)	0,03 ± (0,03)	0,007 ± (0,004)	0,0053 ± (0,0017)	0,127 ± (0,028)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,006 ± (0,003)	0,0000 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0000)	0,03 ± (0,03)	0,004 ± (0,000)	nd*	0,075 ± (0,011)
Silicato	0,003 ± (0,002)	0,0001 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,03 ± (0,03)	0,005 ± (0,000)	0,0022 ± (0,0002)	0,126 ± (0,031)
Calcário	0,012 ± (0,006)	0,0001 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0002)	0,03 ± (0,03)	0,003 ± (0,000)	0,0030 ± (0,0010)	0,096 ± (0,009)
0,20 - 0,40 m							
Controle	0,009 ± (0,002)	nd*	0,0002 ± (0,0001)	0,05 ± (0,00)	0,006 ± (0,000)	0,0024 ± (0,0003)	0,162 ± (0,049)
Silicato	0,010 ± (0,004)	0,0000 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,06 ± (0,01)	0,002 ± (0,000)	0,0028 ± (0,0011)	0,149 ± (0,012)
Calcário	0,016 ± (0,006)	0,0001 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,06 ± (0,03)	0,005 ± (0,004)	0,0029 ± (0,0013)	0,112 ± (0,026)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,010 ± (0,006)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0000)	0,05 ± (0,01)	0,003 ± (0,001)	0,0046 ± (0,0000)	0,123 ± (0,013)
Silicato	0,008 ± (0,004)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,07 ± (0,02)	0,002 ± (0,000)	0,0014 ± (0,0002)	0,145 ± (0,025)
Calcário	0,004 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,07 ± (0,05)	0,009 ± (0,007)	0,0016 ± (0,0002)	0,105 ± (0,047)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Tabela B7 - Corretivos de acidez, valores de pH, concentração total de carbono orgânico dissolvido (COD) e ânions inorgânicos na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra – Adubo-verde

Tratamentos	pH	DOC	N-NO ₃ ⁻	Cl	S-SO ₄ ²⁻	P	F
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	5,3 ± (0,0)	4,8 ± (1,6)	0,73 ± (0,70)	0,08 ± (0,03)	0,150 ± (0,047)	0,010 ± (0,003)	0,009 ± (0,001)
Silicato	6,1 ± (0,0)	5,2 ± (1,3)	0,34 ± (0,13)	0,08 ± (0,02)	0,120 ± (0,048)	0,014 ± (0,003)	0,024 ± (0,012)
Calcário	5,9 ± (0,0)	7,7 ± (1,1)	0,61 ± (0,23)	0,07 ± (0,02)	0,140 ± (0,036)	0,018 ± (0,003)	0,013 ± (0,004)
0,05 - 0,10 m							
Controle	5,1 ± (0,1)	3,7 ± (0,6)	0,34 ± (0,15)	0,11 ± (0,03)	0,117 ± (0,022)	0,013 ± (0,006)	0,009 ± (0,001)
Silicato	5,5 ± (0,1)	4,8 ± (0,5)	0,29 ± (0,17)	0,09 ± (0,04)	0,127 ± (0,028)	0,011 ± (0,001)	0,014 ± (0,003)
Calcário	5,0 ± (0,0)	5,0 ± (0,7)	0,35 ± (0,17)	0,07 ± (0,03)	0,142 ± (0,033)	0,013 ± (0,001)	0,008 ± (0,000)
0,10 - 0,20 m							
Controle	4,8 ± (0,1)	2,5 ± (0,8)	0,30 ± (0,13)	0,10 ± (0,03)	0,094 ± (0,037)	0,006 ± (0,001)	0,008 ± (0,000)
Silicato	5,0 ± (0,0)	2,5 ± (0,4)	0,22 ± (0,07)	0,08 ± (0,02)	0,132 ± (0,023)	0,008 ± (0,000)	0,008 ± (0,000)
Calcário	4,8 ± (0,0)	2,6 ± (0,4)	0,33 ± (0,12)	0,13 ± (0,11)	0,351 ± (0,363)	0,007 ± (0,002)	0,009 ± (0,000)
0,20 - 0,40 m							
Controle	5,0 ± (0,0)	4,7 ± (0,3)	0,60 ± (0,49)	0,10 ± (0,01)	0,122 ± (0,017)	0,011 ± (0,004)	0,022 ± (0,000)
Silicato	5,1 ± (0,1)	4,7 ± (0,1)	0,27 ± (0,07)	0,11 ± (0,05)	0,169 ± (0,040)	0,009 ± (0,003)	nd*
Calcário	4,8 ± (0,0)	5,2 ± (0,4)	0,32 ± (0,16)	0,10 ± (0,04)	0,135 ± (0,020)	0,007 ± (0,002)	nd*
0,40 - 0,60 m							
Controle	5,2 ± (0,1)	4,0 ± (0,7)	0,19 ± (0,03)	0,08 ± (0,02)	0,134 ± (0,029)	0,008 ± (0,003)	nd*
Silicato	5,0 ± (0,0)	3,5 ± (0,7)	0,22 ± (0,07)	0,07 ± (0,02)	0,165 ± (0,035)	0,004 ± (0,001)	0,012 ± (0,000)
Calcário	5,0 ± (0,0)	3,8 ± (0,3)	0,21 ± (0,05)	0,08 ± (0,01)	0,141 ± (0,029)	0,005 ± (0,000)	nd*

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Tabela B8 - Corretivos de acidez, concentração total de cátions e força iônica (I) da solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra – Adubo-verde

Tratamentos	Al	Ca	Mg	K	Si	Fe	I
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,23 ± (0,13)	0,21 ± (0,07)	0,16 ± (0,07)	0,31 ± (0,13)	0,20 ± (0,12)	0,024 ± (0,013)	1,26 ± (0,37)
Silicato	0,04 ± (0,01)	0,37 ± (0,18)	0,20 ± (0,08)	0,25 ± (0,16)	0,08 ± (0,04)	0,006 ± (0,002)	1,57 ± (0,58)
Calcário	0,36 ± (0,20)	0,26 ± (0,08)	0,22 ± (0,04)	0,42 ± (0,17)	0,32 ± (0,20)	0,044 ± (0,025)	1,92 ± (0,65)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,10 ± (0,08)	0,17 ± (0,05)	0,12 ± (0,03)	0,11 ± (0,03)	0,09 ± (0,05)	0,011 ± (0,005)	1,14 ± (0,24)
Silicato	0,10 ± (0,09)	0,22 ± (0,08)	0,16 ± (0,04)	0,10 ± (0,02)	0,09 ± (0,09)	0,014 ± (0,015)	1,25 ± (0,32)
Calcário	0,09 ± (0,07)	0,16 ± (0,06)	0,11 ± (0,03)	0,18 ± (0,07)	0,08 ± (0,05)	0,012 ± (0,011)	1,15 ± (0,31)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,03 ± (0,03)	0,16 ± (0,05)	0,09 ± (0,03)	0,07 ± (0,02)	0,04 ± (0,03)	0,004 ± (0,005)	0,92 ± (0,22)
Silicato	0,01 ± (0,01)	0,14 ± (0,04)	0,10 ± (0,02)	0,06 ± (0,01)	0,03 ± (0,03)	0,002 ± (0,001)	0,91 ± (0,14)
Calcário	0,02 ± (0,02)	0,12 ± (0,04)	0,08 ± (0,01)	0,09 ± (0,03)	0,04 ± (0,02)	0,003 ± (0,004)	0,90 ± (0,15)
0,20 - 0,40 m							
Controle	0,01 ± (0,01)	0,20 ± (0,08)	0,11 ± (0,04)	0,06 ± (0,02)	0,03 ± (0,01)	0,001 ± (0,001)	1,20 ± (0,48)
Silicato	0,02 ± (0,00)	0,21 ± (0,13)	0,12 ± (0,06)	0,06 ± (0,02)	0,04 ± (0,03)	0,001 ± (0,001)	1,20 ± (0,53)
Calcário	0,01 ± (0,00)	0,13 ± (0,06)	0,07 ± (0,02)	0,07 ± (0,02)	0,03 ± (0,02)	0,000 ± (0,000)	0,82 ± (0,16)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,02 ± (0,01)	0,19 ± (0,08)	0,10 ± (0,04)	0,05 ± (0,02)	0,04 ± (0,01)	0,002 ± (0,001)	0,98 ± (0,27)
Silicato	0,02 ± (0,00)	0,17 ± (0,07)	0,10 ± (0,04)	0,03 ± (0,01)	0,03 ± (0,02)	0,003 ± (0,003)	0,97 ± (0,27)
Calcário	0,01 ± (0,00)	0,13 ± (0,04)	0,07 ± (0,02)	0,05 ± (0,02)	0,03 ± (0,02)	0,001 ± (0,001)	0,83 ± (0,24)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4)

Tabela B9 - Corretivos de acidez, concentração total de micronutrientes, sódio, nitrito, fosfato e enxofre na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra – Adubo-verde

Tratamentos	Mn	Cu	Zn	Na	N-NO ₂ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	S
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,006 ± (0,003)	0,0002 ± (0,0001)	0,0005 ± (0,0003)	0,05 ± (0,01)	0,017 ± (0,007)	0,0032 ± (0,0009)	0,150 ± (0,03)
Silicato	0,002 ± (0,002)	0,0003 ± (0,0001)	0,0001 ± (0,0000)	0,03 ± (0,03)	0,022 ± (0,016)	0,0046 ± (0,0011)	0,158 ± (0,072)
Calcário	0,003 ± (0,001)	0,0004 ± (0,0001)	0,0001 ± (0,0000)	0,03 ± (0,03)	0,038 ± (0,027)	0,0059 ± (0,0011)	0,152 ± (0,037)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,006 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0002)	0,04 ± (0,03)	0,005 ± (0,002)	0,0041 ± (0,0020)	0,129 ± (0,025)
Silicato	0,007 ± (0,007)	0,0002 ± (0,0001)	0,0003 ± (0,0002)	0,04 ± (0,02)	0,011 ± (0,006)	0,0035 ± (0,0004)	0,153 ± (0,040)
Calcário	0,008 ± (0,002)	0,0001 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0000)	0,03 ± (0,03)	0,002 ± (0,000)	0,0043 ± (0,0002)	0,161 ± (0,026)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,009 ± (0,002)	0,0000 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,03 ± (0,03)	0,001 ± (0,000)	0,0020 ± (0,0002)	0,099 ± (0,036)
Silicato	0,007 ± (0,001)	0,0001 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0001)	0,03 ± (0,03)	0,002 ± (0,000)	0,0027 ± (0,0000)	0,142 ± (0,024)
Calcário	0,016 ± (0,004)	0,0001 ± (0,0000)	0,0017 ± (0,0018)	0,03 ± (0,02)	nd*	0,0022 ± (0,0006)	0,108 ± (0,013)
0,20 - 0,40 m							
Controle	0,016 ± (0,007)	0,0000 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,06 ± (0,03)	0,003 ± (0,001)	0,0036 ± (0,0011)	0,140 ± (0,036)
Silicato	0,015 ± (0,003)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,06 ± (0,02)	0,004 ± (0,001)	0,0029 ± (0,0010)	0,180 ± (0,066)
Calcário	0,014 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,06 ± (0,02)	0,002 ± (0,000)	0,0022 ± (0,0005)	0,113 ± (0,019)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,007 ± (0,005)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,06 ± (0,03)	0,002 ± (0,001)	0,0027 ± (0,0009)	0,158 ± (0,070)
Silicato	0,005 ± (0,002)	0,0001 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0000)	0,06 ± (0,02)	0,005 ± (0,000)	0,0013 ± (0,0002)	0,163 ± (0,037)
Calcário	0,004 ± (0,001)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,06 ± (0,02)	0,002 ± (0,000)	0,0017 ± (0,0000)	0,132 ± (0,051)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Tabela B10 - Corretivos de acidez, valores de pH, concentração total de carbono orgânico dissolvido (COD) e ânions inorgânicos na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra – Pousio

Tratamentos	pH	DOC	N-NO ₃ ⁻	Cl	S-SO ₄ ²⁻	P	F
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	4,8 ± (0,0)	3,1 ± (1,5)	0,45 ± (0,33)	0,10 ± (0,05)	0,178 ± (0,005)	0,007 ± (0,005)	0,008 ± (0,001)
Silicato	6,4 ± (0,0)	5,5 ± (0,5)	0,97 ± (0,69)	0,09 ± (0,01)	0,212 ± (0,005)	0,020 ± (0,005)	0,030 ± (0,014)
Calcário	6,1 ± (0,1)	5,8 ± (0,8)	0,61 ± (0,24)	0,07 ± (0,02)	0,185 ± (0,005)	0,021 ± (0,005)	0,015 ± (0,003)
0,05 - 0,10 m							
Controle	4,6 ± (0,1)	3,2 ± (0,6)	0,35 ± (0,09)	0,14 ± (0,08)	0,138 ± (0,005)	0,013 ± (0,005)	0,009 ± (0,002)
Silicato	5,5 ± (0,1)	4,5 ± (1,3)	0,38 ± (0,10)	0,16 ± (0,13)	0,226 ± (0,005)	0,014 ± (0,005)	0,017 ± (0,004)
Calcário	5,3 ± (0,1)	3,5 ± (0,5)	0,39 ± (0,02)	0,09 ± (0,03)	0,197 ± (0,005)	0,014 ± (0,005)	0,009 ± (0,001)
0,10 - 0,20 m							
Controle	4,4 ± (0,0)	1,8 ± (0,5)	0,44 ± (0,19)	0,19 ± (0,06)	0,085 ± (0,005)	0,007 ± (0,005)	0,009 ± (0,001)
Silicato	4,8 ± (0,1)	1,6 ± (0,3)	0,48 ± (0,17)	0,17 ± (0,06)	0,152 ± (0,005)	0,003 ± (0,005)	0,009 ± (0,000)
Calcário	4,8 ± (0,1)	1,6 ± (0,2)	0,51 ± (0,06)	0,18 ± (0,05)	0,124 ± (0,005)	0,004 ± (0,005)	0,010 ± (0,001)
0,20 - 0,40 m							
Controle	4,6 ± (0,1)	4,9 ± (0,3)	0,38 ± (0,07)	0,16 ± (0,03)	0,106 ± (0,005)	0,011 ± (0,005)	0,009 ± (0,000)
Silicato	4,9 ± (0,1)	4,7 ± (0,4)	0,46 ± (0,14)	0,23 ± (0,12)	0,158 ± (0,005)	0,012 ± (0,005)	0,012 ± (0,000)
Calcário	4,8 ± (0,1)	4,4 ± (0,6)	0,35 ± (0,02)	0,19 ± (0,05)	0,176 ± (0,005)	0,010 ± (0,005)	0,009 ± (0,000)
0,40 - 0,60 m							
Controle	4,6 ± (0,3)	3,6 ± (0,6)	0,22 ± (0,06)	0,09 ± (0,02)	0,141 ± (0,005)	0,009 ± (0,005)	0,010 ± (0,000)
Silicato	4,7 ± (0,2)	3,3 ± (0,3)	0,35 ± (0,19)	0,10 ± (0,05)	0,175 ± (0,005)	0,008 ± (0,005)	0,010 ± (0,000)
Calcário	4,6 ± (0,4)	3,1 ± (0,0)	0,24 ± (0,05)	0,10 ± (0,02)	0,173 ± (0,005)	0,012 ± (0,005)	nd*

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Tabela B11 - Corretivos de acidez, concentração total de cátions e força iônica (I) da solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Pousio

Tratamentos	Al	Ca	Mg	K	Si	Fe	I
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,07 ± (0,05)	0,16 ± (0,07)	0,13 ± (0,07)	0,55 ± (0,30)	0,09 ± (0,05)	0,012 ± (0,012)	1,58 ± (0,56)
Silicato	0,06 ± (0,04)	0,86 ± (0,07)	0,43 ± (0,25)	0,66 ± (0,46)	0,16 ± (0,06)	0,008 ± (0,003)	3,66 ± (1,69)
Calcário	0,14 ± (0,04)	0,45 ± (0,07)	0,31 ± (0,14)	0,51 ± (0,23)	0,13 ± (0,04)	0,016 ± (0,004)	2,42 ± (1,01)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,01 ± (0,00)	0,13 ± (0,07)	0,09 ± (0,04)	0,24 ± (0,10)	0,03 ± (0,02)	0,001 ± (0,000)	1,14 ± (0,34)
Silicato	0,04 ± (0,04)	0,31 ± (0,07)	0,19 ± (0,06)	0,16 ± (0,06)	0,04 ± (0,03)	0,006 ± (0,005)	1,75 ± (0,46)
Calcário	0,04 ± (0,03)	0,24 ± (0,07)	0,17 ± (0,05)	0,16 ± (0,03)	0,04 ± (0,02)	0,005 ± (0,003)	1,57 ± (0,34)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,01 ± (0,00)	0,14 ± (0,07)	0,09 ± (0,03)	0,14 ± (0,04)	0,02 ± (0,01)	0,000 ± (0,000)	1,09 ± (0,27)
Silicato	0,01 ± (0,01)	0,22 ± (0,07)	0,14 ± (0,04)	0,09 ± (0,03)	0,02 ± (0,00)	0,000 ± (0,000)	1,39 ± (0,39)
Calcário	0,02 ± (0,03)	0,20 ± (0,07)	0,14 ± (0,04)	0,09 ± (0,01)	0,02 ± (0,01)	0,002 ± (0,002)	1,37 ± (0,30)
0,20 - 0,40 m							
Controle	0,00 ± (0,00)	0,13 ± (0,07)	0,07 ± (0,02)	0,08 ± (0,01)	0,02 ± (0,01)	0,000 ± (0,000)	1,00 ± (0,11)
Silicato	0,01 ± (0,01)	0,24 ± (0,07)	0,14 ± (0,05)	0,07 ± (0,01)	0,03 ± (0,02)	0,001 ± (0,000)	1,46 ± (0,43)
Calcário	0,01 ± (0,00)	0,22 ± (0,07)	0,14 ± (0,05)	0,08 ± (0,01)	0,03 ± (0,01)	0,000 ± (0,000)	1,40 ± (0,21)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,00 ± (0,00)	0,11 ± (0,07)	0,06 ± (0,02)	0,07 ± (0,01)	0,04 ± (0,03)	0,001 ± (0,000)	0,86 ± (0,10)
Silicato	0,01 ± (0,00)	0,18 ± (0,07)	0,10 ± (0,05)	0,05 ± (0,02)	0,02 ± (0,01)	0,000 ± (0,000)	1,14 ± (0,42)
Calcário	0,02 ± (0,01)	0,12 ± (0,07)	0,07 ± (0,03)	0,06 ± (0,01)	0,03 ± (0,01)	0,003 ± (0,003)	0,88 ± (0,35)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4)

Tabela B12 - Corretivos de acidez, concentração total de micronutrientes, sódio, nitrito, fosfato e enxofre na solução do solo em cinco profundidades de um LVd sob sistema semeadura direta, no sistema Safra - Pousio

Tratamentos	Mn	Cu	Zn	Na	N-NO ₂ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	S
.....mmol L ⁻¹							
0,00 - 0,05 m							
Controle	0,010 ± (0,004)	0,0001 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0000)	0,05 ± (0,03)	0,020 ± (0,018)	0,0021 ± (0,0005)	0,212 ± (0,077)
Silicato	0,001 ± (0,001)	0,0003 ± (0,0001)	0,0000 ± (0,0000)	0,05 ± (0,03)	0,068 ± (0,055)	0,0064 ± (0,0016)	0,265 ± (0,049)
Calcário	0,002 ± (0,001)	0,0004 ± (0,0001)	0,0000 ± (0,0000)	0,04 ± (0,03)	0,047 ± (0,022)	0,0067 ± (0,0010)	0,238 ± (0,059)
0,05 - 0,10 m							
Controle	0,018 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0000)	0,0008 ± (0,0001)	0,04 ± (0,03)	nd*	0,0041 ± (0,0008)	0,163 ± (0,062)
Silicato	0,003 ± (0,002)	0,0001 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,03 ± (0,02)	0,004 ± (0,001)	0,0045 ± (0,0024)	0,285 ± (0,107)
Calcário	0,005 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,04 ± (0,03)	0,007 ± (0,000)	0,0046 ± (0,0010)	0,257 ± (0,041)
0,10 - 0,20 m							
Controle	0,024 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0000)	0,0009 ± (0,0001)	0,03 ± (0,02)	nd*	0,0022 ± (0,0006)	0,096 ± (0,019)
Silicato	0,011 ± (0,007)	0,0000 ± (0,0000)	0,0007 ± (0,0003)	0,03 ± (0,02)	nd*	0,0011 ± (0,0000)	0,162 ± (0,018)
Calcário	0,013 ± (0,006)	0,0000 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0001)	0,03 ± (0,03)	nd*	0,0014 ± (0,0002)	0,139 ± (0,012)
0,20 - 0,40 m							
Controle	0,030 ± (0,003)	0,0001 ± (0,0000)	0,0003 ± (0,0001)	0,06 ± (0,01)	0,003 ± (0,000)	0,0037 ± (0,0010)	0,125 ± (0,043)
Silicato	0,026 ± (0,014)	0,0000 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,06 ± (0,02)	nd*	0,0040 ± (0,0005)	0,177 ± (0,007)
Calcário	0,021 ± (0,003)	0,0000 ± (0,0000)	0,0002 ± (0,0001)	0,07 ± (0,04)	0,003 ± (0,000)	0,0033 ± (0,0010)	0,219 ± (0,027)
0,40 - 0,60 m							
Controle	0,008 ± (0,001)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0001)	0,06 ± (0,02)	0,003 ± (0,000)	0,0029 ± (0,0005)	0,161 ± (0,025)
Silicato	0,007 ± (0,004)	nd*	0,0002 ± (0,0001)	0,06 ± (0,03)	0,002 ± (0,000)	0,0027 ± (0,0008)	0,194 ± (0,033)
Calcário	0,010 ± (0,005)	0,0000 ± (0,0000)	0,0001 ± (0,0000)	0,04 ± (0,01)	nd*	0,0040 ± (0,0007)	0,255 ± (0,034)

Valores entre parênteses representam o desvio da média (n = 4). *nd: não detectado

Anexo C – Análise Quantitativa de ²⁷Al-NMR (Dados Brutos)

Dados do solo									²⁷ Al-NMR*DF	
Prof. (cm)	Sistema de Produção	Corretivos	Integração	²⁷ Al-NMR (±0.06)	ICP (ppm)	Fator de diluição	²⁷ Al-NMR*DF (ppm)	ICP*DF (ppm)	(±0.03)	(±0.03)*DF (ppm)
-	-	-	1	-	505,900	-	-	-	1,12906562	-
0-5	Safra-Integração	Controle	0,075	9,081	10,260	13,75031417	124,8640591	141,0782234	0,058735735	0,807634808
5-10	Safra-Integração	Controle	0,093	11,260	11,760	13,74709877	154,7952272	161,6658816	0,072832311	1,001232977
10-20	Safra-Integração	Controle	0,055	6,659	7,560	13,75287792	91,58404936	103,9717571	0,043072872	0,592375954
5-10	Safra-Integração	Silicato	0,027	3,269	4,562	13,74883587	44,94622857	62,72218925	0,021144865	0,290717273
10-20	Safra-Integração	Silicato	0,046	5,570	7,276	13,7586314	76,62961293	100,1078021	0,036024584	0,495648974
10-20	Safra-Integração	Calcário	0,043	5,206	6,091	13,77165973	71,6998593	83,8831794	0,033675155	0,463762772
10-20	Safra-Safrinha	Controle	0,02	2,422	3,159	13,75263457	33,30270139	43,44457261	0,015662863	0,215405626
10-20	Safra-Safrinha	Silicato	0,044	5,327	7,036	13,75079696	73,25615334	96,75060741	0,034458298	0,473829057
10-20	Safra-Safrinha	Calcário	0,069	8,354	8,429	13,77279642	115,0627589	116,090901	0,054036876	0,744238894
10-20	Safra-Adubo-verde	Calcário	0,019	2,300	3,308	13,74950625	31,6303697	45,48336667	0,01487972	0,204588796
0-5	Safra-Pousio	Controle	0,053	6,417	7,888	13,78461903	88,45740645	108,7330749	0,041506586	0,572152475
5-10	Safra-Pousio	Controle	0,073	8,839	11,260	13,75323389	121,5601572	154,8614135	0,057169449	0,786264798
10-20	Safra-Pousio	Controle	0,082	9,928	11,270	13,75998066	136,6140103	155,074982	0,064217737	0,883634817
10-20	Safra-Pousio	Calcário	0,007	0,848	1,901	13,75712708	11,65975308	26,15229858	0,005482002	0,075416597
0-5	Safra-Integração	Controle	0,051	6,175	6,801	13,75250048	84,92106051	93,53075574	0,0399403	0,549278991
5-10	Safra-Integração	Controle	0,053	6,417	8,082	13,75373831	88,25924149	111,157713	0,041506586	0,570870722
10-20	Safra-Integração	Controle	0,052	6,296	7,929	13,75201686	86,5831345	109,0397417	0,040723443	0,560029473
10-20	Safra-Integração	Silicato	0,013	1,574	2,207	13,74789127	21,63928991	30,34159603	0,010180861	0,139965366
10-20	Safra-Integração	Calcário	0,028	3,390	4,637	13,7554173	46,63321586	63,78387	0,021928008	0,301628896
10-20	Safra-Safrinha	Controle	0,01	1,211	2,398	13,75214603	16,65075919	32,97764619	0,007831431	0,107698987
10-20	Safra-Safrinha	Calcário	0,01	1,211	2,102	13,75701977	16,65666019	28,91725556	0,007831431	0,107737156
5-10	Safra-Adubo-verde	Controle	0,011	1,332	2,823	13,75596295	18,32091868	38,83308342	0,008614574	0,118501767
10-20	Safra-Adubo-verde	Controle	0,019	2,300	3,528	13,75337803	31,63927663	48,52191769	0,01487972	0,204646407
5-10	Safra-Adubo-verde	Silicato	0,031	3,753	5,216	13,77615304	51,70746147	71,85641427	0,024277437	0,334449689
10-20	Safra-Adubo-verde	Silicato	0,028	3,390	4,251	13,75608215	46,63546982	58,47710521	0,021928008	0,301643475
10-20	Safra-Pousio	Controle	0,051	6,175	8,083	13,74556789	84,87825212	111,1054253	0,0399403	0,549002102
5-10	Safra-Pousio	Silicato	0,059	7,144	8,226	13,75922622	98,29005706	113,1833949	0,046205445	0,635751168
10-20	Safra-Pousio	Silicato	0,073	8,839	9,965	13,74817899	121,5154787	137,0006036	0,057169449	0,785975813
5-10	Safra-Pousio	Calcário	0,022	2,664	3,854	13,75125189	36,62928846	52,99732477	0,017229149	0,236922366
10-20	Safra-Pousio	Calcário	0,046	5,570	7,477	13,75702202	76,62064938	102,8612536	0,036024584	0,495590996
0-5	Safra-Integração	Controle	0,019	2,300	3,686	13,75505371	31,64313148	50,70112797	0,01487972	0,204671341
5-10	Safra-Integração	Controle	0,044	5,327	6,377	13,75582889	73,28296053	87,72092086	0,034458298	0,474002449
10-20	Safra-Integração	Controle	0,052	6,296	6,832	13,75704641	86,61480069	93,98814108	0,040723443	0,560234294
10-20	Safra-Integração	Silicato	0,048	5,812	6,627	13,77891924	80,07924251	91,3128978	0,03759087	0,517961567
5-10	Safra-Integração	Calcário	0,046	5,570	7,090	13,75169724	76,59099268	97,49953346	0,036024584	0,495399174
10-20	Safra-Integração	Calcário	0,065	7,870	9,243	13,75351624	108,2407183	127,1237506	0,050904304	0,700113166
5-10	Safra-Safrinha	Controle	0,03	3,632	4,885	13,75332754	49,95656917	67,18500503	0,023494294	0,32312472
10-20	Safra-Safrinha	Controle	0,022	2,664	3,699	13,75888664	36,64962521	50,8941217	0,017229149	0,237053907
0-5	Safra-Safrinha	Silicato	0,03	3,632	4,050	13,75196807	49,95163114	55,69547069	0,023494294	0,32309278
5-10	Safra-Safrinha	Silicato	0,017	2,058	2,206	13,75170897	28,30539099	30,33626998	0,013313433	0,183082459
0-5	Safra-Adubo-verde	Controle	0,048	5,812	6,760	13,76162045	79,97870677	93,02855426	0,03759087	0,51731129
5-10	Safra-Adubo-verde	Controle	0,021	2,543	3,198	13,82973559	35,16387567	44,22749441	0,016446006	0,227443911
10-20	Safra-Adubo-verde	Controle	0,045	5,448	7,046	13,82790957	75,34121311	97,43145081	0,035241441	0,487315458
10-20	Safra-Adubo-verde	Silicato	0,018	2,179	2,870	13,75965631	29,98773439	39,4902136	0,014096576	0,193964046
5-10	Safra-Adubo-verde	Calcário	0,061	7,386	8,474	13,74502813	101,5170601	116,4753683	0,047771731	0,656623787
10-20	Safra-Adubo-verde	Calcário	0,071	8,597	10,150	13,75115751	118,2118924	139,5742487	0,055603162	0,764607844
0-5	Safra-Pousio	Controle	0,019	2,300	3,035	13,73922755	31,60672383	41,69855562	0,01487972	0,204435852
5-10	Safra-Pousio	Controle	0,057	6,901	8,122	13,76223689	94,97896855	111,776888	0,044639159	0,614334674
10-20	Safra-Pousio	Controle	0,061	7,386	7,841	13,74489558	101,5160812	107,7737263	0,047771731	0,656617455
10-20	Safra-Pousio	Silicato	0,033	3,996	5,047	13,76106578	54,98314469	69,45209901	0,025843723	0,355637177
10-20	Safra-Pousio	Calcário	0,041	4,964	5,723	13,74340887	68,22473981	78,65352895	0,032108868	0,441285307
0-5	Safra-Integração	Controle	0,033	3,996	5,297	13,76547588	55,00076547	72,91572571	0,025843723	0,355751151
5-10	Safra-Integração	Controle	0,036	4,359	6,210	13,77694727	60,05083648	85,55484255	0,028193153	0,388415579
10-20	Safra-Integração	Controle	0,045	5,448	6,924	13,75119693	74,92324514	95,21328752	0,035241441	0,484611995
10-20	Safra-Integração	Silicato	0,032	3,874	5,536	13,7550019	53,29349438	76,1476905	0,02506058	0,344708329
0-5	Safra-Safrinha	Controle	0,019	2,300	3,354	13,77028616	31,67817333	46,18553978	0,01487972	0,204897996
10-20	Safra-Safrinha	Controle	0,037	4,480	5,853	13,76695566	61,67415415	80,57799146	0,028976296	0,398915381
10-20	Safra-Safrinha	Calcário	0,051	6,175	8,144	13,75157104	84,91532131	111,9927946	0,0399403	0,549241869
10-20	Safra-Adubo-verde	Controle	0,041	4,964	5,946	13,76599944	68,33688343	81,85263266	0,032108868	0,442010665
10-20	Safra-Adubo-verde	Silicato	0,038	4,601	5,851	13,74785852	63,2531583	80,43872022	0,029759439	0,409128557
10-20	Safra-Adubo-verde	Calcário	0,083	10,049	11,760	13,74474015	138,1268763	161,6381442	0,06500088	0,893420205
0-5	Safra-Pousio	Controle	0,06	7,265	8,303	13,76275568	99,98163053	114,2721604	0,046988588	0,646692456
5-10	Safra-Pousio	Controle	0,074	8,960	10,810	13,75186029	123,2130578	148,6576097	0,057952592	0,796955946
10-20	Safra-Pousio	Controle	0,082	9,928	12,190	13,74983596	136,5132901	167,6105004	0,064217737	0,882983348
10-20	Safra-Pousio	Calcário	0,063	7,628	9,748	13,75178732	104,8970466	134,0524227	0,049338017	0,678485921