

SULIAN JUNKES DAL MOLIN

**ALTERAÇÕES QUÍMICAS NO SOLO NAS ADJACÊNCIAS DO FERTILIZANTE
CLORETO DE POTÁSSIO**

Tese apresentada ao Curso do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo no centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Ph.D. Paulo Roberto Ernani
Coorientador: Prof. Dr. Luciano Colpo Gatiboni

**LAGES, SC
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Dal Molin, Sulian Junkes

Alterações químicas no solo nas adjacências do fertilizante
cloreto de potássio / Sulian Junkes Dal Molin. -- 2020.
95 p.

Orientador: Paulo Roberto Ernani

Coorientador: Luciano Colpo Gatiboni

Tese (doutorado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina,
Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação
em Ciência do Solo, Lages, 2020.


1. especiação de alumínio. 2. atividade iônica. 3. fitotoxicidade
do alumínio. I. Ernani, Paulo Roberto. II. Gatiboni, Luciano Colpo.
III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.
IV. Título.

SULIAN JUNKES DAL MOLIN

**ALTERAÇÕES QUÍMICAS NO SOLO NAS ADJACÊNCIAS DO FERTILIZANTE
CLORETO DE POTÁSSIO**

Tese apresentada ao Curso do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador:



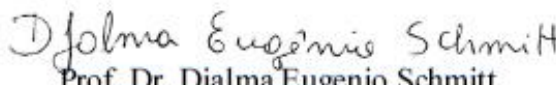
Prof. Ph.D. Paulo Roberto Ermani
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membro externo:



Dr. Rodrigo Coqui da Silva
The University of Adelaide

Membro externo:




Prof. Dr. Djalma Eugenio Schmitt
Universidade Federal de Santa Catarina

Membro externo:



Dr. Vinicius de Melo Benites
Embrapa Solo

Membro:



Prof. Dr. Paulo Cezar Cassol
Universidade do Estado de Santa Catarina

Lages, 20 de fevereiro de 2020

Dedico este trabalho aos meus pais,
Seonir e Ivete, pelo apoio, confiança,
carinho e os valores a mim ensinados.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, por ter saúde e por colocar pessoas incríveis em meu caminho.

Agradeço à minha família, meus pais Seonir e Ivete e minha irmã Ingrid, que me apoiaram com carinho e acreditaram na realização deste objetivo.

À minha noiva Pâmella, pelo apoio e compreensão nos momentos em que me fiz ausente.

Ao meu orientador, professor Paulo Roberto Ernani, que esteve sempre solícito a atender as demandas no processo de orientação ao qual manifesto minha profunda gratidão. Em seu nome externo os agradecimentos aos demais professores do programa, em especial ao professor Luciano Colpo Gatiboni pelas inúmeras conversas sobre ciência do solo.

À Universidade do Estado de Santa Catarina, ao Centro de Ciências Agroveterinárias e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pelo ensino de qualidade.

Ao Dr. Vinicius de Melo Benites, que tornou possível a enriquecedora experiência de trabalhar com solos do Cerrado Brasileiro através da Embrapa Solos.

Ao Professor Mike McLaughlin, pela oportunidade do doutorado sanduíche na Austrália. Externo os agradecimentos ao grupo de pesquisa do Centro de Pesquisa em Tecnologia de Fertilizantes: Rodrigo, Fien, Roslyn, Ivan, Shervin, Ashleigh, Bogumila, Colin, Thadeu e Bo. Um agradecimento especial ao Dr. Rodrigo Coqui da Silva, pela ajuda e amizade durante o período do doutorado sanduíche.

Ao amigo Djalma, pelas inúmeras horas de discussão sobre ciências, e à Jaqueline pela colaboração e parceria nos experimentos. Aos demais colegas de laboratório, Daniel, Gilmar, Jéssica e Wagner, pela amizade.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

E a todas as pessoas que de certa forma contribuíram neste objetivo.

Meus sinceros agradecimentos!

*“Se você sabe o que está fazendo,
você não está fazendo pesquisa.”*

Autor desconhecido

RESUMO

A alta concentração de potássio nas regiões próximas aos grânulos de cloreto de potássio (KCl) pode deslocar cátions trocáveis, como o alumínio (Al), das cargas elétricas para a solução do solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração e a atividade de Al na fase líquida do solo, e outros atributos químicos, nas adjacências aos grânulos de KCl assim como o crescimento inicial de plantas de milho em função da aplicação localizada deste fertilizante no solo. Dois experimentos foram conduzidos para avaliar a hipótese de que altas concentrações de Al e sua atividade são encontradas nas adjacências de grânulos de KCl. O primeiro estudo foi realizado em casa de vegetação utilizando-se um Latossolo Bruno para crescimento de plantas de milho. Os tratamentos foram constituídos por quatro doses de K₂O (0, 50, 100 e 200 kg ha⁻¹) na forma de KCl, na presença ou ausência de calagem, em dois locais de aplicação (2,5 ou 5,0 cm ao lado e abaixo da linha de sementes). A semeadura das plantas de milho e a aplicação dos fertilizantes foram feitas em bandejas de plásticos de 52 x 22 x 13 cm. O segundo experimento constituiu da avaliação das reações no solo (Latosolo Bruno e Latossolo Vermelho) utilizando-se uma coluna horizontal segmentada. As doses foram ajustadas para corresponder as mesmas utilizadas no experimento anterior. No primeiro estudo foram avaliadas a massa seca e os teores de K e Al de raiz e parte aérea e para ambos os estudos os teores de K, Ca, Mg, Al no solo e na fase líquida do solo, bem como o pH e a condutividade elétrica (CE) foram avaliados. A especiação e a atividade do Al foram realizadas para as amostras da fase líquida do solo. No primeiro estudo, a CE, o Al e sua atividade na fase líquida foram maiores na dose mais alta de KCl aplicada a 2,5 cm em tratamentos sem calagem. A massa seca da parte aérea e da raiz foi maior com calagem e aumentou com a dose de KCl. Para a maior dose de K aplicada 2,5 cm, em tratamentos sem calagem, a massa seca da parte aérea diminuiu. No segundo estudo, a CE, o Al e sua atividade na fase líquida também foram maiores na maior dose, onde os incrementos foram observados até a distância de 45 mm. Em ambos os estudos a especiação do Al na fase líquida do solo mostrou predominância da forma ligada a carbono orgânico dissolvido (Al-COD) com aumento da forma livre em função do aumento da concentração de Al pela aplicação de KCl. Altas doses de KCl aplicadas a 2,5 cm, em solos sem calagem, podem aumentar CE e a atividade de Al para níveis fitotóxicos, como consequência, a massa seca da parte aérea diminuiu. O KCl aplicado a distâncias superiores a 5,0 cm é seguro para o crescimento inicial do milho em solos argilosos como os usados neste estudo.

Palavras-chave: Especiação de alumínio. atividade iônica. fitotoxicidade do alumínio.

ABSTRACT

High potassium concentration near the potassium chloride (KCl) granules in the soil can displace exchangeable cations such as aluminum (Al) from the soil solid phase. The aim of this study was to evaluate the concentration and the activity of Al in the soil solution, besides other soil chemical attributes, near granules in the soil as well as the initial growth of maize following banded KCl application. Two experiments were carried out to evaluate the hypothesis that high Al concentrations, and its activity, are found near to KCl granules. The first study was performed in pots in a greenhouse with Typic Hapludox soil. Treatments consisted of four rates of K₂O (0, 50, 100 and 200 kg ha⁻¹), using KCl, in the presence or absence of liming, in two banded sites (2.5 or 5.0 cm beside and below the seed row). Maize seeds and KCl granules were applied in plastic trays (52 x 22 x 13 cm). In the second experiment, we evaluated soil reactions (Typic Hapludox and Rhodic Haplustox) using a segmented horizontal column. Rates of KCl were adjusted to match the same rates used in the previous experiment. In the first study were evaluated dry matter, K and Al concentrations of roots and shoots; and for both studies, it was determined the contents of K, Ca, Mg, and Al in both solid and solution, as well as soil pH and electrical conductivity (EC). Speciation and Al activity were performed for the soil liquid phase samples. In the first study, EC, Al and its activity in the soil solution were highest at the highest rate of KCl banded at 2.5 cm, in unlimed treatments. The shoot and root dry matter increased with liming and KCl rate. At highest rate of K band-applied at 2.5 cm, in unlimed treatments, the shoot dry matter decreased. In the second study, EC, Al and its activity in the soil solution were also highest at the highest rate, with increments up to 45 mm of distance. In both studies the Al speciation in the soil solution showed predominance of the Al bonded with dissolved organic carbon (Al-DOC) followed by the freeform due to the increase in the Al concentration caused by KCl application. High rates of KCl, band-applied at 2.5 cm, in unlimed soils may increase both the EC and Al activity to phytotoxic levels, which caused the decrease on shoot dry matter. KCl applied at distances greater than 5.0 cm does not promote any detrimental effect on the growth of maize seedlings in clayey soils such as used in this study.

Keywords: Aluminum Speciation. ionic activity. aluminum phytotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Ilustração dos locais de aplicação do KCl e do local de coleta das amostras de solo.	38
Figura 2 - Teores de K trocável no solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura.	40
Figura 3 - Condutividade elétrica do solo em função do aumento ou não do pH do solo e da dose de K ₂ O aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura.	41
Figura 4 - Valores de pH do solo em solução salina de CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ em função da distância de aplicação de KCl e na presença ou ausência de correção da acidez do solo.	42
Figura 5 - Teores de Al, Ca e Mg trocáveis no solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença e na ausência de correção da acidez do solo.	44
Figura 6 - Concentrações de potássio na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.	45
Figura 7 - Relação entre os teores de K trocável e as concentrações de potássio na fase líquida do solo.	46
Figura 8 - Valores de pH na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.	47
Figura 9 - Concentrações de Cl, Ca, Mg e CE na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.	48
Figura 10 - Concentrações de alumínio na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.	50
Figura 11 - Atividade de K, Cl e Al na fase líquida para os tratamentos com pH natural e as doses de KCl aplicadas a 2,5 e 5,0 cm do local de semeadura.	51
Figura 12 - Porcentagem das espécies de Al na fase líquida para os tratamentos com pH natural e as doses de KCl aplicadas a 2,5 cm e 5,0 cm do local de semeadura.	52
Figura 13 - Massa seca de raiz e parte aérea em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.	54

Figura 14 – Teores de K na raiz e parte aérea e K extraído em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou ausência de correção da acidez do solo.	56
Figura 15 – Localização do local de coleta dos solos Cerrado e Vacaria.	59
Figura 16 – Representação gráfica da unidade experimental formada pela coluna de PVC. ..	61
Figura 17 - Teores de K, Ca e Mg trocáveis nos solos Cerrado e Vacaria em diferentes distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.	63
Figura 18 - Concentrações de K, Ca e Mg na fase líquida dos solos Cerrado e Vacaria em diferentes distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.....	65
Figura 19 - Valores de pH em solução de CaCl_2 e de condutividade elétrica dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.	67
Figura 20 - Valores de pH, CE e cloro na fase líquida dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.	69
Figura 21 - Alumínio trocável e na fase líquida dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.	71
Figura 22 - Atividade de Al na fase líquida dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.	73
Figura 23 - Porcentagem das espécies de Al na fase líquida dos solos para cada dose de K_2O aplicada e para a distância do local de aplicação.....	74
Figura 24 – Ilustração do resumo das alterações ocorridas no solo e na fase líquida do solo pela aplicação de KCl.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de Al em tecido da raiz em função da correção do pH do solo e do local de aplicação do KCl.	55
Tabela 2 - Classificação e caracterização química e textural dos solos utilizados.....	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
3	HIPÓTESES	33
4	OBJETIVOS	35
5	CAPÍTULO I – APLICAÇÃO LOCALIZADA DE FERTILIZANTE CLORETO DE POTÁSSIO: AL NA FASE LÍQUIDA DO SOLO; AL ATIVIDADE E DESENVOLVIMENTO INICIAL DE MILHO	37
5.1	MATERIAL E MÉTODOS	37
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.2.1	Efeito no solo	39
5.2.2	Efeito na fase líquida do solo	45
5.2.3	Efeito na planta	52
5.3	CONCLUSÕES	57
6	CAPÍTULO II – MOVIMENTO DE POTÁSSIO E ALTERAÇÕES QUÍMICAS NAS ADJACÊNCIAS DO FERTILIZANTE CLORETO DE POTÁSSIO	59
6.1	MATERIAL E MÉTODOS	59
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
6.2.1	Efeito nos tores de K, Ca e Mg.	62
6.2.2	Efeito no pH, CE e nos tores de Cl	66
6.2.3	Efeito no nos teores de Al	70
6.3	CONCLUSÕES	76

REFERÊNCIAS -----	77
APÊNDICE A - FOTOS DO LOCAL DE APLICAÇÃO DO KCL (A), DO LOCAL DA DISPOSIÇÃO DAS SEMENTES (B), DO CORTE PARA SEPARAÇÃO DA PARTE AÉREA (C) E DA AMOSTRAGEM DO SOLO COM ANÉIS VOLUMÉTRICOS (D). -----	85
APÊNDICE B - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DE SOLO DO CAPÍTULO I. -----	86
APÊNDICE C - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DA FASE LÍQUIDA DO SOLO DO CAPÍTULO I. -----	87
APÊNDICE D - CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO DETERMINADO EM ICP-OES EM CURVA COM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES E EM SOLUÇÕES COM MISTURA DE KCL E CITRATO DE SÓDIO EM DOIS AJUSTES DE PH DA SOLUÇÃO. -----	88
APÊNDICE E - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DA PLANTA DO CAPÍTULO I. -----	89
APÊNDICE F - IMAGEM DAS RAÍZES NOS TRATAMENTOS SEM CORREÇÃO DO PH DO SOLO (ESQUERDA) E COM CORREÇÃO DO PH DO SOLO (DIREITA). -----	90
APÊNDICE G – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA ARGILA ORIENTADA COM TRATAMENTOS DE MAGNÉSIO, MAGNÉSIO + ETILENOGLICO, E POTÁSSIO A 25°C E COM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 100, 350 E 550°C DOS SOLOS CERRADO E VACARIA. -----	91

APÊNDICE H - SEQUÊNCIA DA MONTAGEM DAS COLUNAS DE DIFUSÃO COM O PREENCHIMENTO DA PRIMEIRA PARTE (A), DEPOSIÇÃO DOS GRÂNULOS DE KCL (B), INSERÇÃO DO OUTRO LADO DA COLUNA (C), E POSIÇÃO FINAL DA COLUNA MONTADA (D). ----- 93

APÊNDICE I - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DO SOLO CERRADO DO CAPÍTULO II. ----- 94

APÊNDICE J - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DO SOLO VACARIA DO CAPÍTULO II. ----- 95

1 INTRODUÇÃO

Os teores de potássio (K) em solos naturais são menos limitantes ao desenvolvimento das plantas quando comparado ao fósforo por exemplo. Porém, adubações com potássio em culturas anuais são frequentes, principalmente quando se objetiva alcançar altas produtividades. Essa necessidade de aplicações de potássio tem se tornado mais importante em áreas com cultivo de soja devido à grande quantidade de K exportado por essa cultura. A absorção e a exportação de K pelas culturas pode resultar em balanço negativo de K que, se não for repostado, pode reduzir os teores de K no solo.

Dos fertilizantes potássicos, o cloreto de potássio (KCl) é o mais utilizado nas adubações devido ao baixo custo por K_2O em relação às demais fontes. Com 60 % de K_2O , a produção de KCl é relativamente simples quando comparado com a produção de outros fertilizantes, fazendo com que o esta seja a fonte mais barata por unidade de K_2O .

A aplicação localizada de fertilizantes aumenta consideravelmente os teores dos nutrientes nas adjacências ao local de aplicação dos grânulos, a qual vai diminuindo conforme aumenta a distância. Se a alta concentração e o custo baixo são as principais vantagens do KCl, o alto índice salino é o seu principal ponto negativo, sendo que esse possui o maior índice dentre os fertilizantes normalmente comercializados. A salinidade de um solo pode ser mensurada através da condutividade elétrica (CE). Próximo ao local de aplicação do KCl, a CE do solo é normalmente muito elevada.

Solos que apresentam alta CE são prejudiciais ao crescimento e desenvolvimento das plantas. A alta CE do solo diminui o potencial hídrico aumentando a retenção de água e diminuindo a absorção pelas plantas. A redução do potencial hídrico compromete a germinação de sementes e o desenvolvimento inicial de plântulas. Este fato pode ser agravado nas regiões próximas ao local de deposição dos fertilizantes, pois a alta concentração de sais eleva a CE nesta região. Inibição da germinação das sementes e redução no desenvolvimento de raízes e parte aérea de plantas têm sido associados à aplicação de KCl localizado próximo à linha de semeadura. Assim, a limitação de dose a ser aplicada e o parcelamento dessa com aplicações superficiais tem sido sugerido como alternativas para esse problema.

Somado ao aumento da concentração salina, a adição de sais ao solo pode alterar as condições químicas do mesmo. O aumento da concentração do íon adicionado pelos fertilizantes promove a remoção de outros íons que estão nos sítios de ligação da fase sólida do solo. Para cátions adicionados ao solo, as trocas ocorrem principalmente nos sítios de

carga elétrica negativa, ou seja, as alterações ocorrem na CTC do solo. Alterações na concentração e na atividade dos íons na fase líquida do solo podem ser as maiores alterações decorrente da adição de sais.

A aplicação de KCl ao solo pode deslocar cátions bivalentes e trivalentes, como cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al), que estão presentes nas cargas elétricas negativas do solo. Este é o princípio da extração de Ca, Mg e Al trocáveis pela saturação das cargas negativas por solução de KCl 1 mol L⁻¹ utilizada em algumas metodologias. A atividade desses íons na solução do solo também é alterada pela aplicação de sais ao solo.

Efeitos tóxicos de Al às plantas é problema recorrente em solos ácidos. Em condições de pH do solo abaixo de 5,2 o Al se encontra predominantemente na forma trocável e, acima desse valor o Al reduz drasticamente e precipita na forma de monômeros de alumínio [Al(OH)₃], que não é tóxica para as plantas. Alta concentração de Al na solução e a sua atividade promovem a redução do crescimento de raízes e da massa seca de raiz e de parte aérea das plantas.

Algumas áreas agrícolas ainda apresentam baixo pH do solo, principalmente onde a calagem é realizada em superfície sem a incorporação no solo. Levando em consideração o deslocamento de outros cátions para a solução do solo em função da aplicação localizada em linha de KCl, poderia estar ocorrendo o aumento da concentração de Al e da sua atividade na solução do solo próximo as sementes. Porém essa hipótese ainda não foi elucidada pela ciência do solo.

O objetivo deste estudo foi avaliar, além de outras reações químicas, a concentração e a atividade de alumínio nas regiões próximas ao local de aplicação do KCl bem como seus efeitos no desenvolvimento inicial de plantas de milho.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Com participação de aproximadamente um por cento da massa seca dos vegetais, o potássio (K) não tem função estrutural, pois não é incorporado a compostos orgânicos da planta, mas possui importante função na osmorregulação das células e como ativador enzimático (TAIZ; ZEIGER, 2009). A baixa disponibilidade de potássio às plantas limita o potencial produtivo das mesmas (BRUNETTO et al. 2005; VIEIRA et al., 2016), mostrando a importância desse elemento na nutrição de plantas.

Concentrações de K normalmente entre 10 e 20 mg L⁻¹ são encontradas na solução do solo (STEINER et al., 2015). O K absorvido pelas plantas está presente na solução do solo, mas devido à baixa concentração, todo ele é absorvido pelas plantas em alguns dias ou até horas. A manutenção dos teores de K na solução é realizada pelo K trocável, dependente do poder tampão deste no solo. O poder tampão de K expressa a capacidade do K da fase sólida potencialmente trocável, ou seja, o K ligado às cargas elétricas negativas do solo, em manter estável a concentração na solução (ERNANI et al., 2007a).

O K é um cátion monovalente que se liga a fase sólida do solo (CTC) por ligações eletrostáticas. Essa fração de K no solo é denominada de trocável e permanece em equilíbrio com o K da solução. A quantidade de K trocável disponível às plantas está diretamente relacionada à CTC do solo (MEURER e ANGHINONI, 1993). Solos de carga permanente possuem maior energia de ligação com o K devido ao maior número de cargas elétricas negativas, enquanto os de carga variável, ou dependentes de pH, possuem menor energia de ligação, devido ao menor número de cargas elétricas negativas e por boa parte destas estarem protonadas (neutralizadas por H⁺). A elevação do pH do solo pode aumentar o número de cargas elétricas negativas livres através do efeito da desprotonação, principalmente, dos grupos carboxílicos da matéria orgânica e dos grupos silanol e aluminol dos minerais de argila. Esse aumento da CTC é neutralizado em parte pela adsorção do K, com redução, pelo menos momentânea, na solução do solo (MAGDOFF e BARLTETT, 1980; CIOTTA et al., 2004). Solos de alta CTC possuem capacidade de reter mais potássio às cargas elétricas negativas do solo que os solos com baixa CTC.

O K não trocável e o K estrutural são outras formas de K encontradas no solo. Embora seja denominado de não trocável, esta forma de K possui maior potencial de dissolução que o K estrutural. A quantidade dessa forma de K no solo está relacionada com a presença de minerais de argila do tipo 2:1, como ilita, esmectita e vermiculita. Assim, em solos que ainda

preservam certa quantidade de minerais de argila do tipo 2:1 a quantidade de K não trocável é maior do que a de K-trocável (NACHTIGALL e VAHL, 1989), podendo contribuir no fornecimento desse nutriente para as plantas (NACHTIGALL e VAHL, 1991a; ROSOLEM et al., 1993; STEINER et al., 2015; MOTERLE et al., 2019). Porém, essa contribuição do K não trocável possui dependência da depleção do trocável (NACHTIGALL e VAHL, 1991b). Por outro lado, em solos com predomínio de minerais de argila do tipo 1:1, a quantidade de K não trocável é similar à de K trocável. Já o K estrutural, que constitui a maior reserva de K no solo, não está prontamente disponível para as plantas sendo constituído por minerais primários, como a micas e os feldspatos, onde função do K nesses minerais é neutralizar as cargas elétricas negativas nos espaços entre as camadas com alta energia de ligação. A contribuição desta forma de K no solo na nutrição de plantas é dependente do intemperismo desses materiais e da depleção das formas discutidas anteriormente, sendo importante em solos menos intemperizados.

O K pode alcançar às raízes das plantas por interceptação radicular, fluxo de massa, e principalmente por difusão (BARBER, 1962; BARBER et al., 1963). Quando os teores de K na solução são muito altos, o movimento pode se dar por fluxo de massa, porém em condições normais de teores de K na solução onde a concentração é menor que 10 mg L^{-1} e a difusão se torna o mecanismo predominante (BARBER, 1962; RUIZ et al., 1999). O movimento de difusão é explicado pela lei de Fick, regida pelo gradiente de concentração por unidade de comprimento em função da difusividade do nutriente. Pontos de alta concentração de K trocável, como no local de deposição dos fertilizantes, e pontos com baixos teores de K como na rizosfera, promovem o movimento do K por difusão, uma vez que a direção do movimento é da maior para a menor concentração.

Para as culturas, o indicativo de suficiência de K é determinado em função do nível crítico no solo (BRUNETTO et al., 2005; VIEIRA et al., 2016). Atualmente, para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, os níveis críticos para culturas de grãos são de 0,15, 0,23, 0,30 e 0,34 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para as respectivas faixas de $\text{CTC}_{\text{pH}7}$ menor que 7,5, de 7,6 a 15,0, de 15,1 a 30 e maior que 30 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (CQFS, RS/SC, 2016). Quando abaixo desses valores, a aplicação de K deve ser realizada para alcançar altos rendimentos. Mesmo onde os níveis já se encontram na faixa de suficiência, a reposição deste nutriente é recomendada uma vez que parte do K absorvido é exportado via colheita podendo chegar em média a 20 kg de K_2O por tonelada produzida no caso da soja (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2013). A absorção e exportação de K pela sucessão ou rotação de culturas podem resultar no balanço negativo de K (STEINER et al., 2012), que se não for repostado pode reduzir os teores de K no solo. A

maneira mais eficiente de se repor nutrientes ao solo é através da aplicação de fertilizantes minerais.

Dos fertilizantes potássicos, o KCl é o mais utilizado nas adubações devido ao baixo custo por K_2O em relação às demais fontes. Com 60 % de K_2O , a produção de KCl é relativamente simples quando comparado com a produção de outros fertilizantes. O processo de produção do KCl envolve sua extração da rocha, remoção do cloreto de sódio (NaCl) e peletização, não havendo a adição de ácidos como ocorre na produção do sulfato de potássio (K_2SO_4). Essas características fazem com que o KCl seja a fonte mais barata por unidade de K_2O . Fontes de K como K_2SO_4 e polyhalita ($K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.2H_2O$) têm sido apresentadas como alternativa ao KCl, porém estas vem apresentando resultados semelhantes como fonte isolada de K (MASCARENHAS et al., 1994; MELLO et al., 2018a; DAL MOLIN et al., 2019); quando são encontrados resultados superiores ao KCl, os mesmos são atribuídos ao fornecimento de Ca, Mg ou S (MELLO et al., 2018b). Para estas outras fontes multinutrientes, o valor agregado pelos outros nutrientes é incorporado ao custo dos fertilizantes tornando-os mais caros que o KCl. Mesmo em novas formulações com incorporação de outros nutrientes (DA SILVA et al. 2018), ou na produção de K de liberação lenta (BLEY et al., 2017), o KCl vem sendo usado como fonte de K. Assim, nota-se a clara evidência que o KCl continuará sendo a principal fonte mineral solúvel de K por longo tempo.

Se a alta concentração e o custo baixo são as principais vantagens do KCl, o alto índice salino é o seu ponto negativo. Em relação ao $NaNO_3$ o índice salino do KCl é de 1,16, enquanto o do sulfato de potássio é de 0,46 (ERNANI et al., 2007a). No solo, ou na solução, a salinidade é mensurada através da condutividade elétrica (CE). Alta CE no solo é potencialmente prejudicial à germinação e ao desenvolvimento das plantas (SANGOI et al., 2009). Determinar faixas de limites críticos de CE no solo para culturas não é muito fácil, uma vez que há variações nos valores de CE obtidos por diferentes métodos (VISCONTI et al., 2010) e também por que a sensibilidade é diferente entre cultivares e espécies (ALIU et al., 2015; FAROOQ et al., 2017; SANGOI et al., 2009). Alguns trabalhos têm atribuído uma faixa de CE de 2000 a 4000 $\mu S\ cm^{-1}$ como tolerância de salinidade para culturas (MAJEED A. et al., 2019). Próximo ao local de aplicação do KCl, a CE pode ser superior a 6000 $\mu S\ cm^{-1}$, dependendo do tipo de solo e da dose aplicada (NEVES et al., 2009).

Alta CE do solo diminui o potencial hídrico aumentando a retenção de água e diminuindo a absorção pelas plantas. A redução do potencial hídrico compromete a germinação de sementes e o desenvolvimento inicial de plântulas (MOTERLE et al., 2006; BEVILAQUA et al., 1997). Este fato pode ser agravado nas regiões próximas ao local de

deposição dos fertilizantes, pois os altos teores de K eleva a CE nessa região (NEVES et al., 2009). Quando o KCl é utilizado como fertilizante potássico e aplicado próximo a linha de semeadura pode inibir a germinação das sementes e o desenvolvimento de raízes e da parte aérea. Esse efeito dependerá da textura de solo, da umidade do solo (BEVILAQUA et al., 1997), da dose utilizada (SANGOI et al., 2009, BEVILAQUA et al., 1996a) e da distância da aplicação das sementes em relação ao local de aplicação (BEVILAQUA et al., 1996b). Resposta semelhante das culturas são encontradas com a aplicação em superfície comparada à aplicada em linha (EBELHAR E VARSA, 2000), a exceto onde há níveis baixos de K no solo (PARKS e WALKER, 1969). Assim, a aplicação parcelada, sendo parte no momento da semeadura e parte em superfície pré-semeadura ou pós-semeadura, reduz o possível efeito salino quando altas doses de K_2O são necessárias para a obtenção de altos rendimentos. Como recomendação geral, a dose de K_2O a ser aplicada em linha na semeadura não deve ultrapassar 60 kg ha^{-1} para solos do cerrado (VILELA et al., 2004) e 80 kg ha^{-1} para solos da região sul (CQFS, 2016). Para doses superiores a essas o parcelamento com aplicação superficial deve ser utilizado.

Além da elevação da CE do solo, próximo ao local de aplicação ocorre grande aumento de K (NEVES et al., 2009) e do seu par iônico, o ânion cloreto (PEREIRA et al., 2019). O aumento dos teores de nutrientes próximo ao local de aplicação de fertilizantes diminui com o aumento da distância (NEVES et al., 2009). Com o aumento da concentração salina nessa região, é esperado que mudanças químicas no solo e na solução do solo também ocorram.

Nas doses normalmente usadas de aplicações de sais ao solo, pouco ou nenhum efeito na química do mesmo pode ser observado em amostragens convencionais de solo. Porém, aplicações em altas doses ou próximo aos grânulos de fertilizantes ocorre alterações químicas no mesmo. O aumento da concentração de um determinado íon adicionado ao solo, além de promover o aumento no CE e alterações no pH altera a dinâmica de outros íons. Essas alterações são basicamente em função da competição pelos sítios de adsorção (eletrostática e ou covalentes) em função das alterações de equilíbrio. Normalmente os íons adicionados pelos sais passam a ter preferência pelos sítios em função do intenso aumento na concentração na solução do solo. Esta preferência pode ser influenciada pela especificidade do sítio e pela valência do íon ou molécula, mas como a concentração aumenta muito essa sobressai para a maioria dos casos. Para ânions, as ligações eletrostáticas ocorrem para NO_3^- , Cl^- , e ClO_4^- (SPOSITO 1989; SPARKS, 1995), porém são pouco comuns em solos uma vez que estes possuem cargas elétricas negativas (ERNANI, 2016). Isso faz com que esses ânions

permaneçam na solução do solo após a aplicação. Para as moléculas de fosfato (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}) ocorre adsorção específica, independente da carga líquida do solo, porém a energia de adsorção é maior para o fosfato; adsorções de sulfato ocorrem em subsuperfície, com menor pH do solo e menor disponibilidade de P (ERNANI, 2016).

Adsorção específica em cátions no solo é importante para os nutrientes metálicos como ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e manganês (Mn) (ERNANI, 2016). Já a adsorção eletrostática é a mais importante no equilíbrio entre fase sólida e fase líquida do solo para os elementos K, Ca, Mg, e Al que somados ao H são os principais constituintes da CTC dos solos. Assim, para cátions adicionados na forma de fertilizantes (sais), as trocas ocorrem principalmente nos sítios de carga elétricas negativa, ou seja, na CTC do solo. A aplicação de KCl ao solo desloca cátions bivalentes e trivalentes, como Ca, Mg e Al, que estão presentes nas cargas elétricas negativas do solo. O princípio da saturação dessas cargas pelo K da solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ é utilizado em algumas metodologias (TEDESCO et al., 1995) como extrator para Ca, Mg e Al trocáveis no solo.

Alterações na concentração e na atividade dos íons na solução do solo podem ser as maiores alterações decorrente da adição de sais. O deslocamento dos íons da fase sólida faz com que ocorra o aumento na concentração destes nutrientes na solução do solo (ERNANI, 1996), podendo ocasionar percolações de Ca e Mg para camadas mais profundas do solo (DELLA FLORA et al., 2007; ERNANI et al., 2007b). A atividade destes íons na solução do solo também aumenta com a aplicação de sais, sendo mais expressivo para Ca e Mg (ERNANI, 1996) devido a sua menor valência. No entanto, a concentração e a atividade de Al também aumentam na solução do solo após a aplicação de KCl (ERNANI, 1996).

Efeitos tóxicos do Al as plantas é problema recorrente em solos ácidos. Em condições de pH do solo abaixo de 5,2 o Al se encontra predominantemente na forma de alumínio trocável (Al) e, acima deste valor o Al reduz drasticamente e precipita na forma de monômeros de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, qual não é tóxica para as plantas (ALMEIDA et al., 1999). Em levantamento do conhecimento sobre a toxidez de Al as plantas, Rossiello & Netto (2006) mostram que os sinais da toxidez são percebidos nos primeiros milímetros da ponta das raízes, ocasionando a morte das células desta região. Alta concentração de Al na solução promove a redução no crescimento de raiz seminal, na massa seca de raiz e na parte aérea das plantas (TECHIO et al., 2012).

A principal forma de reduzir os efeitos do Al no solo é através da calagem. A aplicação de calcário eleva o pH do solo reduzindo drasticamente os valores de Al trocável e a sua participação na saturação da CTC do solo (CAIRES et al., 2015). Mesmo após alguns

anos é possível observar o efeito residual da aplicação de calcário nos teores de Al no solo (RHEINHEIMER et al., 2018). Porém algumas áreas, mesmo em sistemas de plantios consolidados, apresentam baixo pH do solo com presença de Al trocável (TIECHER et al., 2016).

Concentrações de Al na solução do solo variam em função do pH e do tipo do solo (CUNHA et al., 2018). Esta normalmente não é maior que $1,33 \text{ mg L}^{-1}$ para solos brasileiros (CUNHA et al., 2018; VIEIRA et al., 2009). Com a calagem, mesmo em baixas doses de calcário, o Al na solução do solo é fortemente reduzido (CRISTANCHO et al., 2014; CUNHA et al., 2018). Porém, o aumento do Al na solução pode ocorrer quando há aplicação de sais ao solo (ERNANI e BARBER, 1993; ERNANI, 1996) uma vez que há deslocamento deste das cargas elétricas negativas pela competição com outro cátion (ERNANI, et al. 2007b).

A atividade iônica pode melhor representar a disponibilidade de nutrientes para as plantas que a concentração dos mesmos na solução do solo (SPARKS, 1984). Para Al, os teores trocáveis, a saturação e a concentração na solução são bons indicadores da possibilidade de fitotoxicidade de Al as plantas, mas a atividade do Al na solução do solo melhor correlaciona com crescimento da planta (PAVAN et al., 1982). A definição de valores críticos de atividade de Al na solução do solo é difícil de ser alcançado devido a variabilidade na sensibilidade por diferentes espécies vegetais. Na literatura são citados danos as plantas com valores acima de 9,0, 4,7, 4,1 e $3,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de atividade de Al na solução do solo para milho, soja, trigo e café respectivamente (BRENES e PEARSON, 1973; SILVA et al., 2001; SHANN e BERTSCH, 1993; PAVAN et al., 1982).

Além da atividade, estudos vem demonstrando a importância de conhecer as espécies de Al na solução do solo através da especiação do mesmo. Trabalhos anteriores mostram especiações de Al em formas apenas inorgânicas como Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, a ligadas a Cl^- , SO_4^{2-} e ânions fosfatos (H_2PO_4^- , HPO_4^-) quando estes disponíveis em alta concentração na solução do solo (PAVAN et al., 1982). Com a incorporação de carbono orgânico dissolvido (COD) nos modelos de especiação em estudos mais recentes nota-se que as formas de Al predominantemente encontradas na solução de solos ácido são a livre (Al^{3+}) e a complexada ao carbono orgânico dissolvido (Al-COD), sendo que esta última pode ultrapassar 90% do total Al (MARTINS, et al., 2020; MIOTTO et al., 2019; RUTKOWSKA et al., 2015; DRÁBEK et al., 2015; VIEIRA et al., 2009). Programas computacionais como VISUAL MINTEQ versão 3.1 (GUSTAFSSON, 2019) são conhecidos por realizar cálculos de estequiometria de soluções e podem ser usados para estimar a quantidade Al complexado a

COD. A complexação depende da quantidade de COD e dos tipos de ácidos orgânicos presentes na solução do solo (DRÁBEK et al., 2015; HUE et al., 1986). A presença de COD na solução do solo é eficaz em aliviar a fitotoxicidade do Al, sendo esta, uma forma de adaptação de plantas que aumentam a exsudação de ácidos orgânicos na presença de Al no solo (Vieira et al., 2008). Ao contrário, alta porcentagem de Al^{3+} e a alta atividade de Al na solução do solo podem prejudicar o desenvolvimento das plantas (MIOTTO et al., 2019).

3 HIPÓTESES

- Aplicação de KCl aumenta a concentração de Al e sua atividade na fase líquida do solo nas regiões adjacentes aos grânulos;
- A alta concentração de Al e sua atividade na fase líquida do solo nas regiões adjacentes aos grânulos inibe o crescimento radicular;
- Além do Al, os teores de Ca e Mg e a CE na fase líquida do solo nas regiões adjacentes aos grânulos também aumentam com a aplicação de KCl.

4 OBJETIVOS

- Avaliar o pH, a condutividade elétrica e os teores de K e Al nas regiões de solo próximas ao local de aplicação de KCl;
- Determinar a atividade e a especiação de Al na fase líquida do solo;
- Avaliar o crescimento inicial de plantas de milho com diferentes distâncias ao local de aplicação de KCl em colo com ou sem correção do pH.

5 CAPÍTULO I – APLICAÇÃO LOCALIZADA DE FERTILIZANTE CLORETO DE POTÁSSIO: Al na fase líquida do solo; Al atividade e desenvolvimento inicial de milho

5.1 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina (CAV-UDESC). Foi utilizado um Latossolo Bruno (SANTOS et al., 2018), coletado na camada de 0 a 20 cm em área de vegetação nativa nas margens da BR-285, no município de Vacaria, RS. O solo apresentava pH em água_(1/1) 4,3, 44 g kg⁻¹ de matéria orgânica, 510 g kg⁻¹ de argila, 1,8 cmol_c dm⁻³ de Ca, 0,3 cmol_c dm⁻³ de Mg, 4,8 cmol_c dm⁻³ de Al, 7,19 cmol_c dm⁻³ de CTC_{efetiva}, 0,4 mg dm⁻³ de P e 56 mg dm⁻³ de K.

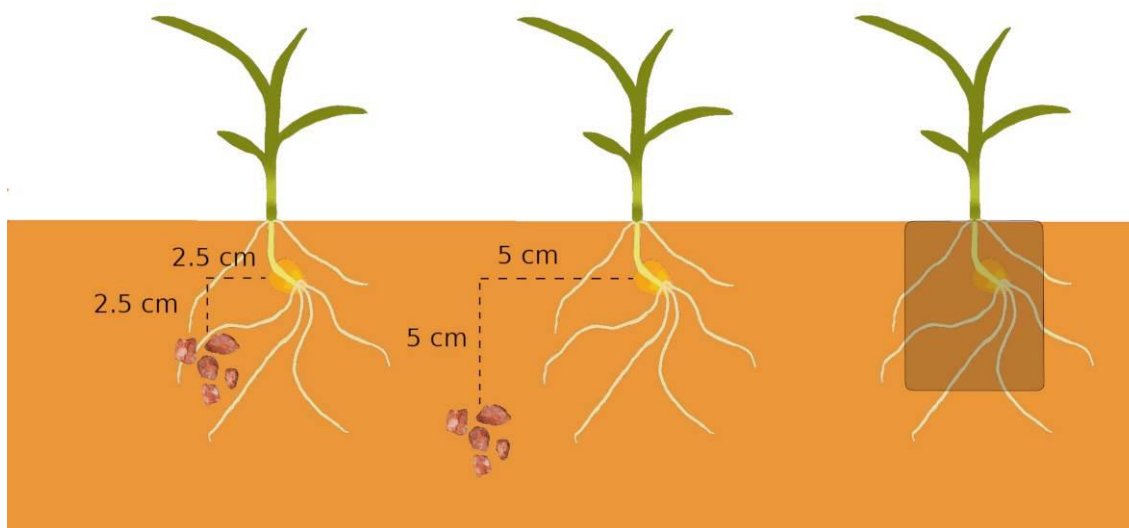
Os tratamentos foram constituídos de quatro doses de K₂O (0, 50, 100 e 200 kg ha⁻¹), na presença ou ausência de calagem e dois locais de aplicação (2,5 cm e 5 cm ao lado e abaixo da semente) (Figura 1). As doses de potássio foram aplicadas na forma de fertilizante granulado comercial cloreto de potássio (KCl) com 60 % de K₂O. Para o cálculo das doses a serem aplicadas foi considerado distribuição do fertilizante em linhas espaçadas a 70 cm entre si, chegando a uma massa por metro linear a qual foi ajustada ao comprimento das unidades experimentais. A aplicação de calcário ao solo, para os tratamentos com calagem, foi realizada com 6 g kg⁻¹ de uma mistura de CaCO₃ e MgCO₃ (relação 3:1), tendo os mesmos permanecido incubados por 30 dias antes da implantação do experimento. O experimento foi instalado no delineamento completamente casualizado, com três repetições.

Antes da aplicação dos tratamentos foi realizada a elevação dos teores de fósforo por meio da aplicação de superfosfato triplo moído na dose de 150 mg de P por kg de solo. A semeadura das plantas de milho e a aplicação dos fertilizantes foram realizadas em caixas plásticas seladas de 22 x 56 x 13 cm. Foram distribuídas 10 sementes com 2 cm de profundidade e espaçadas 5,6 cm entre si no sentido longitudinal da caixa (Apêndice A). Logo após a emergência das plantas foi aplicado uma solução nitrogenada na dose de 100 mg de N por kg de solo. O solo foi mantido com umidade entre 70 e 80% da capacidade de campo através do monitoramento da redução da massa das caixas.

Após 30 dias, as plantas foram cortadas ao nível do solo e o número de plantas foi anotado para fazer as conversões dos resultados em unidades por planta. Duas subamostras de solo foram coletadas em cada unidade experimental para compor uma amostra de solo da

região de germinação das sementes (Apêndice A). Foi utilizado um anel volumétrico com 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura para coleta das amostras. Os anéis foram inseridos no centro da linha de semeadura, assim representando a região de germinação das sementes (Figura 1). Após a coleta do solo foi realizada a separação de todo o sistema radicular de cada unidade experimental. As raízes foram lavadas em água corrente usando-se peneira de 0,053 mm. A parte aérea e as raízes foram secas a 65° C, em estufa com circulação de ar, até atingir massa constante. Após determinação da massa seca de raiz e de parte aérea, o tecido foi moído e digerido com solução nitroperclórica.

Figura 1- Ilustração dos locais de aplicação do KCl e do local de coleta das amostras de solo.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Foram avaliadas as concentrações de K e Al nas raízes e na parte aérea das plantas. Após a digestão nitroperclórica, nos extratos foram determinadas as concentrações de K por espectrofotometria de emissão, e de Al por espectrofotometria de emissão em plasma induzido (ICP-OES). Com os teores de K no tecido e a massa seca das plantas foi calculado o K extraído do solo pelas plantas.

No solo, coletado na zona de germinação das sementes, foram avaliados os teores de K, Al, Ca, e Mg trocáveis, o pH em CaCl_2 e a condutividade elétrica (CE). K, Ca e Mg foram extraídos por solução Mehlich-3 (MEHLICH, 1984), na relação solo/extrator de 1:10. A determinação foi realizada por espectrofotometria de emissão para o K e espectrofotometria de emissão em plasma induzido (ICP-OES) para Ca e Mg. Al trocável foi extraído por KCl

1,0 mol L⁻¹ na relação solo/solvente de 1:20 e determinado por titulação ácido-base, com indicador fenolftaleína 1% (TEDESCO et al. 1995). O pH em CaCl₂ foi determinado em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ na relação de 1:1 (solo/solvente) com uso de potenciômetro inserido na suspensão. A CE foi determinada em água destilada, por condutivimetria, na proporção solo/solvente de 10:5 (ponto de pasta).

A fase líquida do solo foi extraída da mistura de solo e água deionizada na relação solo/solvente de 1:1. Para extração da solução, usaram-se 20 g de solo úmido e 20 ml de água deionizada, misturados em frasco tipo 'snap cap', com agitação de 30 minutos e decantação por 16 horas, sendo após transferida para frasco de kitazato, contendo papel filtro quantitativo de filtragem média (poro de 7 µm) na base do funil, acoplado a uma bomba de vácuo para filtragem. As determinações de K no extrato foram feitas por espectrofotometria de emissão, as de Ca, Mg e Al por espectrofotometria de emissão em plasma induzido (ICP-OES) e as de Cl pelo método de MOHR (UC, 2019). O pH foi determinado com uso de potenciômetro inserido no extrato. A CE foi determinada por condutivimetria no extrato. A concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinada em analisador elementar de carbono e nitrogênio TOC/TN (Total Organic Carbon/Total Nitrogen).

Com os teores determinados na fase líquida, foram calculadas a atividade e a especiação do Al. O software VISUAL MINTEQ versão 3.1 (GUSTAFSSON, 2019) foi usado para os cálculos de atividade e especiação. O valor de COD usado foi de 25,97 mg L⁻¹. O modelo de complexo organometálico utilizado foi o Gaussian DOM, sendo a força iônica calculada pela equação de Marion-Babcock (SPOSITO, 1989).

Os dados foram submetidos à análise de variância ($P \leq 0,05$). Quando alcançada significância, os dados foram comparados pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$) e ajustados a modelos de regressão ($P \leq 0,05$, $P \leq 0,01$ e $P \leq 0,001$). Por ter um design experimental de 4x2x2, os dados foram apresentados de forma simples quando não observado interação e desdobrados em casos de interação entre as fontes de variação.

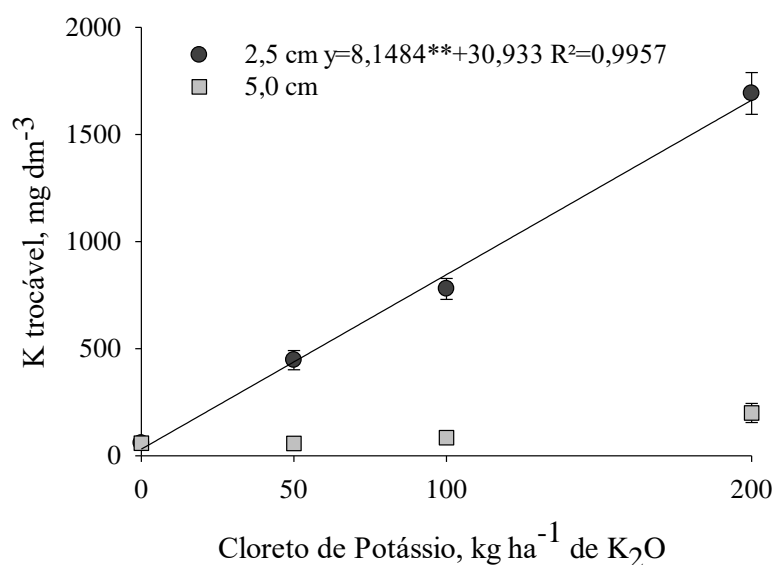
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Efeito no solo

O teor de potássio trocável no solo aumentou com o aumento da dose de K aplicada (Figura 2). Ocorreu interação entre as fontes de variação dose e o local de aplicação do KCl (Apêndice B). Quando o KCl foi aplicado a 2,5 cm de distância (abaixo e ao lado) da linha de

semeadura o aumento foi linear em função da dose aplicada, onde na maior dose o K trocável foi de 1692 mg dm^{-3} . Para o local de aplicação de 5,0 cm não foi possível ajustar regressão para os teores de K trocável em função do aumento da dose de K aplicada, onde apenas na maior dose o teor de K foi maior que nas doses inferiores. O K se movimenta no solo principalmente por difusão (BARBER, 1962; OLIVEIRA et al., 2010; RUIZ et al., 1999), e este movimento é realizado a curtas distâncias e depende da umidade do solo, da tortuosidade, do gradiente de difusão, e da distância (BARBER et al., 1963; KELLY et al., 1997; KUCHENBUCH et al., 1986). Uma vez que o solo e as condições de umidade eram as mesmas entre os tratamentos, os diferentes gradientes de K no solo, causados pelas doses e local de aplicação do KCl (NEVES et al., 2009), podem explicar por que o K não alcançou a região de germinação das sementes em teores significativos. Os teores de K trocável não foram influenciados pela calagem.

Figura 2 - Teores de K trocável no solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura.



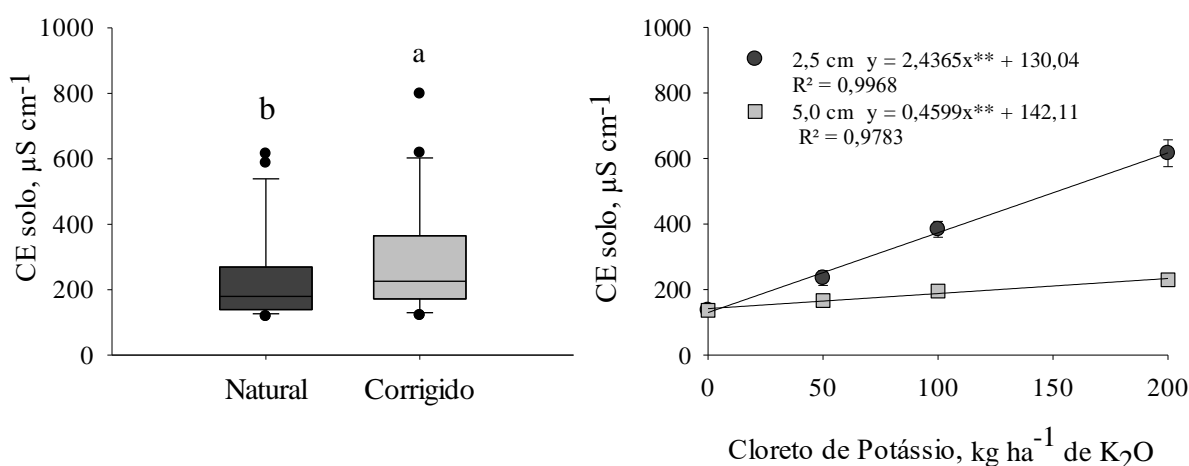
** Significativo a $P \leq 0,01$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A condutividade elétrica do solo foi influenciada pela dose K, pelo local de aplicação do KCl e pela calagem do solo (Apêndice B). A CE foi maior na presença que na ausência da calagem (285 e $241 \mu\text{S cm}^{-1}$ respectivamente). Houve interação no efeito da dose de K e o local de aplicação do KCl na CE do solo (Figura 3; Apêndice B). Para os dois locais de aplicação houve aumento linear na CE do solo com o aumento da dose de K aplicada, porém

quando o KCl foi aplicado a 2,5 cm da linha de semeadura o incremento na condutividade foi maior que na distância de 5,0 cm. A menor CE a 5,0 cm acompanha o encontrado para o K trocável (Figura 2), onde a baixa taxa de difusão do KCl e dos sais formados a partir da dissolução do mesmo não atingiram a região de germinação das sementes. A CE nas regiões próximas ao local de aplicação do KCl é normalmente alta, mas com grande redução a poucos cm de distância (NEVES et al., 2009), conforme ocorreu para as distâncias de 2,5 e 5,0 cm neste estudo. Apesar do incremento significativo na CE, principalmente a 2,5 cm, a maior dose de KCl proporcionou CE de $616 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor este abaixo do tolerado por cereais ($2000 - 4000 \mu\text{S cm}^{-1}$) no momento da germinação (MAJEED et al., 2018).

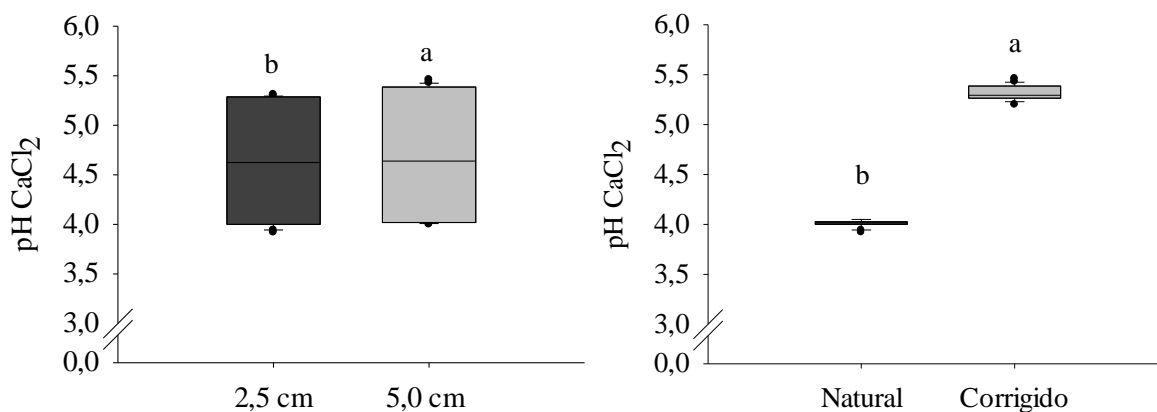
Figura 3 - Condutividade elétrica do solo em função do aumento ou não do pH do solo e da dose de K_2O aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura.



Diferentes letras indicam diferenças estatísticas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$). ** Significativo a $P \leq 0,01$.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

O pH do solo aumentou com a calagem e teve leve redução com a aplicação a 2,5 cm (Figura 4). O maior efeito, foi na elevação do pH em função da calagem, passando de pH 4,0 na média dos tratamentos sem calagem para pH 5,3 na média dos tratamentos com correção do solo. O pH do solo com a aplicação do KCl a 5,0 cm de distância da linha de semeadura foi pouco maior que na menor distância, passando de pH 4,6 para pH 4,7 da menor para a maior distância respectivamente. O menor valor de pH do solo na menor distância é devido ao aumento da concentração de sais (CUNHA et al., 2015) próximo aos grânulos de KCl. O aumento do K desloca H^+ e Al das cargas elétricas para a solução do solo, quando o pH do solo for menor que 5,5.

Figura 4 - Valores de pH do solo em solução salina de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} em função da distância de aplicação de KCl e na presença ou ausência de correção da acidez do solo.



Diferentes letras indicam diferenças estatísticas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

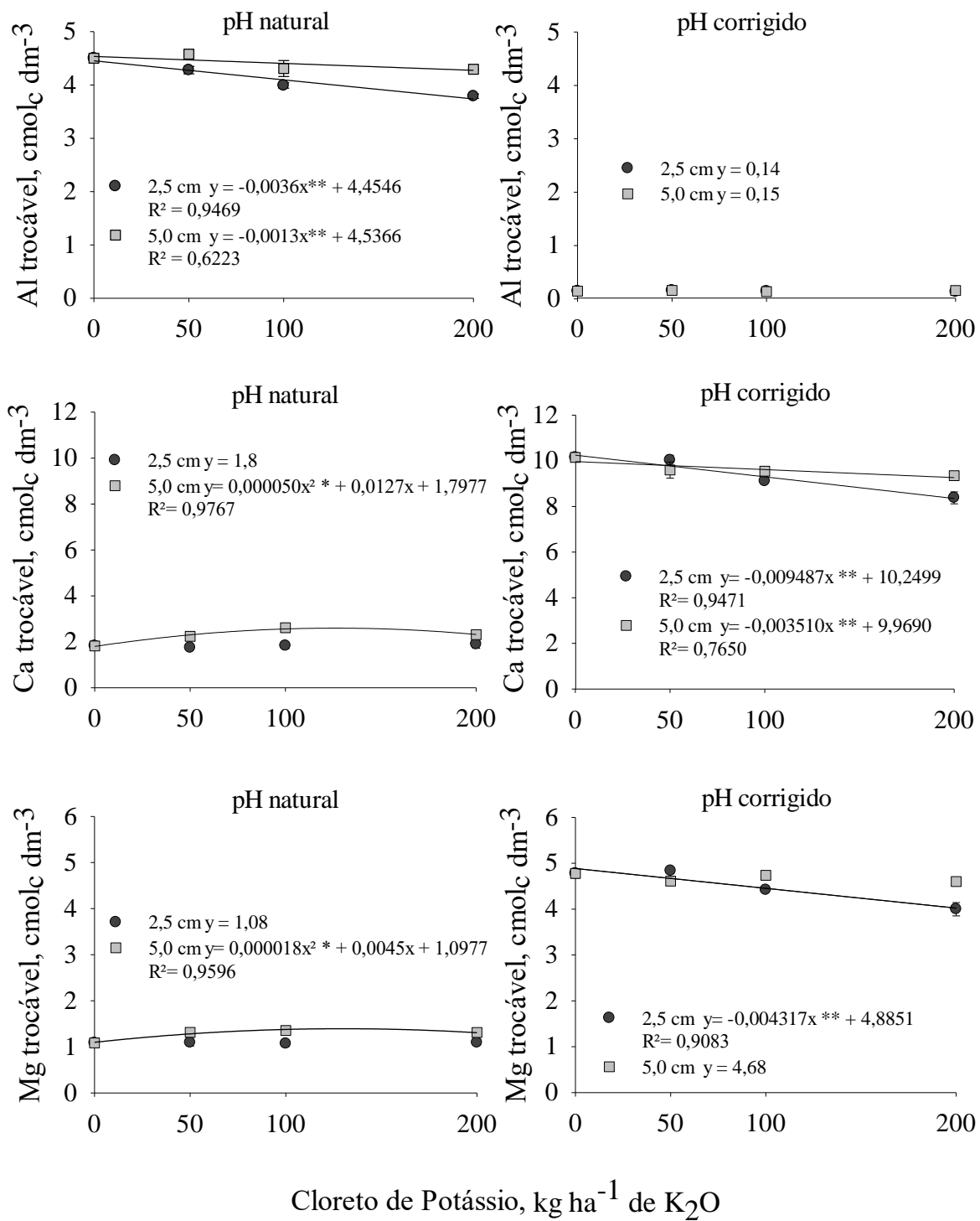
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A correção da acidez do solo, as doses de K e o local de aplicação do KCl reduziram o teor de Al trocável no solo com interação tripla entre os fatores (Apêndice B). A elevação do pH do solo para 5,3 pela calagem (Figura 4), reduziu de $4,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no tratamento controle para a praticamente zero os teores de Al trocável no solo (Figura 5) devido a precipitação na forma de monômeros de Al $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Resultados semelhantes forma encontrados por Almeida et al. (1999) para solos do sul do Brasil, incluindo o solo usado neste estudo. Nas condições de pH natural, os teores de Al trocável reduziram linearmente em função do incremento da dose de K aplicadas a 2,5 e 5,0 cm de distância da linha de semeadura (Figura 5). Para a distância de 2,5 cm a redução foi mais intensa devido ao incremento no teor de K trocável (Figura 2) que deslocou o Al ligado das cargas elétricas que compõem a CTC para a solução do solo. O deslocamento de outros cátions das cargas para a solução do solo é comumente observado com a aplicação de altas doses de K (ERNANI e BARBER, 1991; ERNANI et al., 2007b).

Os teores de Ca e Mg trocáveis também foram influenciados pelas fontes de variação (Figura 5). Com a correção da acidez do solo houve elevação dos teores de Ca trocável de $2,03 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, na média dos tratamentos sem correção da acidez, para $9,54 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, na média dos tratamentos com calagem. Os teores de Mg trocável no solo também aumentaram na média dos tratamentos com correção da acidez em relação aos que não receberam calcário (elevação de $1,17 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para $4,59 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ com a correção da acidez). Isto se deve à

presença de Ca e Mg na forma de carbonatos (uma mistura de CaCO_3 e MgCO_3 na relação 3:1 respectivamente) no calcário utilizado. Nos tratamentos sem a correção da acidez do solo houve comportamento quadrático nos teores de Ca e Mg trocáveis em função das doses de K, quando aplicadas a 5,0 cm da linha de semeadura. Redução linear nos valores de Ca e Mg trocáveis, na presença da correção da acidez, ocorreram em função da dose de K aplicada a 2,5 cm da linha de semeadura para Mg e a 2,5 cm e 5,0 cm da linha de semeadura para Ca, sendo mais acentuada na distância de 2,5 cm para os teores de Ca. Essa redução dos teores de Ca e Mg trocáveis é devida ao aumento da concentração de K (Figura 2), que desloca os demais cátions das cargas para a solução. Uma vez aumentada os teores de Ca e Mg na solução, ocorre o movimento desses elementos para outras regiões fora daquela amostrada (via difusão e ou fluxo de massa), como a lixiviação desses íons, por exemplo, (ERNANI et al. 2007b).

Figura 5 - Teores de Al, Ca e Mg trocáveis no solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença e na ausência de correção da acidez do solo.



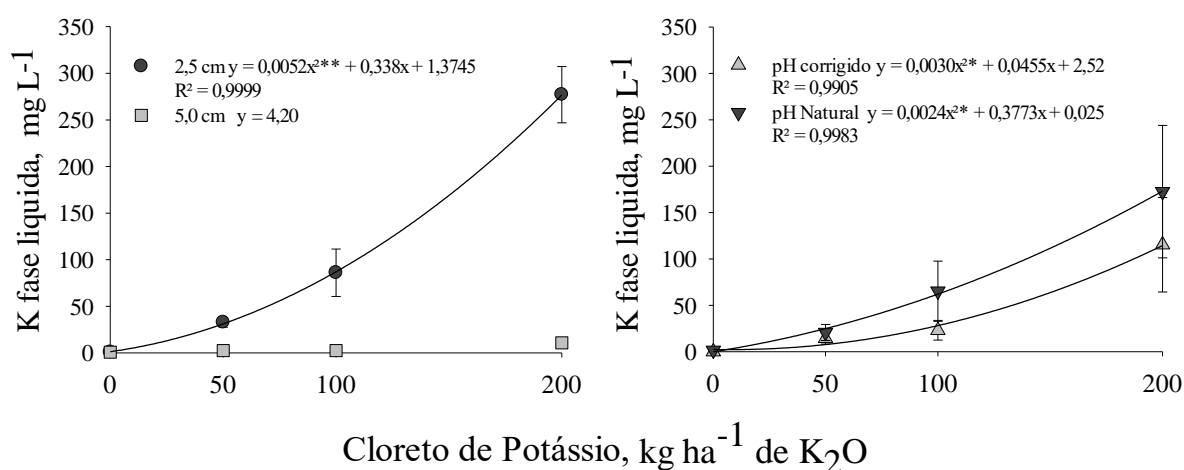
** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

5.2.2 Efeito na fase líquida do solo

Os teores de K na fase líquida do solo foram maiores com a aplicação de KCl a 2,5 cm, no pH natural e com o aumento da dose de K aplicada (Figura 6). Quando o KCl foi aplicado a 5,0 cm da linha de semeadura, não houve incremento na concentração de K na fase líquida. O contrário foi observado na aplicação à 2,5 cm onde ocorreu um forte incremento quadrático na concentração de K na fase líquida em função da dose aplicada. Esta diferença entre os locais de aplicação do KCl acompanham o comportamento do K trocável (Figura 2), onde a taxa de difusão do K não foi o suficiente para alcançar a zona de germinação da semente na maior distância. A correção do pH do solo proporcionou uma menor concentração de K na fase líquida em relação ao pH natural, porém, ambos aumentaram em função da dose aplicada. A menor concentração de K na fase líquida do solo se deve ao aumento das cargas elétricas negativas proporcionadas pela elevação do pH do solo, que retém parte do K adicionado solo (MAGDOFF e BARLTETT, 1980; CIOTTA et al., 2004).

Figura 6 - Concentrações de potássio na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.



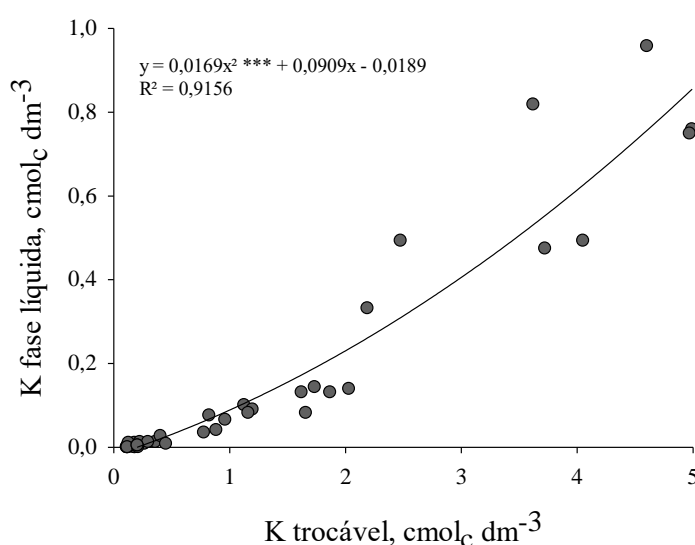
** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A concentração de K na fase líquida aumentou com o aumento do teor de K trocável (Figura 7) com alta correlação entre as variáveis (correlação de Pearson de 0,948). O incremento nas doses de K aplicada ao solo aumentou primeiramente os teores de K na fase

líquida. Devido à carga elétrica líquida negativa predominante, grande quantidade do K aplicado migra da fase líquida para as cargas, deslocando outros cátions como Ca, Mg e Al (Figura 5) e aumentando os teores K trocável (Figura 2). Como o K trocável é responsável pelo tamponamento do K na fase líquida, o aumento nos teores de K trocável acarreta o aumento do K na fase líquida (Figura 7), sendo o inverso também verdadeiro.

Figura 7 - Relação entre os teores de K trocável e as concentrações de potássio na fase líquida do solo.



*** Significativo a $P \leq 0,001$.

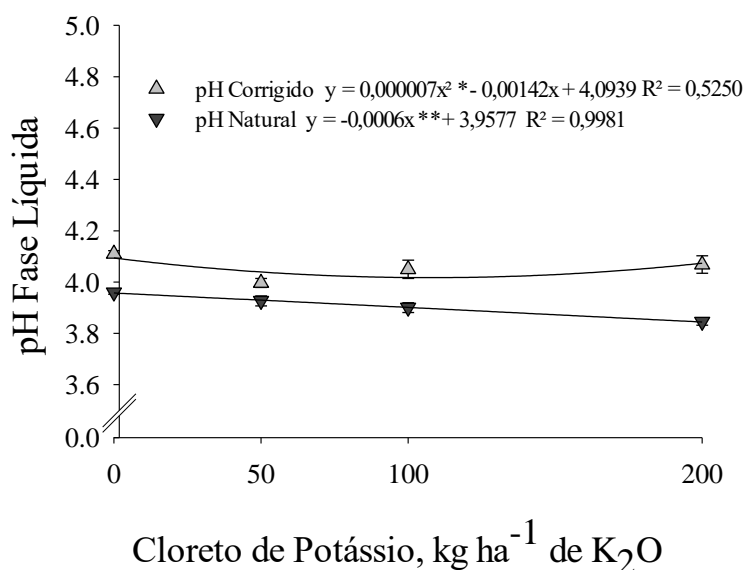
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

O pH da fase líquida do solo foi influenciado pela calagem e pelas doses de K aplicadas (Figura 8; Apêndice C). O efeito da dose de K foi pouco expressivo na alteração dos valores de pH, onde nos tratamentos com correção houve uma resposta quadrática de pouca representatividade em termos práticos e, nos tratamentos com solo natural houve uma redução no pH em função da dose devido ao deslocamento de H da camada difusa pela aplicação de K. O efeito da calagem no pH da fase líquida ficou aquém do esperado quando comparado ao efeito no pH do solo (Figura 4). Isto pode ter ocorrido devido a oxidação de compostos orgânicos na solução extraída, que devido à ausência da matriz do solo perde a capacidade de tamponar o pH da solução alterando os valores mesmo com um pequeno incremento de H livres.

Os teores de cloro e a condutividade elétrica da fase líquida do solo aumentaram em função da dose de K aplicada na distância de 2,5cm da linha de semeadura (Figura 9; Apêndice C). A correção do pH do solo não influenciou a CE e nem os teores de Cl na fase

líquida. Os teores de Cl tiveram comportamento semelhante aos de K na solução devido a estes serem os elementos constituintes do KCl. O aumento linear em função da dose de K é devido ao também aumento na dose de Cl aplicada, pois para cada dose de K foram aplicados 23,77, 47,55 e 95,10 kg ha⁻¹ de Cl respectivamente. O aumento na CE foi devido ao aumento das concentrações de sais na solução, principalmente de KCl. Na dose de 200 kg de K por ha aplicada a 2,5 cm da linha de semeadura a CE foi superior a 2000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, o que pode ser considerado acima do valor tolerado para algumas espécies vegetais (MAJEED et al., 2019). A menor CE mensurada na pasta de solo em relação à obtida na fase líquida (aproximadamente um quarto) pode ser atribuída ao fato das forças de equilíbrio do solo que reduzem a condutância elétrica.

Figura 8 - Valores de pH na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.

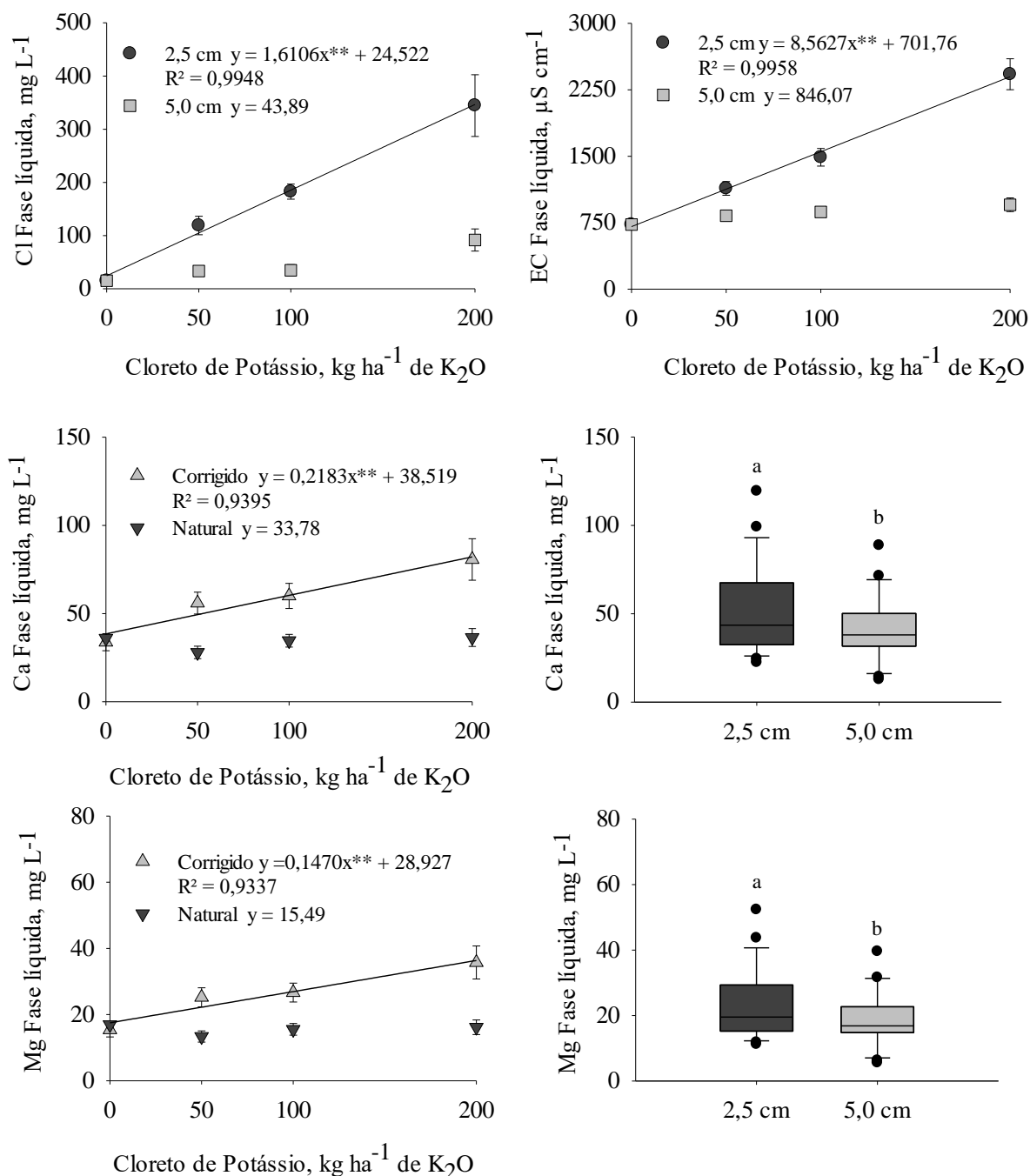


** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Os teores de Ca e Mg na fase líquida do solo foram influenciados apenas pela aplicação das doses de K e pela correção do solo (Figura 9; Apêndice C). Ocorreu aumento nos teores em função da aplicação de calcário somente nos tratamentos que receberam aplicação de K, o qual também aumentou em função da dose aplicada. Este efeito foi devido a adição de Ca e Mg pela calagem do solo e pela competição por cargas com o K que deslocou estes cátions para a fase líquida do solo (ERNANI, 1996).

Figura 9 - Concentrações de Cl, Ca, Mg e CE na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.



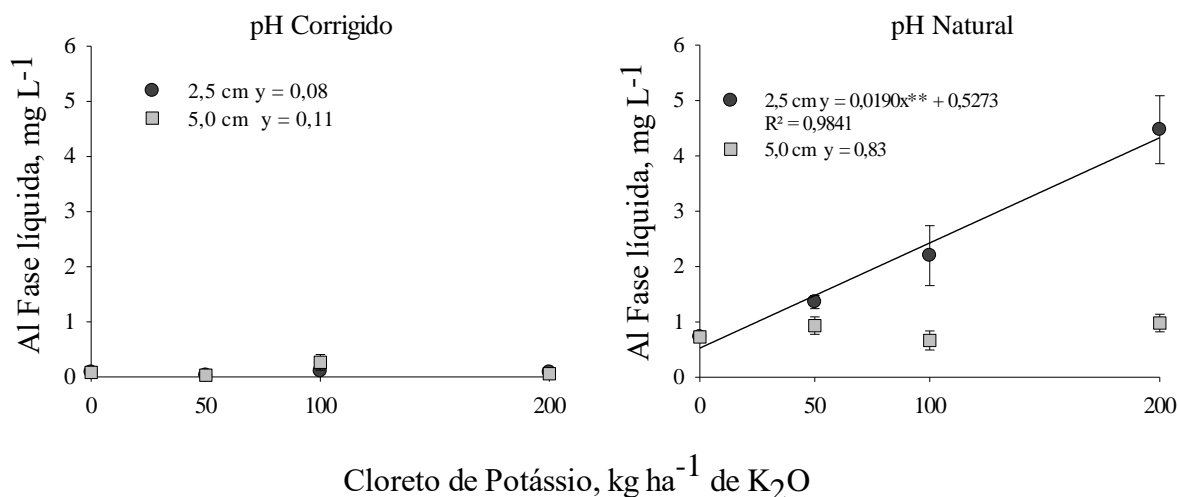
Diferentes letras indicam diferenças estatísticas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$). ** Significativo a $P \leq 0,01$.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Teores de Al na fase líquida foram influenciados pela correção do solo, pela dose de K e pelo local de aplicação do KCl (Figura 10; Apêndice C). Nos tratamentos onde ocorreu a

correção do pH do solo pela aplicação de calcário os valores de Al na solução foram próximos a zero. Al na líquida do solo é fortemente reduzido mesmo em baixas doses de calcário (CRISTANCHO et al., 2014; CUNHA et al., 2018). A não presença de Al na fase líquida está associada à precipitação do Al livre em hidróxidos de Al $[Al(OH)_3]$ que provavelmente interagem quimicamente com os óxidos e hidróxidos da fração argila do solo, ou não passam pelo poro do filtro (7 μm), uma vez que todo o Al presente no analito, independente da espécie química, é ionizado no plasma do ICP-OES (Apêndice D). Nos tratamentos com pH do solo natural, a aplicação de KCl não influenciou os teores de Al na fase líquida do solo quando aplicado a 5,0 cm da linha de semeadura, uma vez que não houve competição pelas cargas do solo com o K, pois a sua lenta difusão fez com que não aumentasse os teores de K a zona de germinação da semente (Figura 2). Em contrapartida, quando o KCl foi aplicado a distância de 2,5 cm, o incremento na dose de K aumentou linearmente a concentração de Al na fase líquida do solo. O incremento foi de mais de 600 % dos tratamentos que não receberam K para aqueles com a maior dose, passando de 0,73 para 4,47 $mg\ L^{-1}$ de Al na solução da fase líquida. Isto demonstra que a grande quantidade de outros cátions que podem ser deslocados das cargas para a solução do solo nas regiões próximas ao local de aplicação do KCl (ERNANI, 1996). Na distância de 5,0 cm, onde o Al na fase líquida não foi influenciado pela aplicação de KCl, a concentração média de Al foi de 0,96 $mg\ L^{-1}$ (0,036 $mmol\ L^{-1}$), valor semelhante ao relatado em outros estudos, em solos da região sul do Brasil (CUNHA et al., 2018; VIEIRA et al., 2009).

A atividade dos íons K, Cl e Al também foram influenciadas pelos tratamentos (Figura 11). Atividade apenas foi calculada para os tratamentos que não receberam correção do pH do solo pois os teores de Al na fase líquida do solo para os tratamentos com calagem foram muito próximos a zero. Para o K e o Cl a atividade foi proporcional à dose de K aplicada na distância de 2,5 cm da linha de semeadura, assim como os seus teores na solução (Figura 7 e Figura 9). Após a aplicação de KCl ao solo, é esperado o aumento na concentração deste na solução, tal como sua atividade, entrando em rápido equilíbrio com a fase sólida aumentando também os teores trocáveis de K (ERNANI 1996). Para Cl este efeito foi observado na distância de 5,0 cm também, mostrando uma maior mobilidade do ânion Cl em relação ao seu par iônico o K.

Figura 10 - Concentrações de alumínio na fase líquida do solo em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.



** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$.

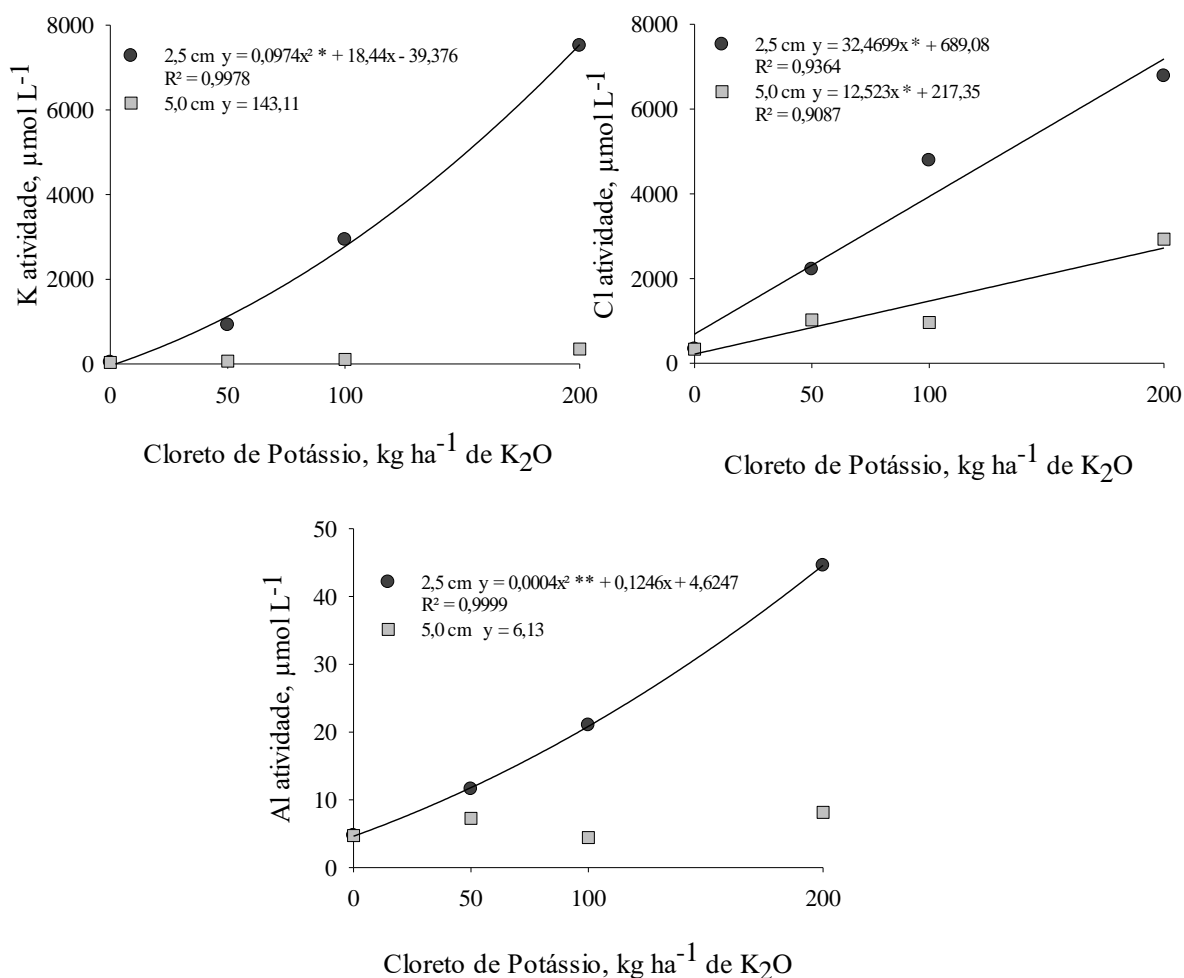
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Para a atividade do Al, ocorreu um grande incremento em função das doses de K aplicada apenas na distância de 2,5 cm (Figura 11). Este incremento na atividade do Al foi devido ao aumento na concentração deste íon na fase líquida (Figura 10) proporcionado pelo deslocamento do Al trocável com o aumento do K (Figura 5). A atividade de Al na solução do solo aumenta com o aumento da aplicação de sais (BRENES e PEARSON, 1973; ERNANI, 1996). Neste estudo, a atividade do Al atingiu $22,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a dose mais alta de K. Embora a atividade do Al tenha sido 7,42 vezes menor que a concentração de Al, esta pode causar danos ao desenvolvimento das plantas. A atividade de Al superior a $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ pode reduzir o crescimento de raízes de milho (BRENES e PEARSON, 1973); para a soja, mesmos sintomas ocorrem com atividades de Al acima de $4,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ (SILVA et al. 2001). Neste estudo, a atividade do Al foi de $2,8 \mu\text{mol L}^{-1}$, $5,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, $10,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $22,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente para as doses de 0, 50, 100 e $200 \text{ kg ha}^{-1} \text{ K}_2\text{O}$ quando aplicadas 2,5 cm de distância da linha de sementes (Figura 11).

As espécies de Al predominantes na fase líquida de solo foram a livre (Al^{3+}) e à ligada ao carbono orgânico dissolvido (Al-COD) (Figura 12). Espécies de Al ligadas ao Cl (AlCl^{2+}) e ao alumínio em formas monoméricas [AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$], também foram detectadas na fase líquida do solo, porém em pequenas quantidades não maiores que 0,02 e 1,55 % do total, respectivamente. Assim como para os valores de atividade, a especiação do Al apenas foi feita nos tratamentos onde não foi realizada a correção do pH do solo. Na ausência da aplicação de

KCl ao solo, a forma predominante de Al na fase líquida foi a Al-COD, com 71,6 % do total de Al; a forma livre de Al representou 26,9 %.

Figura 11 - Atividade de K, Cl e Al na fase líquida para os tratamentos com pH natural e as doses de KCl aplicadas a 2,5 e 5,0 cm do local de semeadura.



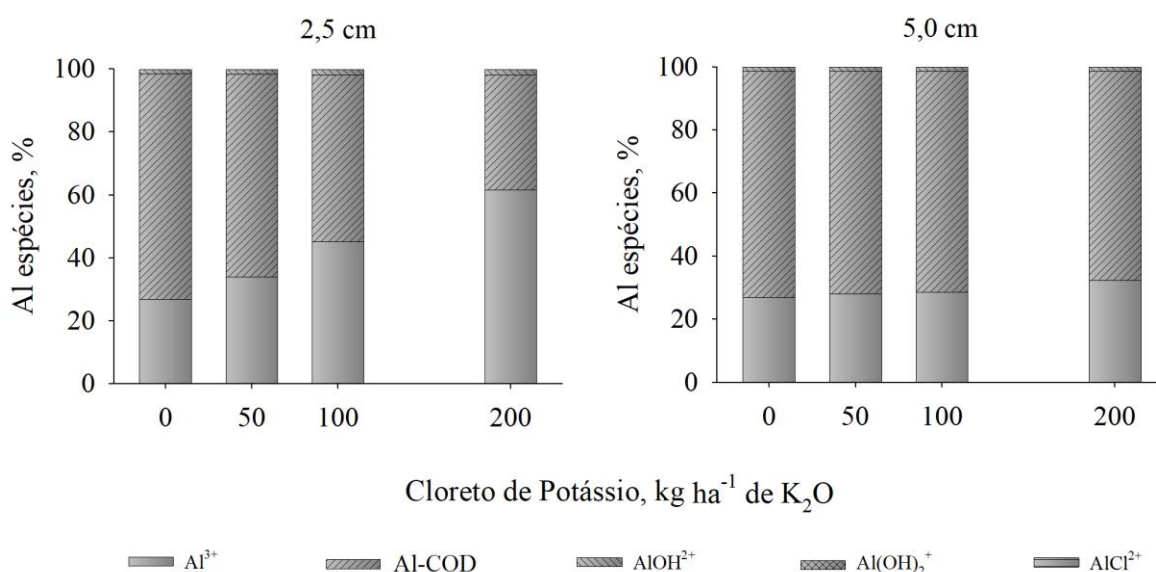
** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Enquanto o Al^{3+} na solução do solo é considerado uma espécie fitotóxica, a espécie Al-COD pode aliviar a toxicidade do Al (KINRAIDE, 1991). Ambas as formas representam a maioria de Al na solução do solo em pH baixo (MIOTTO et al., 2019; RUTKOWSKA et al., 2015). O COD na fase líquida do solo é eficaz em aliviar a toxicidade do Al para as plantas. O Al complexado pelo COD pode representar mais de 80% do total de Al na solução do solo (DRÁBEK et al., 2015; RUTKOWSKA et al., 2015; VIEIRA et al., 2009), e essa magnitude depende da quantidade de COD e dos tipos de ácidos orgânicos presentes (DRÁBEK et al., 2015; HUE et al., 1986). A redução na toxicidade do Al ligado a COD é tão importante que as

plantas aumentam a exsudação de ácidos orgânicos na presença de Al no solo (VIEIRA et al., 2008). O Al-COD neste estudo foi predominante (Figura 12), e mesmo quando o Al aumentou muito na solução do solo devido ao seu deslocamento da fase sólida do solo pelo K aplicado, o Al-COD foi 36,6% do total de Al na fase líquida do solo. Isto demonstra a grande importância que o COD tem em aliviar a fitotoxicidade do Al para as culturas (VIEIRA et al., 2009). No entanto, o Al^{3+} livre foi a forma predominante (61,5%) no tratamento que recebeu a maior taxa de KCl quando colocado a 2,5 cm de distância das sementes. Essa alta porcentagem de Al^{3+} e a alta atividade de Al podem danificar seriamente o sistema radicular das plantas (MIOTTO et al., 2019). Para o KCl aplicado a 5,0 cm, a porcentagem de espécies de Al foi menos influenciada, como na maioria dos atributos químicos do solo discutidos anteriormente.

Figura 12 - Porcentagem das espécies de Al na fase líquida para os tratamentos com pH natural e as doses de KCl aplicadas a 2,5 cm e 5,0 cm do local de semeadura.



Al^{3+} : Al livre; Al-COD: Al ligado a carbono orgânico dissolvido; AlOH^{2+} e Al(OH)_2^+ : formas monoméricas de Al; e AlCl^{2+} : Al ligado a Cloro.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

5.2.3 Efeito na planta

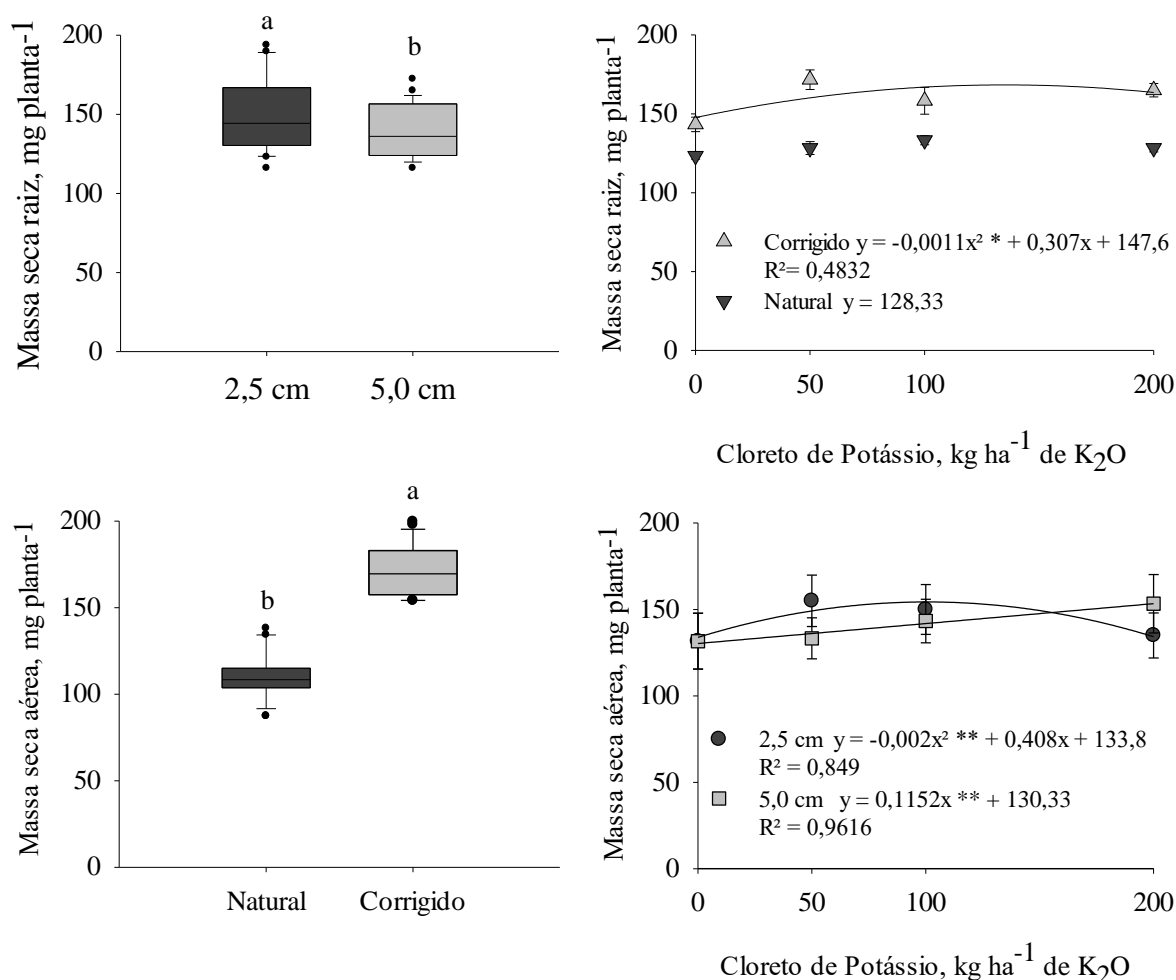
As maiores produções de massa seca de raiz e parte aérea foram observadas com a aplicação do KCl a 2,5 cm de distância da linha de semeadura, nos tratamentos com acidez corrigida (Figura 13; Apêndice E). Quanto às doses de K aplicadas, apenas houve resposta nos tratamentos com pH corrigido para massa seca de raiz, onde a maior produção de

massa seca ($168,36 \text{ mg planta}^{-1}$) foi encontrada com a dose de $135,16 \text{ kg de K}_2\text{O ha}^{-1}$. Houve resposta isolada do fator local de aplicação para a produção de massa seca de raiz, onde a distância de aplicação do KCl de 2,5 cm obteve a maior média (Figura 13). Para massa seca de parte aérea, a produção aumentou de forma quadrática em função da dose de K para o local de 2,5 cm de distância da linha de semeadura com produção máxima de $154,36 \text{ mg por planta}$ na dose $100,78 \text{ kg ha}^{-1}$ de K_2O . Para a distância de 5,0 cm, a maior produção de massa seca de parte aérea foi obtida na dose máxima de K. Efeito isolado para a produção de massa seca de parte aérea ocorreu para a correção do pH do solo sendo que aquele que foi corrigido apresentou a maior média de produção (Figura 13).

A aplicação de calcário promoveu maior rendimento de massa seca de raiz e parte aérea. Isso ocorreu devido aos aumentos no pH do solo, Ca e Mg trocáveis e à eliminação do Al trocável (CAIRES et al., 2015) que era de $4,28 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ em média nos tratamentos sem calagem. Redução na massa seca das raízes com o aumento da atividade do Al é relatada em outros estudos (CRISTANCHO et al., 2014). Em nosso estudo, a alta produção massa seca de raiz na média para a distância de 2,5 cm, pode ser explicado por pelo menos dois mecanismos de alívio que ajudam a reduzir a toxicidade do Al: o COD e a quantidade de Ca na solução do solo. O COD tem grande importância na redução da toxicidade de Al, como discutido anteriormente e o aumento de Ca na solução do solo, principalmente com a aplicação de calcário, alivia a toxicidade de Al nas plantas (ADAMS e LUND, 1966; CHEN et al., 2019). Isso pode ocorrer mesmo com o grande aumento da atividade de Al encontrado nos tratamentos com KCl aplicado a 2,5 cm, em tratamentos sem calagem. Além disso, o crescimento radicular em regiões do solo onde não apresentavam altos níveis de atividade de CE e Al podem ter ajudado em aliviar o potencial de dano pelo Al.

Mesmo com a ação dos fatores que reduzem a fitotoxicidade de Al, a massa seca de parte aérea diminuiu no tratamento com a maior dose de KCl aplicada à distância de 2,5 cm. Essa diminuição corresponde aos tratamentos com alta CE e atividade de Al. O limite de atividade do Al na fase líquida do solo para toxicidade na parte aérea pode ser menor do que o das raízes das plantas (TECHIO et al., 2012), explicando por que a redução ocorreu apenas na parte aérea e não na massa seca da raiz.

Figura 13 - Massa seca de raiz e parte aérea em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou na ausência de correção da acidez do solo.



Diferentes letras indicam diferenças estatísticas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$). ** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Os tratamentos não influenciaram os teores de Al na parte aérea da planta, mas sim os teores na raiz (Tabela 1; Apêndice E). O Al possui baixa mobilidade dentro da planta, o que acarreta pouca mobilidade para os tecidos vegetais da parte aérea, justificando a ausência de influência dos tratamentos nos teores de Al da parte aérea. Já para os teores de Al no tecido da raiz, os resultados foram o inverso do esperado, onde os tratamentos com pH corrigido e na maior distância, apresentaram os maiores teores no tecido (Tabela 1), justamente estes tratamentos que obtiveram os menores teores de Al trocável e na fase líquida (Figura 5 e 10). Isto pode ter ocorrido devido à presença de solo no tecido, mesmo após a lavagem, que ao ser

submetido à digestão nitroperclórica solubiliza o Al de óxidos de alumínio e aluminosilicatos presentes na fração argila do solo. Os teores maiores nos tratamentos com pH corrigido podem ser atribuídos a maior produção de raízes finas que possuem uma área específica maior e assim uma maior chance de possuir solo aderido as suas raízes (Apêndice F).

Tabela 1 - Teores de Al em tecido da raiz em função da correção do pH do solo e do local de aplicação do KCl.

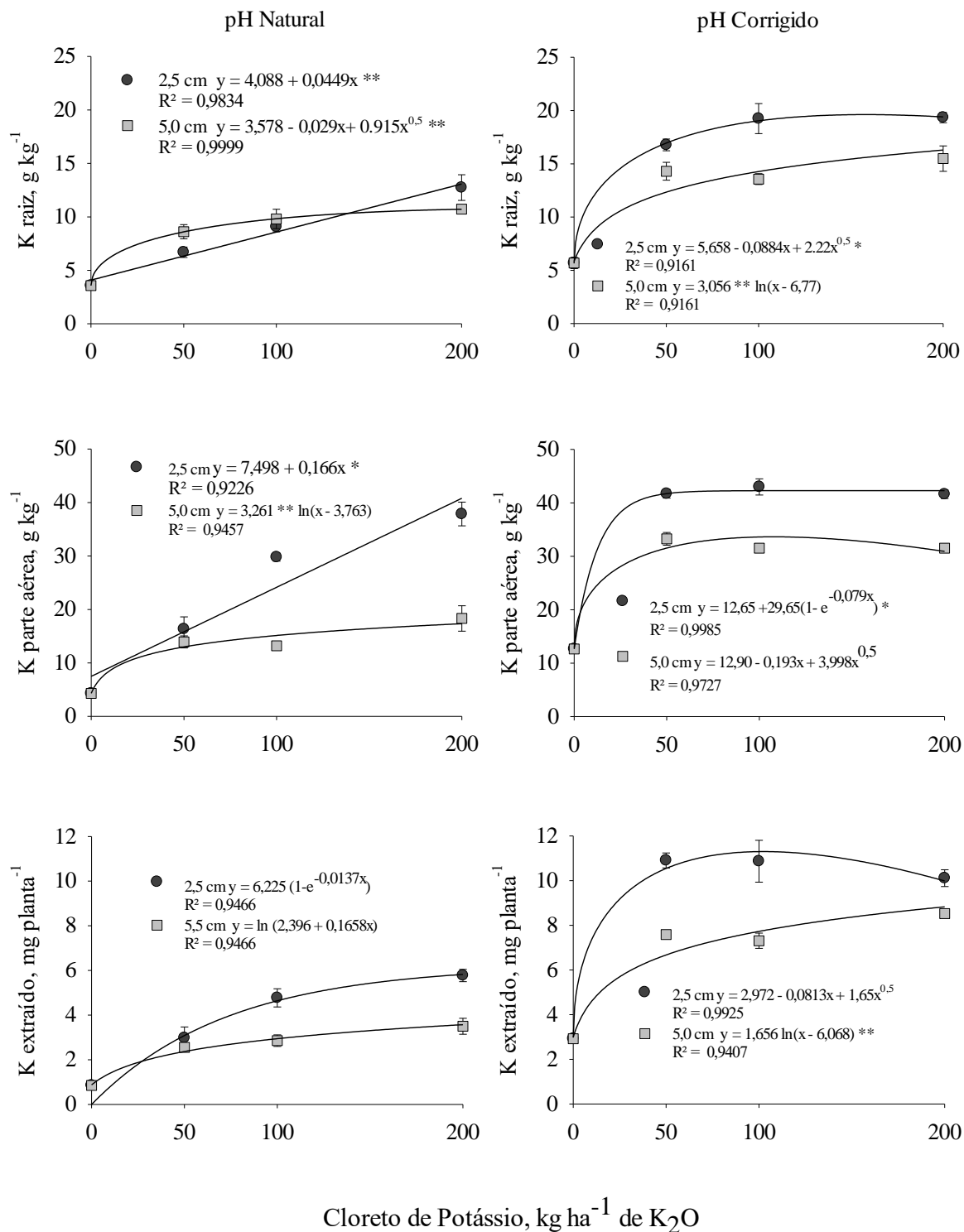
	pH Natural		pH Corrigido		P
	g kg ⁻¹				
2,5 cm	1,76	Ba	2,67	Ab	0,0118*
5,0 cm	1,79	Ba	2,96	Aa	0,0000**
P	0,8782 ^{ns}		0,0009**		

^{ns} não significativo; ** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$. Letras iguais, maiúsculas para correção do pH e minúsculas para a distância de aplicação, não diferem pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Houve interação tripla das fontes de variação nos teores de K no tecido da raiz (Apêndice E). Os teores foram maiores com a correção do pH do solo e com a aplicação do KCl a 2,5 cm da linha de semeadura (Figura 14). Um grande incremento na aplicação da primeira dose e tendência de estabilização nas doses superiores foi observado, com exceção para o tratamento sem correção do pH do solo e com as doses aplicadas a 2,5 cm de distância da linha de semeadura onde o incremento nos teores de K em tecido de raiz foi linear em função da dose. Para os teores de K em tecido de parte aérea, houve comportamento similar ao encontrado em tecido radicular, porém com uma tendência de redução nos teores foliares após a dose de 100 kg ha⁻¹ de K nos tratamentos com correção do pH do solo e maiores teores de K no tecido nos tratamentos sem correção do solo para ambos os locais de aplicação do KCl.

A quantidade de K extraído foi maior com a correção do pH do solo e na aplicação aos 2,5 cm de distância da linha de semeadura (Figura 14). Nestes tratamentos a quantidade de K extraído chegou a 11,30 mg planta⁻¹ na dose de 100 kg ha⁻¹ de K₂O com redução nos teores na dose superior. Para os demais tratamentos houve pouco incremento na extração de K por planta nas doses superiores a 100 kg ha⁻¹ de K₂O.

Figura 14 – Teores de K na raiz e parte aérea e K extraído em função da dose de K aplicada na forma de KCl a 2,5 e 5,0 cm abaixo e ao lado da linha de semeadura, na presença ou ausência de correção da acidez do solo.



** Significativo a $P \leq 0,01$; * Significativo a $P \leq 0,05$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

5.3 CONCLUSÕES

A aplicação de calcário ao solo reduziu os teores de Al trocável e da fase líquida do solo a valores próximos de zero.

A concentração e a atividade de Al aumentaram com o aumento da dose de KCl aplicada a 2,5 cm de distância da linha de sementes.

Embora foram encontrados valores de CE e da atividade de Al na fase líquida do solo com potencial de danificar as plantas, apenas foi observado redução de massa seca de parte aérea na maior dose de KCl, possivelmente pela diminuição na fitotoxicidade de Al causado pelas concentrações de Ca e COD na fase líquida do solo.

A aplicação de KCl espaçada a 5,0 cm ao lado e abaixo da linha de sementes promoveu aumento de massa seca de plantas.

6 CAPÍTULO II – MOVIMENTO DE POTÁSSIO E ALTERAÇÕES QUÍMICAS NAS ADJACÊNCIAS DO FERTILIZANTE CLORETO DE POTÁSSIO

6.1 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em laboratório no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina (CAV-UDESC). Foram utilizados dois solos denominados de Cerrado e Vacaria. O solo Cerrado foi coletado em área de Cerrado Nativo na camada de 0 a 20 cm no município de Planaltina, DF; o solo Vacaria foi coletado na camada de 0 a 20 cm, em área de vegetação nativa nas margens da BR-285, no município de Vacaria (Figura 15). Após a coleta, os solos foram secos ao ar, passados em peneira com malha menor que 4 mm, e armazenados até uso. A classificação e os atributos químicos e texturais dos mesmos são apresentados na Tabela 2. O contraste da mineralogia dos solos pode ser observado no Apêndice G.

Figura 15 – Localização do local de coleta dos solos Cerrado e Vacaria.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Os tratamentos foram constituídos de quatro doses de K (equivalentes a 0, 50, 100 e 200 kg ha⁻¹ de K₂O), aplicadas na forma de fertilizante KCl (60 % de K₂O). As doses foram ajustadas levando em consideração o volume estimado de solo em contato com o fertilizante

(2,5 cm x 2,5 cm), aplicado de forma localizada, em linhas distanciadas a 70 cm. Estimou-se que a área de contato dos grânulos com o solo nas colunas seria de 2,5 mm para cada lado. As unidades experimentais foram dispostas em delineamento experimental completamente casualizado.

Tabela 2 - Classificação e caracterização química e textural dos solos utilizados.

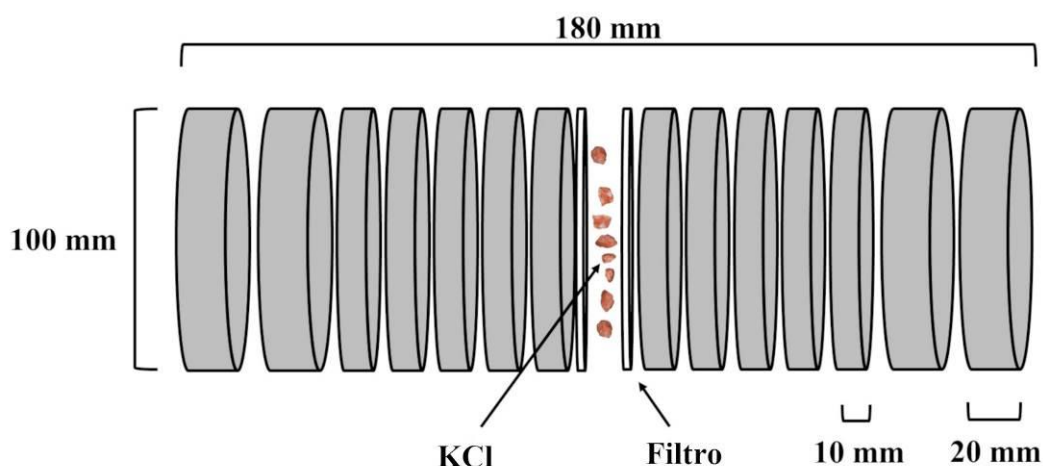
	Cerrado	Vacaria
SiBICS*	Latossolo Vermelho	Latossolo Bruno
Soil Taxonomy [§]	Rhodic Haplustox	Typic Hapludox
FAO [¥]	Rhodic Ferralsol	Ferritic Ferralsol
Argila g kg ⁻¹	494	614
Silte g kg ⁻¹	180	324
Areia g kg ⁻¹	326	62
Classe textural	Argiloso	Muito argiloso
MO g kg ⁻¹	26	39
pH – Água, 1,1	4.85	4.10
pH – SMP, 1:1:0.5	5.67	4.67
H+Al ^α , cmol _c kg ⁻¹	6.37	20.08
Ca ^Ω , cmol _c kg ⁻¹	0.26	1.22
Mg ^Ω , cmol _c kg ⁻¹	0.11	0.94
AL ^ε , cmol _c kg ⁻¹	1.40	5.11
CTC _{efetiva} , cmol _c kg ⁻¹	1.81	7.41
CTC _{pH 7} , cmol _c kg ⁻¹	6.78	22.38
K ^Ω , mg kg ⁻¹	15.18	53.00
K ^Ω , cmol _c kg ⁻¹	0.04	0.14
Umidade g g ⁻¹	0.24	0.40

*Santos et al., 2018; [§]Soil Survey Staff, 2014; [¥]WRB, 2015; ^ΩExtraído com Mehlich-3 Mehlich, 1984; ^αH+Al = $e^{(10,665 - 1,1483SMP)/10}$ CQFS, 2016. ^εExtraído com KCl 1 mol L⁻¹ e determinado por titulometria de acordo com Tedesco et al. (1995). Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

As unidades experimentais foram constituídas por tubos de PVC (Figura 16), com 100 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento, dispostos horizontalmente. Eles foram formados pela união de dois tubos com 90 mm de espessura cada, posteriormente preenchidos com solo. Cada metade da unidade experimental foi constituída pela justaposição de sete anéis: os cinco anéis na parte interna tinham 1,0 cm de espessura cada, e os outros dois anéis da extremidade

tinham 20 mm cada. Os grânulos de KCl tinham diâmetro inferior a 2,0 mm e foram distribuídos uniformemente entre os filtros (Tecido de VOIL). Cada metade das colunas corresponde a uma repetição. Cada coluna recebeu 1,0 kg de solo (base seca) preenchendo toda a coluna (Apêndice H).

Figura 16 – Representação gráfica da unidade experimental formada pela coluna de PVC.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Ao final do período de incubação (40 dias), o solo de cada coluna foi fracionado em sete partes correspondente às espessuras de cada anel. O corte foi realizado na união entre os anéis. Posteriormente, o solo foi seco em estufa com circulação de ar, a 65 °C, e passado em peneira com malha de 2 mm.

Em cada amostra de solo foram avaliados os teores de K, Al Ca e Mg tocáveis, o pH em CaCl_2 e a condutividade elétrica (CE) do solo. Os teores de K, Ca e Mg foram extraídas por solução Mehlich-3 (MEHLICH, 1984), na relação solo/extrator de 1/10. A determinação foi realizada por espectrofotometria de emissão para o K e espectrofotometria de emissão em plasma induzido (ICP-OES) para o Ca e o Mg. O Al trocável foi extraído por KCl 1 mol L^{-1} , na relação solo/solvente de 1:20 e determinado por titulação ácido-base com indicador fenolftaleína 1% (Tedesco et al., 1995). O pH foi determinado em solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , na relação de 1/1 (solo/solvente) com uso de potenciômetro inserido na suspensão. A CE foi determinada em água destilada por condutivimetria, na proporção solo/solvente de 10:6 e 10:4,5 (ponto de pasta) para o solo Vacaria e o solo Cerrado, respectivamente.

A fase líquida do solo foi extraída da mistura solo e água deionizada na relação de 1/1 (solo/solvente). Para extração da solução, usaram-se 20 g de solo seco e 20 ml de água deionizada em frasco tipo 'snap cap' com agitação de 30 minutos seguido de decantação de uma noite. Posteriormente o sobrenadante foi transferido para frasco de kitazato, com papel filtro quantitativo de filtragem média (poro de 7 μm) alocado na base do funil, e acoplado a uma bomba de vácuo para filtragem. As determinações de K no extrato foram realizadas por espectrofotometria de emissão; as de Ca, Mg e Al por espectrofotometria de emissão em plasma induzido (ICP-OES) e as Cl pelo método de MOHR (UC, 2019). O pH foi determinado com uso de potenciômetro, e a CE foi por condutivimetria. A concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinada em aparelho TOC/TN.

Com os teores determinados na fase líquida, foi calculado a atividade e a especiação do Al com o software VISUAL MINTEQ versão 3.1 (GUSTAFSSON, 2019). Os valores de COD foi de 311,65 mg L^{-1} para o solo Vacaria e de 88,62 mg L^{-1} para o solo Cerrado. O modelo de complexo organometálico utilizado foi o Gaussian DOM, tendo a força iônica sido calculada pela equação de Marion-Babcock (SPOSITO, 1989).

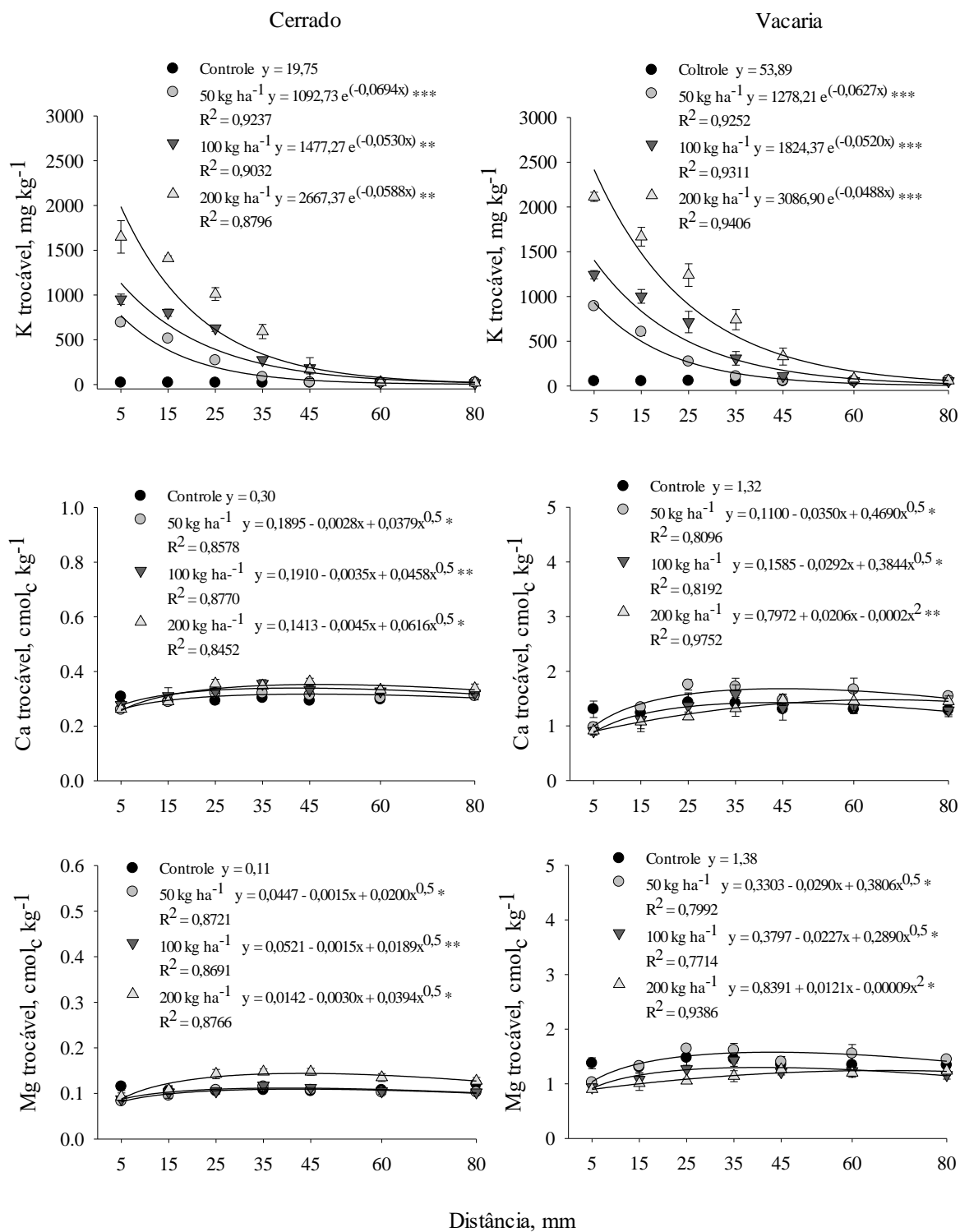
Os dados foram submetidos à análise de variância ($P \leq 0,05$) (Apêndices I e J). Quando alcançada significância, os dados foram comparados pelo teste de T ($P \leq 0,05$) e ajustados a modelos de regressão ($P \leq 0,05$, $P \leq 0,01$ e $P \leq 0,001$).

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1 Efeito nos teores de K, Ca e Mg.

Os teores de K trocável próximo ao local de aplicação do KCl foi bastante alta (Figura 17). Os valores de K trocável na distância de 5 mm foram de 1988 e 2418 mg kg^{-1} para os solos Cerrado e Vacaria respectivamente. Essa diferença entre os solos está associada ao teor inicial em cada solo (19 e 53 mg kg^{-1} para Cerrado e Vacaria respectivamente) e principalmente às características químicas, especialmente a densidade de cargas. Valores altos próximo dos grânulos também foram encontrados por Neves et al. (2009) em vários solos brasileiros, com metodologia similar à nossa. O K trocável no solo aumentou com o aumento da dose de K aplicada, em todas as distâncias onde houve movimento do K aplicado. Na distância média de 5 mm, para o solo Cerrado, o aumento no K trocável foi de 7,76 mg kg^{-1} para cada kg de K_2O aplicado ($y = 7,7567x + 149,48$, $R^2 = 0,9679$) e de 9,84 mg kg^{-1} para cada kg de K_2O aplicado ($y = 9,8383x + 215,23$, $R^2 = 0,9694$) no solo Vacaria.

Figura 17 - Teores de K, Ca e Mg trocáveis nos solos Cerrado e Vacaria em diferentes distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.



* Significativo a $P \leq 0,05$. ** Significativo a $P \leq 0,01$; *** Significativo a $P \leq 0,001$

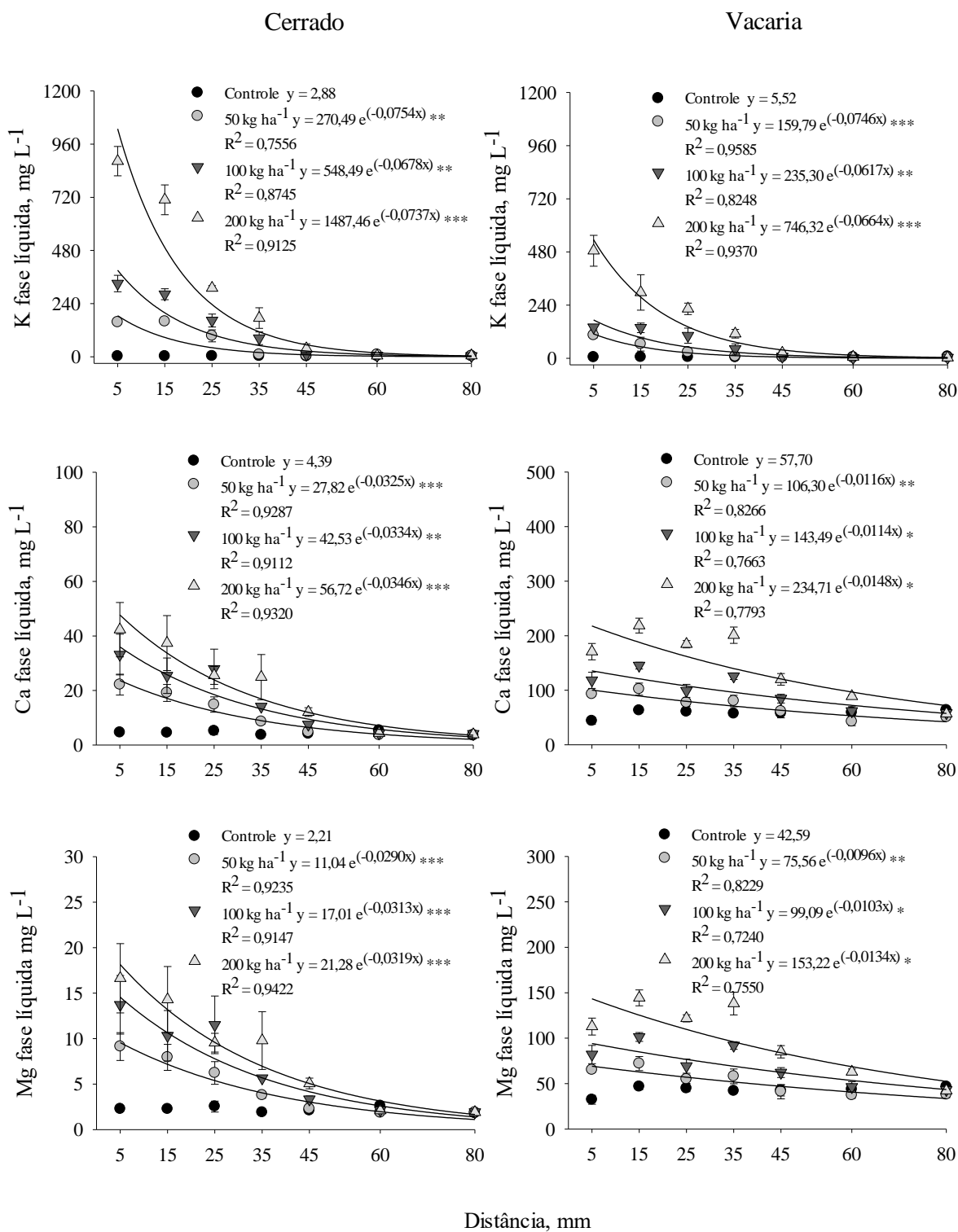
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A difusão de K trocável, para ambos os solos ocorreu até a distância média de 45 mm do local de aplicação do KCl, na avaliação realizada 40 dias após a aplicação. Porém, essa distância alcançada pela difusão de K aconteceu para as doses de 100 e 200 kg ha⁻¹ de K₂O no solo Cerrado e somente na dose de 200 kg ha⁻¹ de K₂O no solo Vacaria. Os altos valores de K trocável muito próximo ao local de aplicação é devido ao seu movimento por difusão no solo (BARBER, 1962; OLIVEIRA et al., 2010; RUIZ et al., 1999). Esse movimento é dependente da umidade do solo, da tortuosidade, do gradiente de difusão, e da distância (BARBER, 1963; KELLY et al., 1997; KUCHENBUCH et al., 1986).

A aplicação de KCl reduziu os teores de Ca e Mg trocável na seção mais próxima aos grânulos de KCl para ambos os solos (Figura 17). Para o solo do Cerrado, tanto para o Ca como para o Mg, houve aumento nos teores trocáveis na maior dose de K aplicada a partir da distância média de 25 mm. Para o solo Vacaria, os teores foram menores até a distância média de 35 mm para a dose de 200 kg ha⁻¹ de K₂O com comportamento de incremento quadrático através das distâncias avaliadas. Essa redução nos teores de Ca e Mg trocáveis próximo ao local de aplicação é atribuído ao efeito competitivo pelas cargas elétricas do solo com o aumento da concentração de K que desloca os demais cátions para a solução movendo-se para regiões mais distantes (ERNANI et al., 2007b).

Os teores de K, Ca e Mg na fase líquida do solo foram maiores quanto maior a dose de K aplicada e quanto mais próximo ao local de aplicação dos grânulos de KCl (Figura 18). O modelo com decréscimo exponencial foi eficiente em estimar a redução dos valores de K, Ca e Mg em função da distância do local de aplicação para cada dose de K aplicada nos dois solos evidenciando que o movimento do K e as suas reações ocorrem inicialmente em regiões muito próximas ao local de aplicação (NEVES et al., 2009). Os teores de K foram maiores para solo Cerrado do que para o solo Vacaria com valores de 1029 e 535 mg L⁻¹ na maior dose de K e na menor distância avaliada. Isso é devido a maior retenção do K nas cargas elétricas no solo Vacaria em relação do solo Cerrado, como apresentado na figura 17. Nessa distância, ocorreu o aumento de 4,45 mg L⁻¹ de K na fase líquida do solo por kg de K₂O aplicado no solo Cerrado ($y = 4,4534x - 46,496$ R² = 0,9796) e de 2,38 mg L⁻¹ por kg de K₂O aplicado no solo Vacaria ($y = 2,3791x - 24,754$ R² = 0,9425). O incremento nos teores de K na fase líquida ocorreu até a distância média de 35 mm do local de aplicação similar ao encontrado para o K trocável.

Figura 18 - Concentrações de K, Ca e Mg na fase líquida dos solos Cerrado e Vacaria em diferentes distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.



* Significativo a $P \leq 0,05$. ** Significativo a $P \leq 0,01$; *** Significativo a $P \leq 0,001$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Os teores de Ca e Mg na fase líquida foram maiores no solo Vacaria (Ca = 57,70 e Mg = 42,59 mg L⁻¹) comparado ao solo do Cerrado (Ca = 4,39 e Mg = 2,21 mg L⁻¹) (Figura 18). A 5 mm do local de aplicação, no solo Cerrado, o teor de Ca na fase líquida aumentou 0,18 mg L⁻¹ por kg de K₂O aplicado ($y = 0,1804x + 9,7712$, $R^2 = 0,9002$) e o teor de Mg aumentou 0,07 mg L⁻¹ por kg de K₂O aplicado ($y = 0,0686x + 4,4327$, $R^2 = 0,8772$). Para o solo Vacaria, os incrementos foram de 0,61 e 0,38 por kg de K₂O aplicado respectivamente para Ca e Mg na fase líquida do solo respectivamente (Ca $y = 0,6128x + 52,73$, $R^2 = 0,9751$; Mg $y = 0,3867x + 39,163$, $R^2 = 0,9641$). Observou-se aumento nos teores de Ca e Mg na fase líquida até a distância de 45 mm para o solo Cerrado e até 60 mm para o solo Vacaria. Esse aumento nos teores de Ca e Mg na fase líquida do solo ocorreram em função do aumento da concentração de K, que deslocou esses cátions das cargas elétricas da fase sólida para a fase líquida (ERNANI, 1996).

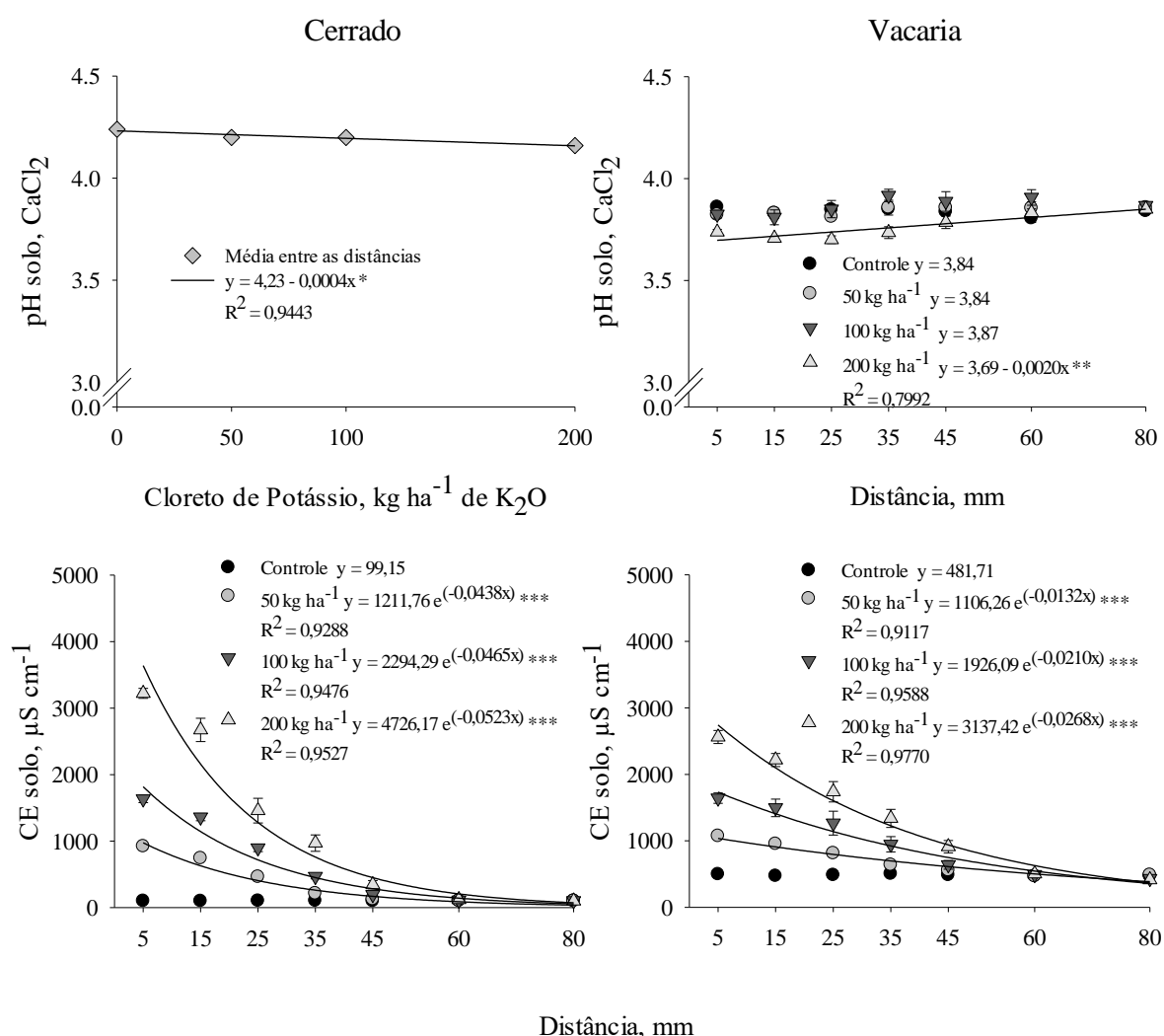
6.2.2 Efeito no pH, CE e nos tores de Cl

O pH do solo Cerrado reduziu apenas em função da dose de K aplicado (Figura 19). Uma pequena redução no pH do solo Cerrado de 4,24 para 4,16 entre o controle e a maior dose aplicada foi observado. Para o solo Vacaria, houve interação dos fatores dose e distância onde a maior dose de K aplicada reduziu o pH de 3,86 para 3,74 na distância de 5 mm, o qual aumentou gradualmente com o afastamento do local de aplicação do KCl. A condutividade elétrica do solo foi maior com o aumento da dose e com a redução da distância do local de aplicação. A CE do solo foi 4,86 vezes maior no solo Vacaria (481,71 $\mu\text{S cm}^{-1}$) do que no solo Cerrado (99,15 $\mu\text{S cm}^{-1}$). A 5 mm do local de aplicação do KCl a CE foi maior para o solo Cerrado que para o Vacaria, com valores estimados de 3638,66 e 2743,96 $\mu\text{S cm}^{-1}$ respectivamente. Nesta mesma camada, o incremento na CE do solo foi de 15,53 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para o solo Cerrado ($y = 15,533x + 109,54$, $R^2 = 0,9996$) e de 10,30 $\mu\text{S cm}^{-1}$ por kg de K₂O aplicado para o solo Vacaria ($y = 10,302x + 540,98$, $R^2 = 0,9961$). Para os dois solos houve redução exponencial na CE para as doses de K aplicada, e houve aumento apenas até a distância de 45 mm.

O pH da fase líquida para o solo Cerrado também foi afetado apenas pela dose de K aplicado (Figura 20). No tratamento controle e na dose de 50 kg ha⁻¹ de K₂O, os valores de pH foram maiores que nas duas maiores doses (100 e 200 kg ha⁻¹ de K₂O). Porém, não foi possível ajustar curvas de regressão para estimar o comportamento dessa diminuição. Para o solo Vacaria, o pH da fase líquida diminuiu com a aplicação de KCl na menor distância em

relação ao local de aplicação. Para as doses de 50 e 200 kg ha⁻¹ de K₂O ocorreu incremento linear no pH com o aumento da distância do local de aplicação, enquanto para a dose de 100 este aumento foi quadrático. A redução no pH para ambas, fase sólida e líquida, observada principalmente nas maiores doses de K, ocorreu em função do aumento da concentração salina (CUNHA et al., 2015) causando o deslocamento de íons de H ligados às cargas elétricas da fase sólida para a fase líquida, que a acidificam.

Figura 19 - Valores de pH em solução de CaCl₂ e de condutividade elétrica dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.



* Significativo a $P \leq 0,05$. ** Significativo a $P \leq 0,01$; *** Significativo a $P \leq 0,001$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

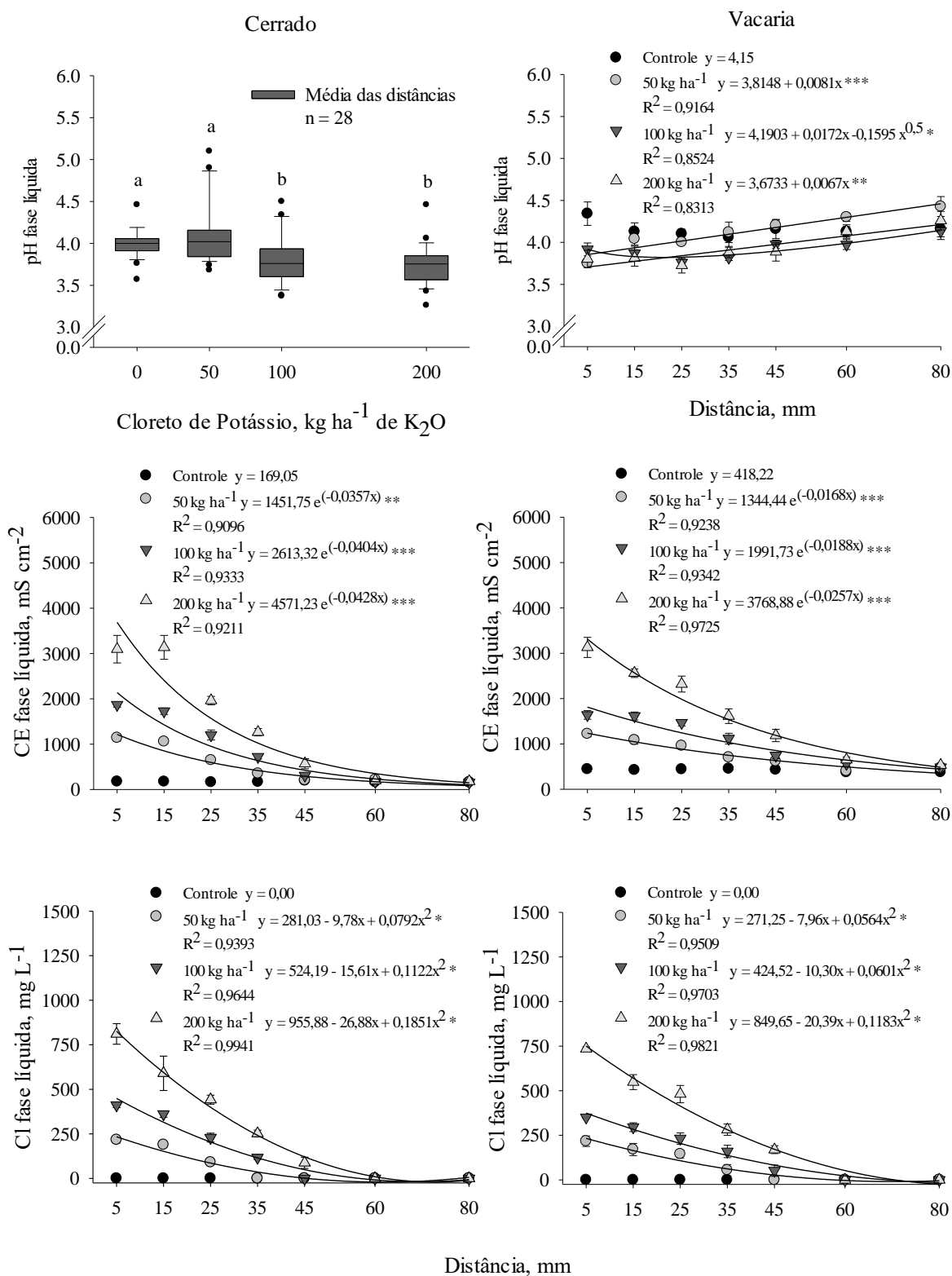
A CE da fase líquida foi maior na menor distância do local de aplicação e na maior dose de KCl aplicada para os dois solos (Figura 20). Nos tratamentos controle, sem a aplicação de KCl, a CE foi maior para o Vacaria que para o Cerrado, com médias entre as

distâncias de 418 e 169 $\mu\text{S cm}^{-1}$ respectivamente. A maior condutividade foi observada na maior dose de K aplicada e foi semelhante entre os solos (3137 e 3131 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para Cerrado e Vacaria respectivamente), porém para o solo do cerrado essa maior CE foi observada na segunda camada de solo (15 mm) e não na primeira, como ocorreu no solo Vacaria. Na menor distância, o incremento foi linear em função do aumento da dose de K aplicada, com incrementos de 14,34 $\mu\text{S cm}^{-1}$ no solo Cerrado ($y = 14,342x + 314,07$, $R^2 = 0,9884$) e 13,17 $\mu\text{S cm}^{-1}$ no solo Vacaria ($y = 13,175x + 455,33$, $R^2 = 0,9919$).

Aumento na CE do solo é esperado com a aplicação de fertilizantes ao solo (DAL MOLIN et al., 2019) principalmente quando KCl é utilizado como fertilizante potássico (BEVILAQUA et al., 1997; SANGOI et al., 2009), onde o aumento é observado próximo ao local de aplicação dos grânulos (NEVES et al., 2009). Levando em consideração os limites tolerados de CE por cereais no momento da germinação, entre 2000 e 4000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (MAJEED et al., 2018), apenas na dose de 200 kg ha^{-1} e nas adjacências aos grânulos foi observado valores com potencial de danos às plantas. Para as demais doses, e a partir de 25 mm do local de aplicação para a maior dose de K, os valores de CE no solo foram abaixo de 2000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 19). Já para a CE da fase líquida do solo, a partir de 35 mm todos os tratamentos apresentaram valores inferiores a 2000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Sendo assim, é possível afirmar que distâncias acima de 35 mm são seguras como local de aplicação de KCl para as condições de solo, tempo e dose utilizadas neste trabalho.

Os teores de Cl na fase líquida do solo foram semelhantes entre os solos (Figura 20). Nos tratamentos sem a aplicação de KCl, os valores de Cl na fase líquida foram abaixo do limite de detecção. Em função da dose aplicada de K houve incremento linear nos teores de Cl na fase líquida do solo (Vacaria: $y = 3,6081x + 10,04$, $R^2 = 0,9958$; Cerrado: $y = 4,0332x + 6,7029$, $R^2 = 0,9997$) com valores de 735 e 811 mg L^{-1} para os solos Vacaria e Cerrado respectivamente. Para os dois solos e as doses, houve redução exponencial nos teores de Cl com o afastamento do local de aplicação. O comportamento do Cl em função dos tratamentos foi similar ao do K, uma vez que este se desloca como par iônico do K na fase líquida de solo.

Figura 20 - Valores de pH, CE e cloro na fase líquida dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.



* Significativo a $P \leq 0,05$. ** Significativo a $P \leq 0,01$; *** Significativo a $P \leq 0,001$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

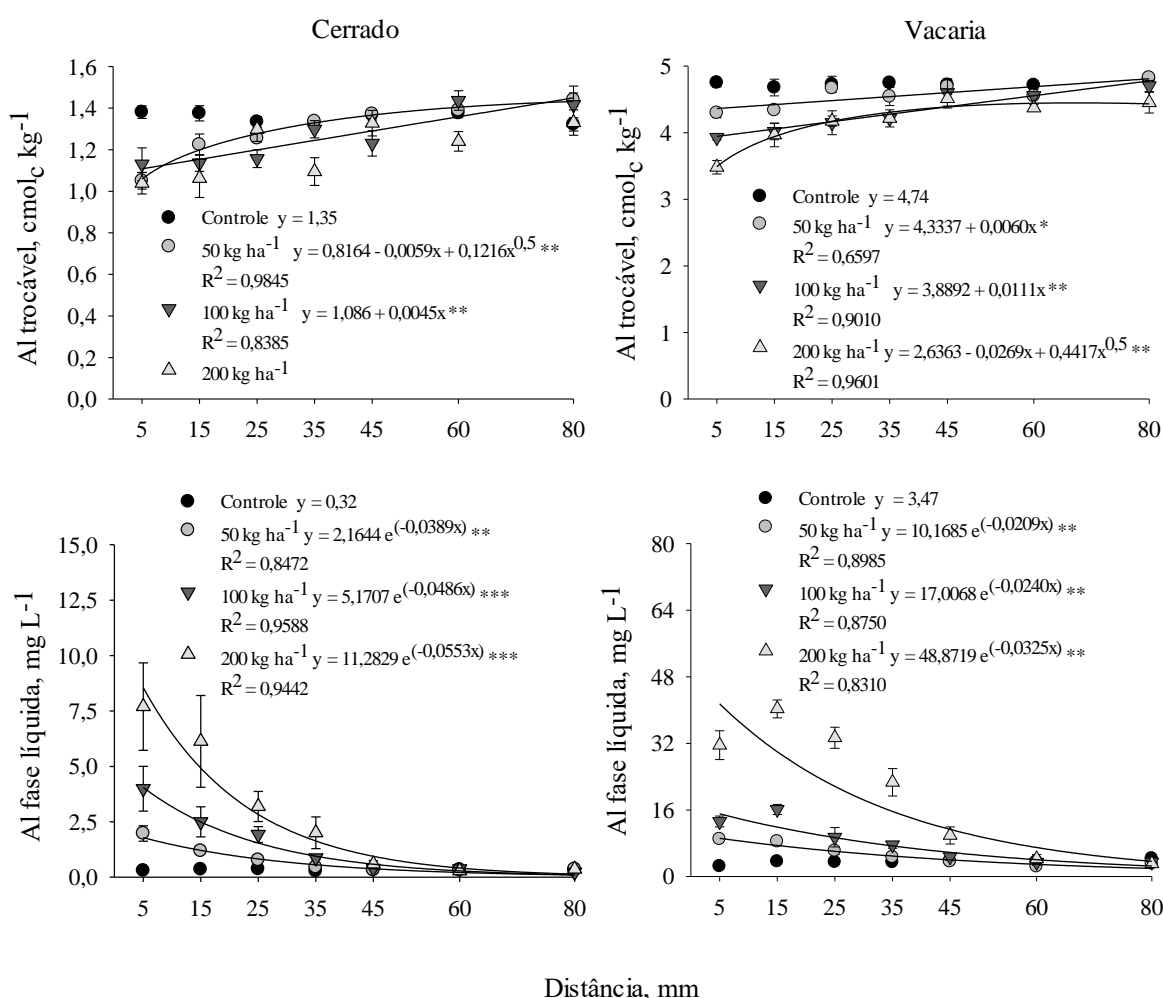
6.2.3 Efeito no nos teores de Al

O Al trocável diminuiu com a aplicação de KCl nas camadas adjacentes ao local de aplicação (Figura 21). No solo do cerrado, com valores menores em relação aos encontrados para o Vacaria, a redução foi de $1,38 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, no controle, para $1,07 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ na média dos tratamentos que receberam KCl, uma vez que eles foram semelhantes na primeira camada. Para o solo Vacaria, a redução foi linear em função das doses ($y = -0,0062x + 4,6595$, $R^2 = 0,9686$) diminuindo de $4,75 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, no tratamento, controle para $3,48 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ na maior dose de KCl aplicada, na camada de 5 mm. Com o afastamento do local de aplicação, os valores de Al trocável retornaram a equivalência aos do controle. Essa redução no Al trocável pela aplicação de sais, para ambos os solos, contraria resultados de outros autores (ERNANI, 1996; ERNANI et al., 2001; DELLA FLORA et al., 2007). Alguns trabalhos mostram a redução de Al trocável ocasionada pela aplicação de sulfato de cálcio (PAVAN et al., 1984) com a hipótese de polimerização de Al pelo sulfato e/ou pelo aumento do pH com o deslocamento de hidroxilas pelo anion sulfato, porém estas reações não são esperadas para aplicação de KCl. A possível explicação para a redução dos teores de Al trocável em nosso estudo é devido às concentrações de K ao redor dos grânulos de KCl, bem maiores que as encontradas em outros estudos. Esta alta concentração de K aumenta os teores de Al para a fase líquida (como será visto na sequência) para valores muito altos deslocando as reações de equilíbrio e favorecendo a precipitação, mesmo em pH baixo, e aumenta a probabilidade desse Al ser adsorvido por compostos orgânicos (DRÁBEK et al., 2015; HUE et al., 1996).

Na fase líquida do solo, o Al aumentou com a dose de K aplicada nas regiões mais próximas ao local de aplicação (Figura 21). Assim como nos valores de Al trocável, os teores de Al na fase líquida foram maiores para o solo Vacaria comparados aos do solo Cerrado, com concentrações de $3,47$ e $0,32 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente para os tratamentos controle. Neste estudo, as concentrações de Al para o solo Vacaria ficaram acima daquelas encontradas para solos do Sul do Brasil por outros autores (CUNHA et al., 2018; VIEIRA et al., 2009). Para o solo do Cerrado, a maior concentração de Al na fase líquida foi de $7,70 \text{ mg L}^{-1}$ na menor distância em relação ao local aplicado. Já para o solo Vacaria, a maior concentração ocorreu na camada de 15 mm com $40,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Al. No solo do Cerrado, o incremento no Al na fase líquida foi linear com o aumento da dose aplicada, de $0,037 \text{ mg L}^{-1}$ de Al por kg de K_2O aplicado ($y = 0,0373x + 0,2198$, $R^2 = 0,9994$); para o solo Vacaria foi de $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ por kg de K_2O ($y = 0,145x + 1,3504$, $R^2 = 0,9794$). O aumento do Al na solução do solo é esperado

quando há aplicação de sais ao solo (ERNANI e BARBER, 1993; ERNANI, 1996), e esse aumento na concentração normalmente é acompanhado de um aumento na atividade do Al (PAVAN et al., 1982; ERNANI, 1996), conforme será discutido na sequência. Para os dois solos houve redução exponencial nos teores de Al na fase líquida com o afastamento do local de aplicação evidenciando que os efeitos nas mudanças químicas pela aplicação de KCl são restritas às regiões adjacentes aos grânulos. Nesse caso, o Al na fase líquida aumentou até 35 mm para o solo Cerrado e até 45 mm para o Vacaria, semelhantemente ao incremento observado nos teores de K na fase líquida (Figura 18).

Figura 21 - Alumínio trocável e na fase líquida dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.



* Significativo a $P \leq 0,05$. ** Significativo a $P \leq 0,01$; *** Significativo a $P \leq 0,001$.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

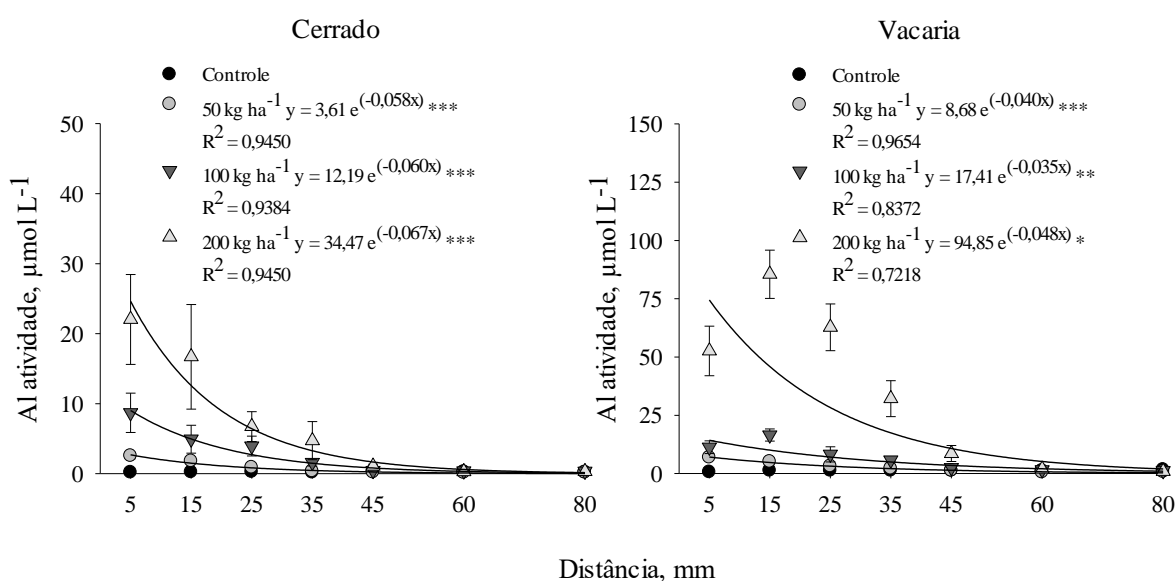
A atividade do Al na fase líquida do solo, assim como a sua concentração, aumentou com a dose de K aplicada e foi maior nas regiões mais próximas ao local de aplicação (Figura

22). A atividade do Al, na média para os tratamentos controle, foi menor para o solo do Cerrado ($0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$) comparado ao Vacaria ($1,25 \mu\text{mol L}^{-1}$). Esses valores ficaram abaixo do encontrado para estudo com solos brasileiros de diferentes regiões, com variação de $2,48$ a $33,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (CUNHA et al., 2018). A baixa atividade natural do Al, mesmo com altos teores de Al trocável, como no solo Vacaria, pode ser explicada pela complexação do Al com o carbono dissolvido na fase líquida do solo (MARTINS et al., 2020), uma vez que altos teores foram encontrados nessas amostras (311 mg L^{-1}). A maior atividade do Al para o solo Cerrado foi de $22,04 \mu\text{mol L}^{-1}$, na maior dose de K e na menor distância do local de aplicação, com incremento de $0,11 \mu\text{mol L}^{-1}$ na atividade por kg de K_2O aplicado nessa distância ($y = 0,1131x - 1,52$, $R^2 = 0,974$). Já para o solo Vacaria, o maior valor de atividade do Al ocorreu na maior dose de K_2O e na distância de 15 mm, e foi de $85,51 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para essa distância, o incremento na atividade do Al na fase líquida em função do aumento da aplicação de K foi polinomial, com grande incremento acima de $100 \text{ kg K}_2\text{O ha}^{-1}$ ($y = 0,0026x^2 - 0,0988x + 1,9453$, $R^2 = 0,9989$). Tanto para o solo Vacaria quanto para o solo Cerrado, essas atividades de Al apresentam potencial de prejudicar as plantas. Valores acima de $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, para o milho (BRENES e PEARSON, 1973), de $4,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a soja (SILVA et al., 2001), de $4,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o trigo (SHANN e BERTSCH, 1993), e de $3,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o café (PAVAN et al., 1982) podem reduzir o crescimento de raízes das plantas. Para os dois solos e as doses de K_2O aplicadas houve redução exponencial na atividade do Al com o afastamento do local de aplicação do KCl. Valores de atividade de Al menores que $3,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ no solo Cerrado ocorreram em todas distâncias, a 35 e a 45 mm do local de aplicação para as doses de 50, 100 e $200 \text{ kg ha}^{-1} \text{ K}_2\text{O}$ respectivamente. Para o Solo Vacaria, esses valores foram encontrados nas distâncias de 25, 45 e 60 mm do local de aplicação para as doses de 50, 100 e $200 \text{ kg ha}^{-1} \text{ K}_2\text{O}$ respectivamente.

Assim como a concentração e a atividade do Al, a especiação de Al na fase líquida do solo foi influenciada pela aplicação de KCl e pela distância de avaliação em função do local de aplicação (Figura 23). As espécies de Al presentes na fase líquida do solo, estimadas pelo programa VISUAL MINTEQ versão 3.1 (GUSTAFSSON, 2019) foram: Al^{3+} , Al-COD, AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e AlCl^{2+} . Para as três últimas espécies, as monoméricas [AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$] e a ligada a Cl, as porcentagens foram muito baixas com 0,37, 0,01 e 0,01% respectivamente para o solo Cerrado e 0,28, 0,01 e 0,01% respectivamente para o solo Vacaria. As formas de Al ligadas a OH, AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (também chamadas de Al-hidroxila mononuclear) apresentam fitotoxicidade às plantas (KINRAIDE, 1991), porém devido aos baixos valores podem ser consideradas desprezíveis para este trabalho. Em ambos

os solos e para todas as doses e distâncias a espécie predominante foi a Al-COD. Para o solo do Cerrado, a menor porcentagem de Al-COD foi de 57% na maior dose de K₂O e na menor distância do local de aplicação. Já para o solo Vacaria, a menor porcentagem de Al-COD ocorreu na distância de 15 mm, com 71% do total de Al na fase líquida. A participação do Al³⁺ aumentou com o aumento da dose de K aplicada, com maior efeito nas adjacências do local de aplicação do KCl, para os dois solos. No solo do Cerrado, a porcentagem de Al livre chegou a 42 %, na maior dose K e na menor distância de do local de aplicação, com incremento de 0,20 % para cada kg de K₂O ha⁻¹ aplicado ($y = 0,1962x + 2,6066$, $R^2 = 0,9977$). Para o solo Vacaria, o incremento foi de 0,13 % na participação de Al³⁺ para cada kg de K₂O ha⁻¹ aplicado ($y = 0,1323x - 0,2696$, $R^2 = 0,9568$) alcançando a porcentagem máxima de 28 % na maior dose avaliada a 15 mm de distância.

Figura 22 - Atividade de Al na fase líquida dos solos nas distâncias a partir do local de aplicação de doses de K na forma de KCl.



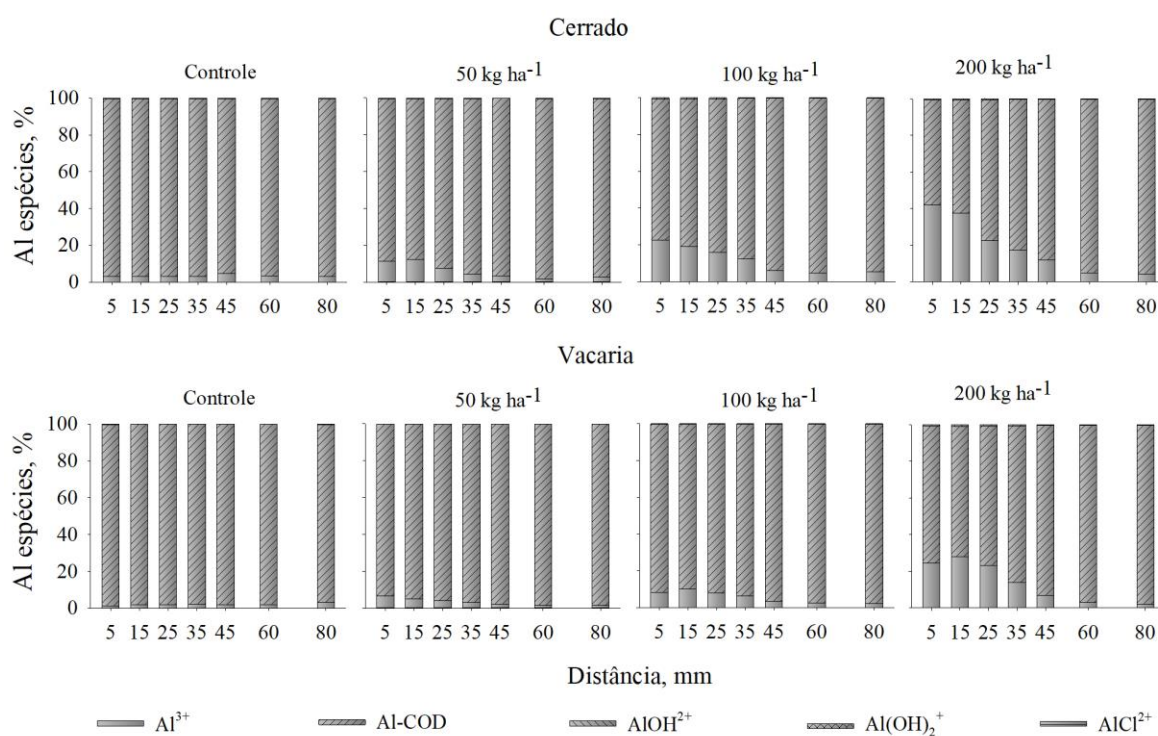
* Significativo a $P \leq 0,05$. ** Significativo a $P \leq 0,01$; *** Significativo a $P \leq 0,001$.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

As formas de Al predominantemente encontradas na solução de solos (em solos com pH baixo) são a livre (Al³⁺) e a complexada a carbono orgânico dissolvido (Al-COD) (MARTINS, et al., 2020; MIOTTO et al., 2019; RUTKOWSKA et al., 2015; VIEIRA et al. 2009; PAVAN et al., 1982). Estudos recentes têm demonstrado que grande parte do Al da solução do solo pode estar complexada a COD, com valores superiores a 90% do total Al na fase líquida (MARTINS, et al., 2020; DRÁBEK et al., 2015; RUTKOWSKA et al., 2015;

VIEIRA et al. 2009). A magnitude da complexação depende da quantidade de COD e dos tipos de ácidos orgânicos presentes neste (DRÁBEK et al., 2015; HUE et al., 1986). O COD na fase líquida do solo é eficaz em aliviar a fitotoxicidade do Al, tanto que as plantas aumentam a exsudação de ácidos orgânicos na presença de Al no solo (Vieira et al., 2008). Neste estudo, as porcentagens de Al-COD foram menores que 90% apenas onde houve aumento da concentração de Al na solução pela aplicação de KCl (Figura 20), sendo que nos tratamentos controle a porcentagem foi, em média, superior a 95% para os dois solos (Figura 23). O aumento da concentração de Al na solução do solo não só reduziu a porcentagem de Al-COD como aumentou a participação da sua forma livre (Al^{3+}) e a sua atividade consequentemente, podendo alcançar níveis com potencial de dano ao sistema radicular das plantas (MIOTTO et al., 2019) nas adjacências aos grânulos de KCl.

Figura 23 - Porcentagem das espécies de Al na fase líquida dos solos para cada dose de K_2O aplicada e para a distância do local de aplicação.

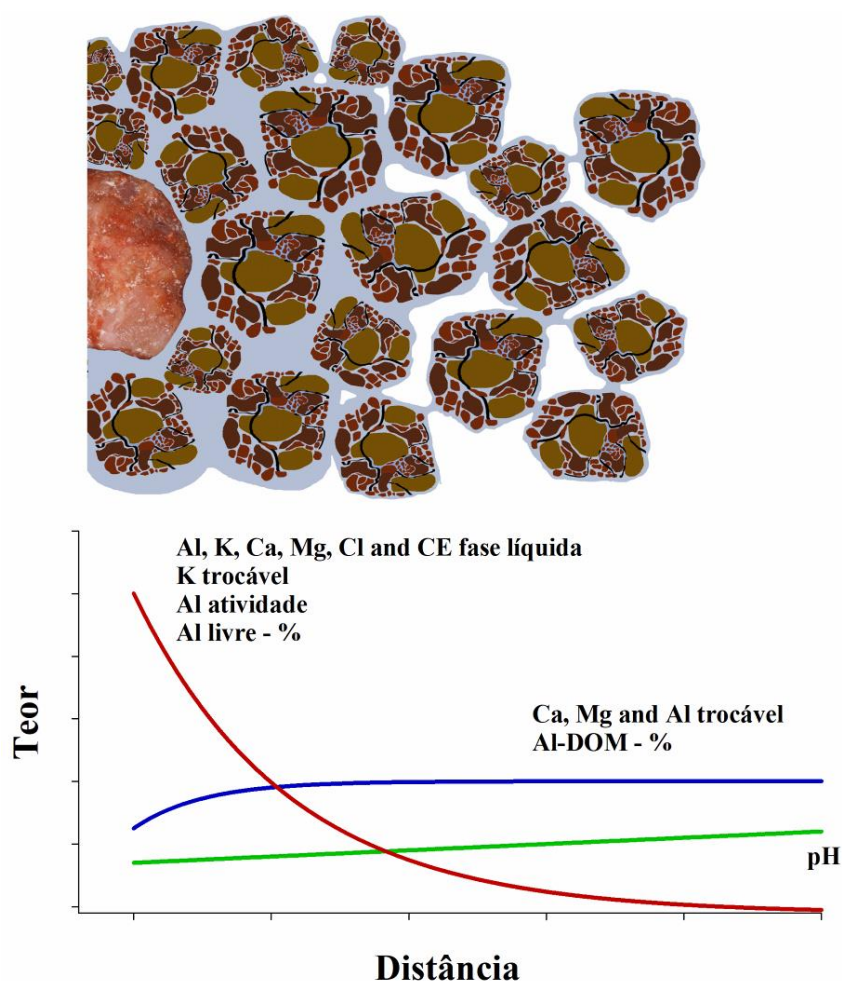


Al^{3+} : Al livre; Al-COD: Al ligado a carbono orgânico dissolvido; AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$: formas monoméricas de Al; e AlCl^{2+} : Al ligado a Cloro.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Na figura 24 é possível visualizar um resumo das alterações químicas ocorridas nas fases sólida e líquida do solo nas adjacências aos grânulos de KCl. Pequena redução nos valores de pH são observados com a aproximação ao grânulo de KCl. Com a aplicação do KCl, ocorre um grande aumento nos teores trocáveis e da fase líquida de K, próximo aos grânulos. Esse aumento provoca o deslocamento de outros cátions das cargas elétricas da fase sólida do solo, com redução nos teores trocáveis de Al, Ca e Mg e com o consequente aumento nos teores desses na fase líquida. Com o aumento de sais na fase líquida do solo, ocorre também o aumento na CE. É possível observar ainda o aumento do Cl na fase líquida do solo nas adjacências dos grânulos, uma vez que esse é o principal par iônico do K no movimento a partir dos grânulos de KCl. Com o aumento da concentração de Al na fase líquida, a sua atividade e a participação da forma livre do Al consequentemente também aumentam, reduzindo a participação do Al complexado a compostos orgânicos.

Figura 24 – Ilustração do resumo das alterações ocorridas no solo e na fase líquida do solo pela aplicação de KCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

6.3 CONCLUSÕES

A adição de KCl ao solo aumentou a concentração, a atividade e a participação de Al na fase líquida do solo próximo ao local de aplicação.

Em distâncias superiores a 45 mm do local de aplicação de KCl, os valores de CE e Al são mais baixos que em distâncias menores, com baixo potencial de prejuízo às plantas.

As alterações nos valores de Al na fase líquida foram semelhantes entre os solos, porém com magnitude relacionada com a disponibilidade natural de Al em cada solo.

Os tores de Ca e Mg na fase líquida, bem como a CE, também aumentaram consideravelmente próximo ao local de aplicação do KCl.

REFERÊNCIAS

ADAMS, F., LUND, Z. F. Effect of chemical activity of soil solution aluminum on cotton root penetration of acid subsoils. **Soil Science**, v. 101, p. 193–198. 1966.

ALIU, S. et al. The effect of salt stress on the germination of maize (*Zea mays* L.) seeds and photosynthetic pigments. **Acta Agriculturae Slovenica**, v. 105, n. 1, p. 85-94. 2015.

ALMEIDA, J. A. DE; ERNANI, P. R.; MAÇANEIRO, K. C. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 29, n. 4, p. 651–656, 1999.

BARBER, S. A., WALKER, J. M., VASEY, E. H. Mechanisms for the movement of plant nutrients from the soil and fertilizer to the plant root. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 204–207. 1963.

BARBER, S. A. A diffusion and mass-flow concept of soil nutrient availability. **Soil Science**, v. 93, n. 1, p. 39-49. 1962.

BEVILAQUA, G. A. P.; BROCH, D. L.; POSSENTI, J. C. Efeito da dose e da posição do fertilizante na absorção de nutrientes e no estabelecimento de plântulas de soja. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 18, p. 45–49, 1996a.

BEVILAQUA, G. A. P. et al. Posição do fósforo e potássio na adubação da semente e no crescimento de plântulas de milho. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 2, p. 87–92, 1996b.

BEVILAQUA, G. A. P. et al. Efeito dos fertilizantes e da umidade do solo na absorção de nutrientes e estabelecimento do trigo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 32, p. 249–255, 1997.

BLEY, H. et al. Nutrient release, plant nutrition, and potassium leaching from polymer-coated fertilizer. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, e0160142. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/18069657rbc20160142>>. Acesso em: 17 jan. 2020.

BRENES, E., PEARSON, R. W. Root responses of three Gramineae species to soil acidity in an Oxisol and an Ultisol. **Soil Science**, v. 116, p. 295–302, 1973.

BRUNETTO et al. Nível crítico e resposta das culturas ao potássio em um Argissolo sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 565-571. 2005.

CAIRES, E. F. et al. Surface liming and nitrogen fertilization for crop grain production under no-till management in Brazil. **European Journal of Agronomy**, v. 66, p. 41–53. 2015.

CQFS - COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO. **Manual de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 11.ed. Frederico Westphalen. 376 p. 2016.

CHEN, J. et al. Unravelling calcium-alleviated aluminium toxicity in *Arabidopsis thaliana*: Insights into regulatory mechanisms using proteomics. **Journal of Proteomics**, v. 199, p. 15-30. 2019.

CIOTTA, M. N. et al. Manejo da calagem e os componentes da acidez de Latossolo Bruno em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 317-326. 2004.

CRISTANCHO, R. J. A. Aluminum speciation of amended acid tropical soil and its effects on plant root growth. **Journal of Plant Nutrition**, v. 37, p. 811-827. 2014.

CUNHA, G. O. M. et al. Formas de alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de Al^{3+} extraível com KCl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 1362-1377. 2015.

CUNHA, G. O. M. et al. Chemical species and aluminum concentration in the solution of acid soils cultivated with soybean and corn under liming. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, e0170406, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20170406>>. Acesso em: 07 jan. 2020.

DA SILVA, R. C. et al. Slow and Fast-Release Boron Sources in Potash Fertilizers: Spatial Variability, Nutrient Dissolution and Plant Uptake. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, p. 1437-1448. 2018

DAL MOLIN, S. J. et al. Polyhalite as a potassium and multinutrient source for plant nutrition. **Archives of Agronomy and Soil Science**, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03650340.2019.1631451>>. Acesso em: 08 jan. 2020.

DELLA FLORA, L. P.; ERNANI, P. R.; CASSOL, P. C. Mobilidade de cátions e correção da acidez de um Cambissolo em função da aplicação superficial de calcário combinado com sais de potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 6, p. 1591–1598, 2007.

DRÁBEK, O. et al. Study of interactions between relevant organic acids and aluminium in model solutions using HPLC and IC. **Soil & Water Research**, v. 10, p. 172-180. 2015.

EBELHAR, S. A., VARSA, E. C. Tillage and potassium placement effects on potassium utilization by corn and soybean. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, n. 11-14, p. 2367-2377. 2000.

ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: O autor. 2016. 256 p.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In; NOVAIS, R. F. et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007a. 1017p. 551 a 594.

ERNANI, P. R. et al. Mobilidade vertical de cátions influenciada pelo método de aplicação de cloreto de potássio em solos com carga variável. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 2, p. 393-402, 2007b.

ERNANI, P. R.; RIBEIRO, M. S.; BAYER, C. Modificações químicas em solos ácidos ocasionadas pelo método de aplicação de corretivos da acidez e de gesso agrícola. **Scientia Agrícola**, v.58, n.4, p.825-831, 2001.

ERNANI, P. R. The effect of ionic strength on soil P reactions is negligible. **Fertilizer Research**, v. 45, 193-197, 1996.

ERNANI, P. R.; BARBER, S. A. Composição da solução do solo e lixiviação de cátions afetadas pela aplicação de cloreto e sulfato de cálcio em um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, n. 1, p. 41-46, 1993.

ERNANI, P. R.; BARBER, S. A. Predicted soil phosphorus uptake as affected by banding potassium chloride with phosphorus. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, n. 2, p. 534-538. 1991.

FAROOQ, M. et al. Effects, tolerance mechanisms and management of salt stress in grain legumes. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 118, p. 199-217. 2017.

GUSTAFSSON, J. P. **Visual MINTEQ 3.1**: Updated on 23 February, 2019. Disponível em: <<https://vminteq.lwr.kth.se/download/>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

HUE, N. V.; CRADDOCK, G. R.; ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science Society American Journal**, v. 50, n. 1, p. 28-34, 1986.

KELLY, S. F., GREEN, J. L., SELKER, J. S. Fertilizer diffusion in container medium. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 122, n. 1, p. 122-128. 1997.

KINRAIDE, T.B. Identity of the rhizotoxic aluminium species. **Plant and Soil**, v. 134, p. 717-728, 1991.

KUCHENBUCH, R., CLAASSEN, N., JUNGK, A. Potassium availability in relation to soil moisture: I. Effect of soil moisture on potassium diffusion, root growth and potassium uptake of onion plants. **Plant and Soil**, v. 95, p. 221-231. 1986.

MAGDOFF, F. R., BARLTETT, R. J. Effect of liming acid soils on potassium availability. **Soil Science**, v. 129, n° 1, p. 12-14. 1980.

MAJEED, A. et al. Salinity imposed stress on principal cereal crops and employing seed priming as a sustainable management approach. **Acta Ecologica Sinica**, v. 39, n. 4 p. 280-283, 2019.

MARTINS, A. P. et al. Nine-year impact of grazing management on soil acidity and aluminum speciation and fractionation in a long-term no-till integrated crop-livestock system in the subtropics. **Geoderma**, v. 359, 113986, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113986>>. Acesso em: 07 jan. 2020

MASCARENHAS, H. A. A. et al. Efeito de adubos potássicos na produção de soja. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 1, p. 82-89. 1994.

MELLO, S. C., et al. Response of tomato to polyhalite as a multinutrient fertilizer in southeast Brazil. **Journal of Plant Nutrition**, v. 41, n. 16, p. 2126–2140. 2018.

MELLO, S. C., et al. Potato response to polyhalite as a potassium source fertilizer in Brazil: yield and quality. **Hort Science**, v. 53, n. 3, p. 373–379. 2018b.

MEURER, E. J., ANGHINONI, I. Disponibilidade de potássio e sua relação com parâmetros de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, n. 3, p. 377–382, 1993

MIOTTO, A. Soil acidity and aluminum speciation affected by liming in the conversion of a natural pasture from the Brazilian Campos Biome into no-tillage system for grain production, **Archives of Agronomy and Soil Science**. v. 66, n. 2, p. 138-151. 2019.

MOTERLE, D. F. et al. Does Ferralsol clay mineralogy maintain potassium long-term supply to plants? **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 43, e0180166. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/18069657rbc20180166>> Acesso em: 15 jan. 2020

MOTERLE, L. M. et al. Germinação de sementes e crescimento de plântulas de cultivares de milho-pipoca submetidas ao estresse hídrico e salino. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 28, n. 3, p. 169–176, 2006.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. **Communication in Soil Science and Planta Analyses**. v. 15: p. 1409-1416. 1984.

NACHTIGALL, G. R., VAHL, L. C. Formas de potássio em solos da região sul do estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, n. 1, p. 7–12. 1989.

NACHTIGALL, G. R., VAHL, L. C. Capacidade de suprimento potássio dos solos da região sul do estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, n. 1, p. 37–42. 1991a.

NACHTIGALL, G. R., VAHL, L. C. Dinâmica da liberação de potássio dos solos da região sul do estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, n. 1, p. 43–47. 1991b.

NEVES, L. S.; ERNANI, P. R.; SIMONETE, M. A. Mobilidade de potássio em solos decorrente da adição de doses de cloreto de potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 4, p. 305–314, 2009.

OLIVEIRA, E. M. M. et al. Nutrient supply by mass flow and diffusion to maize plants in response to soil aggregate size and water potential. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 317-327. 2010

OLIVEIRA JUNIOR, A. et al. Adubação potássica da soja: cuidados no balanço de nutrientes. **Informações Agronômicas**, n. 143, p. 1–10, 2013.

PARKS, W. L., WALKER, W. M. Effect of Soil Potassium, Potassium Fertilizer and Method of Fertilizer Placement upon Corn Yields. **Soil Science Society American Journal**, v. 33, n. 3, p. 427-429, 1969.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminum following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. **Soil Science Society American Journal**, v. 48, n. 1, p. 33-38, 1984.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Toxicity of aluminum to coffee in Ultisols and Oxisols amended with CaCO_3 , MgCO_3 , and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Soil Science Society American Journal**, v. 46, n. 6, p. 1201-1207, 1982.

PEREIRA, D. G. C. et al. Potassium chloride: impacts on soil microbial activity and nitrogen mineralization. **Ciência Rural**, v. 49, n. 5, e20180556. 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20180556>>. Acesso em: 15 jan. 2020

RHEINHEIMER, D. S. et al. Residual effect of surface-applied lime on soil acidity properties in a long-term experiment under no-till in a Southern Brazilian sandy Ultisol. **Geoderma**, v. 313, p. 7–16. 2018.

ROSOLEM, C. A., BESSA, A. M., PEREIRA, H. F. M. Dinâmica do potássio no solo e nutrição potássica da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 28, n. 9, p. 1045-1054. 1993.

ROSSIELLO R.; NETTO J. J. Toxidez por alumínio em plantas: novos enfoques para um velho problema. In: Fernandes MS (ed.) **Nutrição mineral de plantas**. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, Viçosa, p.376-418. 2006.

RUIZ, H. A; MIRANDA, J.; CONCEIÇÃO, J. C. S. Contribuição dos mecanismos de fluxo de massa e de difusão para o suprimento de K, Ca e Mg a plantas de arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 4, p. 1015–1018, 1999.

RUTKOWSKA, B. et al. Forms of Al in soil and soil solution in a long-term fertilizer application experiment. **Soil Use and Management** v. 31, p. 114-120. 2015.

SANGOI, L. et al. Efeito de Doses de Cloreto de Potássio sobre a Germinação e o Crescimento Inicial do Milho, em Solos com Texturas Contrastantes. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 8, n. 2, p. 187–197, 2009.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5 ed. Brasília: EMBRAPA, 2018.

SILVA, I. R. et al. Magnesium is more efficient than calcium in alleviating aluminum rhizotoxicity in soybean and its ameliorative effect is not explained by the Gouy-Chapman-Stern Model. **Plant & Cell Physiology**, v. 42, n. 5 p. 538-45, 2001.

SHANN, J. R., BERTSCH, P. M. Differential cultivar response to polynuclear hydroxo-aluminum complexes. **Soil Science Society American Journal**, v. 57, p. 116-120, 1993.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil taxonomy**. 12 ed.. United States United States Department of Agriculture and Natural Resources Conservation Service. 2014.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. London: Academic Press, 1995. 267 p.

SPARKS, D. L. Ion Activities: An Historical and Theoretical Overview. **Soil Science Society American Journal**, v. 48, p. 514-518. 1984.

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

STEINER, F. et al. Changes in potassium pools in Paraná soils under successive cropping and potassium fertilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 36, n. 6, p. 4083-4098, 2015.

STEINER, F. et al. Phosphorus and potassium balance in soil under crop rotation and fertilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, p. 2173–2186, 2012.

TECHIO, J. W. et al. Crescimento de híbridos de milho em solução nutritiva com alumínio. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 11, p. 205–212, 2012.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 147p. (Boletim Técnico, 5).

TIECHER T. et al. **Evolução e estado da fertilidade do solo no Norte do Rio Grande do Sul e Sudoeste de Santa Catarina**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016. 53p.

University of Canterbury (UC). **Determination of Chloride Ion Concentration by Titration (Mohr's Method)**. 2019. Disponível em: <https://www.canterbury.ac.nz/media/documents/science-outreach/chloride_mohr>. Acesso em: 17 jan. 2020

VIEIRA, R. C. B. et al. Potassium fertilization for long term no-till crop rotation in the central-southern region of Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, e0150193. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/18069657rbcS20150193>>. Acesso em: 15 jan. 2020

VIEIRA, F. C. B.; et al. Organic matter kept Al toxicity low in a subtropical no-tillage soil under long-term (21-year) legume-based crop systems and N fertilization. **Australian Journal Soil Research**, v. 47, p. 707-714, 2009.

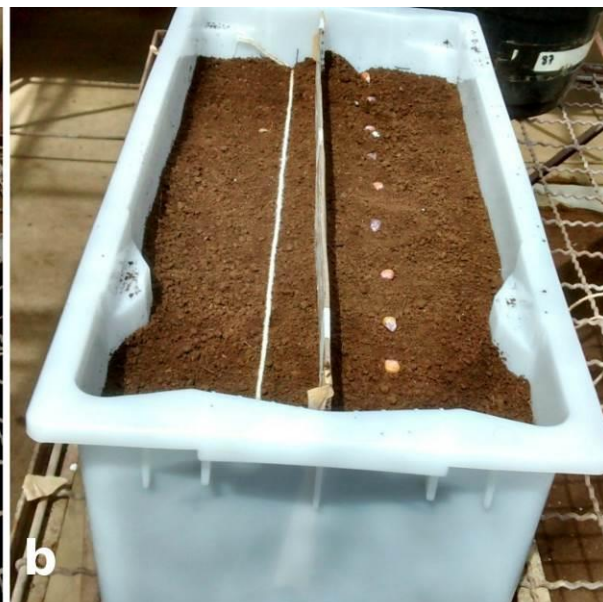
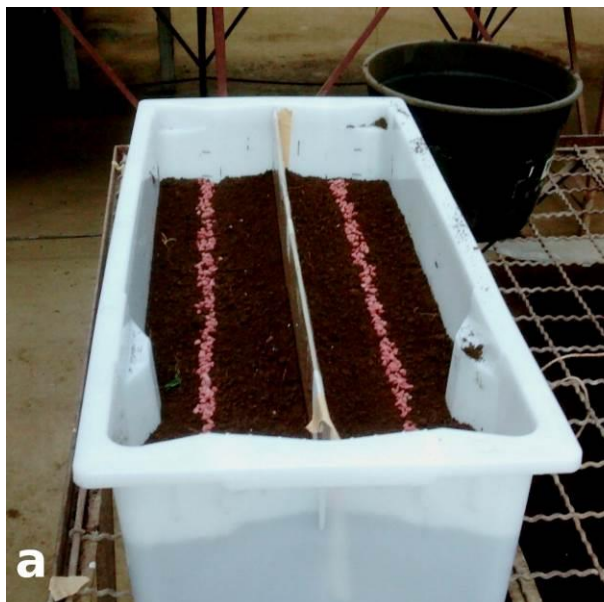
VIEIRA, F. C. B. et al. Response of representative cover crops to aluminum toxicity, phosphorus deprivation, and organic amendment. **Australian Journal of Agricultural Research**, v. 59, n. 1, p. 52-61. 2008.

VILELA, L.; SOUSA, D. M. G.; SILVA, J. E. Adubação potássica. In: SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2. ed. Brasília, DF, 2004. 416 p.

VISCONTI, F., PAZ, J. M., RUBIO, J. L. What information does the electrical conductivity of soil water extracts of 1 to 5 ratio (w/v) provide for soil salinity assessment of agricultural irrigated lands? **Geoderma**, v. 154, p. 387-397. 2010.

WRB - IUSS WORKING GROUP. **World Reference Base for Soil Resources 2014**. update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Rome. World Soil Resources Reports No. 106. FAO. 2015.

APÊNDICE A - FOTOS DO LOCAL DE APLICAÇÃO DO KCl (a), DO LOCAL DA DISPOSIÇÃO DAS SEMENTES (b), DO CORTE PARA SEPARAÇÃO DA PARTE AÉREA (c) E DA AMOSTRAGEM DO SOLO COM ANÉIS VOLUMÉTRICOS (d).



APÊNDICE B - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DE SOLO DO CAPÍTULO I.

	K ¹	CE ²	pH ³ CaCl ₂	Ca ⁴	Mg ⁵	Al ⁶
Correção do pH	0,1828 ^{ns}	0,0013**	0,0000***	0,0000***	0,0000***	0,0000***
Dose de K ₂ O	0,0000***	0,0000***	0,2808 ^{ns}	0,0013**	0,0004***	0,0000***
Local de Aplicação	0,0000***	0,0000***	0,0010**	0,0005***	0,0000***	0,0000***
Correção x Dose	0,9531 ^{ns}	0,5040 ^{ns}	0,0110*	0,0000***	0,0000***	0,0000***
Correção x Local	0,5467 ^{ns}	0,1229 ^{ns}	0,0798 ^{ns}	0,2926 ^{ns}	0,9113 ^{ns}	0,0000***
Dose x Local	0,0000***	0,0000***	0,2454 ^{ns}	0,0081**	0,0001***	0,0073**
Correção x Dose x Local	0,9755 ^{ns}	0,5910 ^{ns}	0,2808 ^{ns}	0,0336*	0,0013**	0,0143*
CV %	28,19	16,63	1,03	5,12	3,97	3,89

¹Potássio trocável; ²Condutividade elétrica em pasta de solo; ³pH do solo em solução salina; ⁴Cálcio trocável;

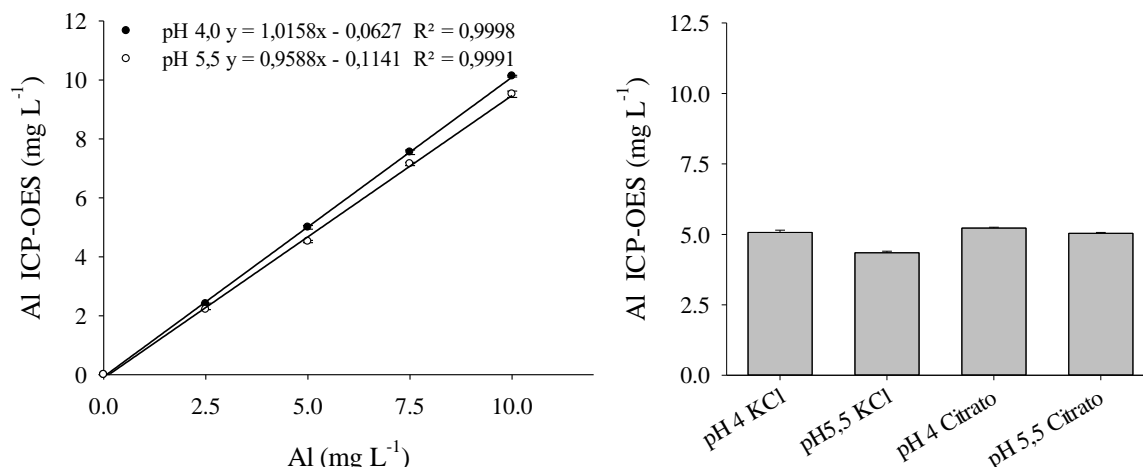
⁵Magnésio trocável; ⁶Alumínio trocável; ^{ns}Não significativo; ** Significativo a P≤0,01; * Significativo a P≤0,05.

APÊNDICE C - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DA FASE LÍQUIDA DO SOLO DO CAPÍTULO I.

	K ¹	CE ²	pH ³	Ca ⁴	Mg ⁵	Al ⁶	Cl ⁷
Correção do pH	0,0010**	0,1688 ^{ns}	0,0000***	0,0000***	0,0000***	0,0000***	0,1928 ^{ns}
Dose de K ₂ O	0,0000***	0,0000***	0,0097**	0,0016**	0,0041**	0,0000***	0,0000***
Local de Aplicação	0,0000***	0,0000***	0,9613 ^{ns}	0,0113*	0,0153*	0,0000***	0,0000***
Correção x Dose	0,0303*	0,5254 ^{ns}	0,0302*	0,0023**	0,0020**	0,0000***	0,5412 ^{ns}
Correção x Local	0,0037**	0,9363 ^{ns}	0,9227 ^{ns}	0,2907 ^{ns}	0,4223 ^{ns}	0,0000***	0,0427*
Dose x Local	0,0000***	0,0000***	0,8869 ^{ns}	0,0747 ^{ns}	0,1211 ^{ns}	0,0000***	0,0000***
Correção x Dose x Local	0,0643 ^{ns}	0,7264 ^{ns}	0,8819 ^{ns}	0,8318 ^{ns}	0,8260 ^{ns}	0,0000***	0,1182 ^{ns}
CV %	49,6800	20,93	1,4800	29,92	29,6100	48,7	51,0600

¹Potássio; ²Condutividade elétrica; ³pH; ⁴Cálcio; ⁵Magnésio; ⁶Alumínio; ⁷Cloro; ^{ns}Não significativo; ** Significativo a P≤0,01; * Significativo a P≤0,05.

APÊNDICE D - CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO DETERMINADO EM ICP-OES EM CURVA COM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES E EM SOLUÇÕES COM MISTURA DE KCl E CITRATO DE SÓDIO EM DOIS AJUSTES DE pH DA SOLUÇÃO.



Este ensaio foi realizado para validar a hipótese de que toda espécie química de Al presente em um analito é ionizada durante a ionização da amostra em ambiente de plasma induzido por gás de argônio e nitrogênio no aparelho ICP-OES.

Foram preparadas duas soluções iniciais com 10 mg L⁻¹ de Al. Esta solução foi dividida em duas partes, onde uma foi ajustada (com soluções de 0,05 N de HCl e 0,05 N de NaOH) para pH 4,0 e a outra para pH 5,5. Destas soluções foram preparadas curvas com 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 mg L⁻¹ de Al. Além da curva de Al foram preparadas amostras com 5 mg L⁻¹ de Al acrescidas de KCl 0,18 µmol L⁻¹ e citrato de sódio com 0,18 µmol L⁻¹ de carbono para os dois ajustes de pH da solução. As amostras foram submetidas a leitura no ICP-OES.

APÊNDICE E - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DA PLANTA DO CAPÍTULO I.

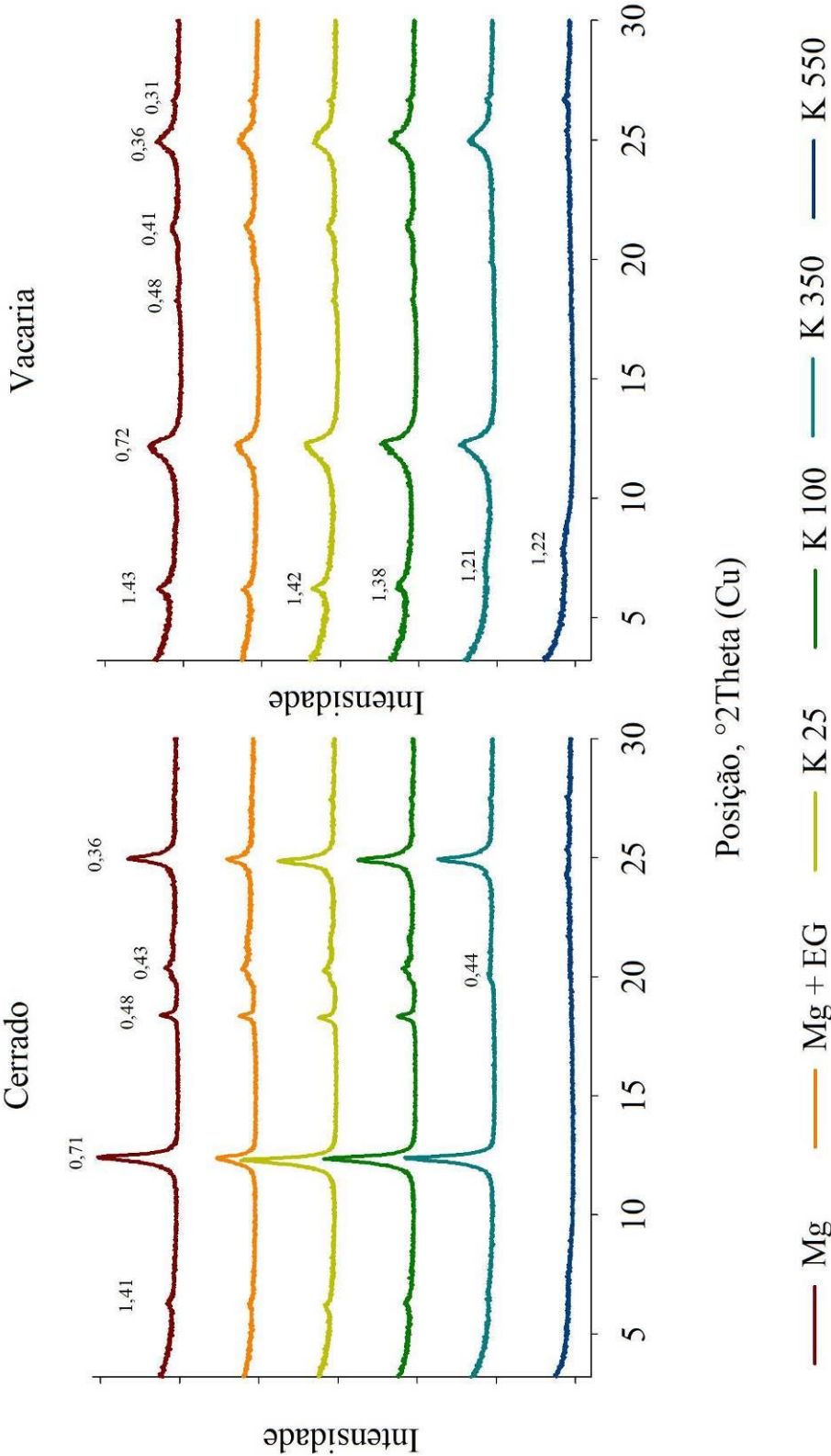
	MS RA ¹	MS PA ²	Al RA ³	Al PA ⁴	K RA ⁵	K PA ⁶	K Ext. ⁷
Correção do pH	0,0000**	0,0000**	0,0000**	0,9740 ^{ns}	0,0000**	0,0000**	0,0000**
Dose de K ₂ O	0,0016**	0,0114*	0,8826 ^{ns}	0,7443 ^{ns}	0,0000**	0,0000**	0,0000**
Local de Aplicação	0,0048**	0,4480 ^{ns}	0,0107**	0,7928 ^{ns}	0,0005**	0,0000**	0,0000**
Correção x Dose	0,0292*	0,3020 ^{ns}	0,1345 ^{ns}	0,2851 ^{ns}	0,0000**	0,0000**	0,0000**
Correção x Local	0,2032 ^{ns}	0,7995 ^{ns}	0,0180*	0,7089 ^{ns}	0,0002**	0,0973 ^{ns}	0,0106*
Dose x Local	0,1229 ^{ns}	0,0015**	0,1242 ^{ns}	0,1055 ^{ns}	0,0138*	0,0000**	0,0000**
Correção x Dose x Local	0,1478 ^{ns}	0,5467 ^{ns}	0,3301 ^{ns}	0,6142 ^{ns}	0,0222*	0,0008**	0,0049**
CV %	6,95	7,96	21,07	59,5200	11,6600	8,96	11,5200

¹Massa seca de raiz; ²Massa seca de parte aérea; ³Alumínio em tecido de raiz; ⁴Alumínio em tecido de parte aérea; ⁵Potássio em tecido de raiz; ⁶Potássio em tecido de parte aérea; ⁷Potássio extraído por planta; ^{ns}Não significativo; * Significativo a P≤0,05; ** Significativo a P≤0,01; *** Significativo a P≤0,001.

APÊNDICE F - IMAGEM DAS RAÍZES NOS TRATAMENTOS SEM CORREÇÃO DO pH DO SOLO (ESQUERDA) E COM CORREÇÃO DO pH DO SOLO (DIREITA).



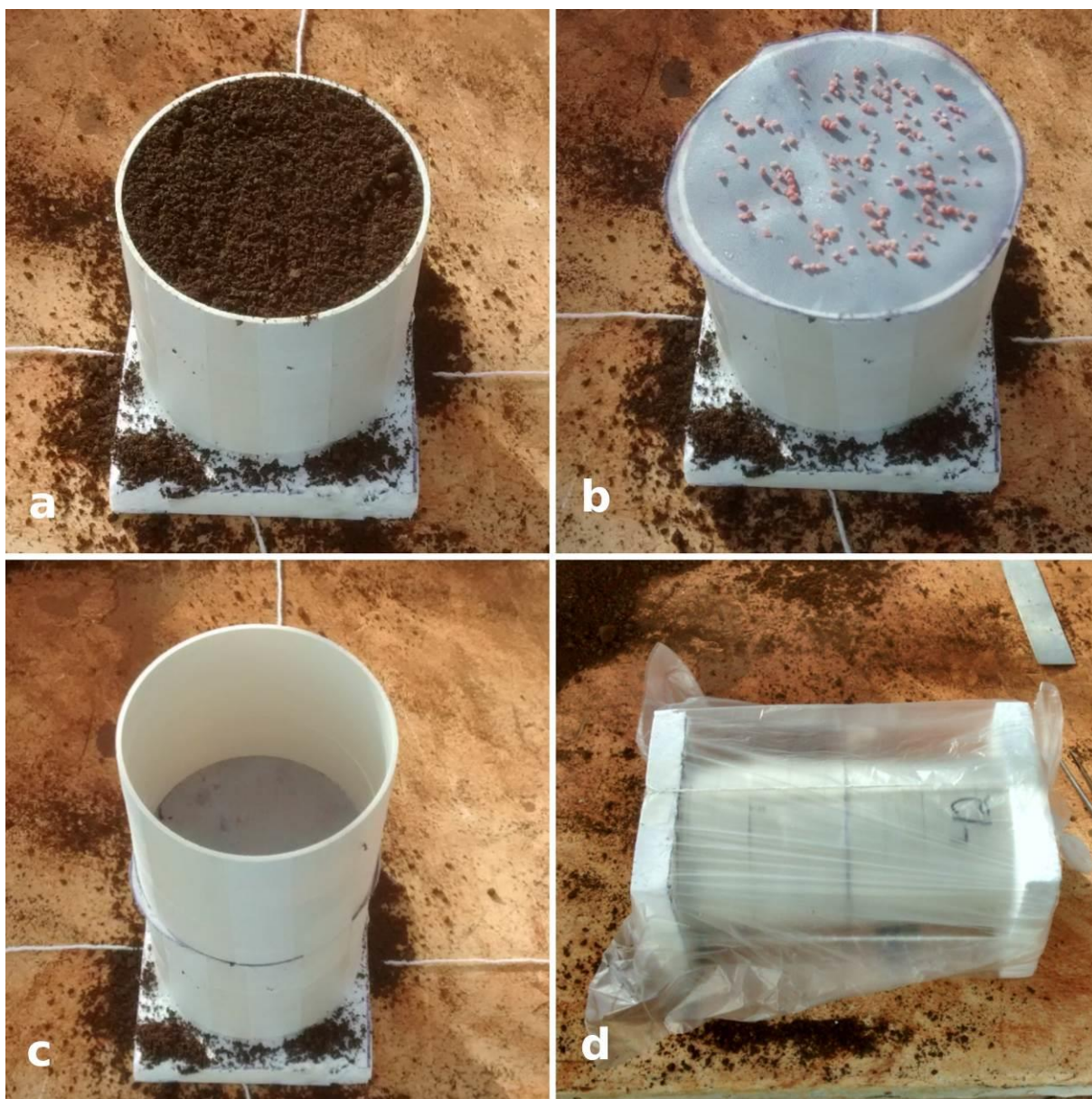
APÊNDICE G – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA ARGILA ORIENTADA COM TRATAMENTOS DE MAGNÉSIO, MAGNÉSIO + ETILENOGLÍCO, E POTÁSSIO A 25°C E COM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 100, 350 E 550°C DOS SOLOS CERRADO E VACARIA.



Para análise de difratograma de raio X as amostras de solo foram dispersas em solução contendo hidróxido de sódio com agitação de 4 horas. Esferas de acrílico foram utilizadas para auxiliar na dispersão. Após a agitação, a fração areia foi separada em peneira com abertura de 0,053 mm. A separação da argila do silte foi realizada com sucessivas retidas do sobrenadante após agitação e descanso de 10h do material que passou pela peneira. O sobrenadante contendo argila foi salvo para floculação da argila com adição de HCl. Parte da argila floculada foi saturada com KCl 1 mol L⁻¹ e outra com MgCl₂ 0,5 mol L⁻¹ ambos sucedidos de lavagem com álcool etílico e água após a saturação. As lâminas de vidro com argila saturada com potássio foram submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 25, 100, 350 e 550°C. Para as saturadas com magnésio foram utilizadas amostras secas em temperatura ambiente e submetidas ao tratamento com etilenoglicol. As amostras foram lidas em Aparelho de Difractometria de raio-X Philips com tubo de Cu e radiação K α na velocidade de 'scaner' de 0,02 ° 2 θ .

Os picos com espaçamento próximo a 0,72 e 0,36 μ m representam o mineral caulinita. Observa-se que solo Cerrado possui caulinita mais cristalina em relação ao Vacaria em função da maior intensidade (com menor largura a meia altura) nos picos da caulinita. Os picos próximos a espaçamentos de 1,4 μ m mostram a presença de minerais do tipo 2:1. A não redução nos espaçamentos com os tratamentos de potássio e térmico evidenciam a presença de minerais, possivelmente vermiculita ou esmectita, com hidróxi de alumínio entre camadas (VHE e EHE). Estes picos foram de maior intensidade para o solo Vacaria comparado ao Cerrado. Já os picos nos espaçamentos de 0,48 e 0,43 indicam a presença do hidróxido de alumínio giggsita, sendo estes mais evidentes no solo Cerrado. Pode-se assumir que o solo Cerrado apresenta maior grau de intemperismo com alta participação de caulinita e óxidos como o hidróxido de alumínio comparado ao Vacaria que preserva minerais do tipo 2:1 com hidróxi entre camadas.

APÊNDICE H - SEQUÊNCIA DA MONTAGEM DAS COLUNAS DE DIFUSÃO COM O PREENCHIMENTO DA PRIMEIRA PARTE (a), DEPOSIÇÃO DOS GRÂNULOS DE KCl (b), INSERÇÃO DO OUTRO LADO DA COLUNA (c), E POSIÇÃO FINAL DA COLUNA MONTADA (d).



APÊNDICE I - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DO SOLO CERRADO DO CAPÍTULO II.

	Solo					
	K	CE	pH CaCl ₂	Ca	Mg	Al
Dose de K ₂ O	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***
Distância	0,000***	0,000***	0,163 ^{ns}	0,000***	0,000***	0,000***
Dose x Distância	0,000***	0,000***	0,407 ^{ns}	0,020*	0,001***	0,000***
CV %	29,44	20,17	1,12	8,04	11,14	7,60

	Fase líquida							
	K	CE	pH	Ca	Mg	Cl	Al	Al ativ.
Dose de K ₂ O	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***
Distância	0,000***	0,000***	0,073 ^{ns}	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***
Dose x Distância	0,000***	0,000***	0,403 ^{ns}	0,001***	0,002***	0,000***	0,000***	0,000***
CV %	39,04	23,63	6,48	61,61	58,33	35,70	92,08	146,56

^{ns}Não significativo; * Significativo a $P \leq 0,05$; ** Significativo a $P \leq 0,01$; *** Significativo a $P \leq 0,001$.

APÊNDICE J - COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E VALORES DE P PARA SIGNIFICÂNCIAS DOS EFEITOS SIMPLES E INTERAÇÕES DAS FONTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANOVA PARA AS VARIÁVEIS DO SOLO VACARIA DO CAPÍTULO II.

	Solo					
	K	CE	pH CaCl ₂	Ca	Mg	Al
Dose de K ₂ O	0,0000***	0,0000***	0,0000***	0,0112*	0,0000***	0,0000***
Distância	0,0000***	0,0000***	0,0030**	0,000***	0,0000***	0,0000***
Dose x Distância	0,0000***	0,0000***	0,0086*	0,3149 ^{ns}	0,2225 ^{ns}	0,0089**
CV %	25,07	16,64	1,50	20,33	15,54	5,20

	Fase líquida							
	K	CE	pH	Ca	Mg	Cl	Al	Al ativ.
Dose de K ₂ O	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***
Distância	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***
Dose x Distância	0,000***	0,000***	0,012 ^{ns}	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***	0,000***
CV %	72,74	17,73	4,64	17,69	17,97	31,10	29,44	67,71

^{ns}Não significativo; * Significativo a P≤0,05; ** Significativo a P≤0,01; *** Significativo a P≤0,001.