



FRANCISCO HÉLCIO CANUTO AMARAL

**CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE CÁLCIO,
MAGNÉSIO E POTÁSSIO E SUA RELAÇÃO
COM A PRODUTIVIDADE DE EUCALIPTO EM
SOLOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL**

LAVRAS – MG

2013

FRANCISCO HÉLCIO CANUTO AMARAL

**CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E POTÁSSIO E
SUA RELAÇÃO COM A PRODUTIVIDADE DE EUCALIPTO EM
SOLOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto

Coorientador

Dr. Nilton Curi

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Amaral, Francisco Hélcio Canuto.

Cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio e sua relação com a produtividade de eucalipto em solos do Estado do Rio Grande do Sul / Francisco Hélcio Canuto Amaral. – Lavras: UFLA, 2013.

63 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Antonio Eduardo Furtini Neto.

Bibliografia.

1. Velocidade de liberação de nutrientes. 2. Incremento médio anual de eucalipto. 3. Ácido cítrico. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.43

FRANCISCO HÉLCIO CANUTO AMARAL

**CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E POTÁSSIO E
SUA RELAÇÃO COM A PRODUTIVIDADE DE EUCALIPTO EM
SOLOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de abril de 2013.

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto UFLA

Dr. Nilton Curi UFLA

Dr. Francisco Dias Nogueira EPAMIG

LAVRAS – MG

2013

A minha família, pelo apoio e por me ensinar que os objetivos são alcançados com esforços e dedicação.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser a luz que me guia e conduz pelo caminho certo e à minha família, pela compreensão e apoio.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro.

Ao professor Antonio Eduardo Furtini Neto, pela orientação, ensinamentos e bons conselhos.

Ao professor Nilton Curi, pela coorientação e parceria na realização deste trabalho.

Ao pesquisador da EPAMIG, Francisco Dias Nogueira, pela participação como membro externo da banca avaliadora.

À CMPC Celulose Riograndense, na pessoa do gerente Elias Frank de Araújo, pela parceria e disponibilização dos solos para a realização do estudo.

Aos estudantes Larissa Maia e Cassiano Viana, pelo apoio na condução das análises em laboratório.

Aos professores Júlio César Azevedo Nóbrega e Rafaela Simão Abrahão Nóbrega, pelo apoio, amizade e ensinamentos repassados em fases anteriores e atuais.

Aos professores, técnicos, secretário (a)s, auxiliares e colegas de aula do Departamento de Ciência do Solo, particularmente ao Roberto e a Cristina, pela contribuição na realização das análises.

A Universidade Federal do Piauí, pela formação básica e por fazer parte de um trajeto essencial para chegar à pós-graduação.

Aos amigos de república: Breno, Julian e Vladimir.

*“Um gênio é uma pessoa de talento
que faz toda a lição de casa”*

Thomas Edison

RESUMO

A investigação da cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio auxilia na compreensão da dinâmica dos nutrientes e fornece subsídios que permitem adequação no manejo da fertilidade dos solos cultivados com eucalipto. O estudo foi realizado com o objetivo de investigar a cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio, a partir de soluções de ácido cítrico, em solos do estado do Rio Grande do Sul cultivados com eucalipto e sua relação com o incremento médio anual (IMA) de plantas de eucalipto aos sete anos de idade. A cinética de liberação foi realizada a partir de extrações sequenciais dos nutrientes em ácido cítrico, até um período de 4.530 horas. As diferentes velocidades de liberação de cálcio, magnésio e potássio entre classes e profundidades dos solos indicam a necessidade de ajustes e padronização da metodologia empregada em estudo de cinética de liberação destes nutrientes. Solos que apresentam maior velocidade de liberação dos nutrientes, como os Argissolos, o Chernossolo Argilúvico Órtico e o Neossolo Regolítico distrófico têm maior potencial de suprimento de cálcio, magnésio e potássio para o eucalipto, exigindo apenas adubações complementares na fase inicial do crescimento da cultura. A influência da velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio sobre o IMA do eucalipto, aos sete anos de idade, indica que a velocidade de liberação destes elementos representa um atributo importante a ser considerado no planejamento de plantios florestais e pode informar mais adequadamente o grau de fertilidade dos solos do que as análises que determinam apenas frações trocáveis destes nutrientes.

Palavras-chave: Velocidade de liberação de nutrientes. Incremento médio anual de eucalipto. Ácido cítrico.

ABSTRACT

The investigation of the kinetics of release of calcium, magnesium and potassium helps in understanding the dynamics of nutrients and provides subsidies that enable adequation in fertility management of soils cultivated with eucalyptus. The study aimed to investigate the kinetics of release of calcium, magnesium and potassium from solutions of citric acid in soils of the state of Rio Grande do Sul cultivated with eucalyptus and its relation to the mean annual increment (IMA) of eucalypt at seven years of age. The release kinetics was carried out from sequential extractions with citric acid until a period of 4,530 hours. The different rates of release of calcium, magnesium and potassium between soil classes and depths, indicate the need for adjustments and standardization of the methodology employed in the study of kinetics of release of these nutrients. Soils with higher release rate of nutrients as Argisols, orthic Argiluvic Chernosol and Regolithic Neosol dystrophic have greater potential of supplying calcium, magnesium and potassium for Eucalyptus, requiring only additional fertilization in early crop growth. The influence of the rate of release of calcium, magnesium and potassium on the eucalyptus IMA at seven years of age, indicates that the rate of release of these elements is an important attribute to be considered in the planning of forest plantations and can report more accurately the fertility degree of the soils than the analyzes that determine only exchangeable fractions of these nutrients.

Keywords: Release velocity of nutrients. Average annual increment of Eucalyptus. Citric acid

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1 Importância do setor florestal brasileiro	13
2.2 Importância do cálcio, magnésio e potássio para as plantas	15
2.3 Mineralogia e formas de cálcio, magnésio e potássio em solos.....	16
2.4 Importância da quantificação das reservas de nutrientes em solos....	20
2.5 Cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio nos solos.....	22
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5 CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS	47
ANEXOS	53

1 INTRODUÇÃO

As plantações de eucalipto no Brasil ocupam mais de 4,8 milhões de hectares, distribuídos nos estados das cinco regiões, sendo a produtividade média superior a $40 \text{ m}^3\text{ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ e a produção estimada em mais de 196 milhões m^3 de madeira por ano. Para a produção deste volume de madeira, dentre outros recursos, a cultura do eucalipto exige quantidades relativamente elevadas de cálcio, magnésio e potássio, principalmente na fase inicial do seu crescimento, quando as demandas nutricionais são maiores. Tais nutrientes são supridos às plantas, normalmente, via adição de fertilizantes minerais ou a partir das reservas minerais que ocorrem naturalmente em alguns solos menos intemperizados.

O cálcio, o magnésio e o potássio presentes nas reservas minerais dos solos apresentam elevada importância para a nutrição da cultura do eucalipto. A disponibilização destes nutrientes, das formas estruturais para solução do solo, ocorre a partir da alteração da estrutura dos minerais pelos processos de intemperismo. A intensidade de atuação desses processos é fortemente influenciada pelos fatores ambientais, pela composição química e mineralógica dos solos, pelas perdas dos nutrientes por lixiviação e pela capacidade das plantas em reduzir a concentração dos elementos na solução do solo. O conhecimento detalhado sobre reservas minerais e fatores que influenciam a liberação dos nutrientes para a solução do solo pode auxiliar programas de recomendação de adubações para cultura do eucalipto, contribuindo para a obtenção de produções mais econômicas e sustentáveis, em longo prazo.

Além da quantidade, a qualidade mineralógica da reserva também é determinante da capacidade dos solos de suprirem nutrientes às plantas. A presença de feldspatos, micas, vermiculitas e esmectitas caracteriza solos com grande potencial para o suprimento de cálcio, magnésio e potássio aos vegetais.

Reservas significativas desses minerais são frequentes em solos de ambientes temperados. No Brasil, elas são encontradas em alguns solos da região sul (BORTOLUZZI et al., 2005; CASTRO et al., 2010; FRAGA et al., 2009), nos quais já foram realizados estudos sobre velocidade de liberação de nutrientes (CASTILHOS; MEURER, 2001; MEURER; ROSSO, 1997). Pesquisas relacionando cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio com a produtividade do eucalipto são escassas, em solos dessa região.

A investigação da cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio em extrações sucessivas com ácidos orgânicos (CASTILHOS; MEURER, 2001; SILVA et al., 2008; SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992) simula, com maior precisão, o efeito promovido pela plantas sobre a solubilização e a liberação de formas estruturais destes nutrientes. A quantificação da velocidade de liberação de nutrientes em solos é importante para o manejo da fertilidade dos solos, pois fornece subsídios que auxiliam a interpretação e a recomendação de corretivos e fertilizantes. A descrição da cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio em solos pode ser feita a partir de modelagem matemática, sendo as equações de ordem zero, primeira ordem, de Elovich e parabólica de difusão as mais comumente utilizadas nesses estudos.

O estudo foi realizado com o objetivo de investigar a cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio, a partir de soluções de ácido cítrico, em solos do estado do Rio Grande do Sul cultivados com eucalipto e sua relação com o incremento médio anual (IMA) de plantas de eucalipto aos sete anos de idade.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Importância do setor florestal brasileiro

O setor florestal tem grande importância econômica, social e ambiental para a sociedade brasileira. Em 2011, a atividade representou mais de 53,9 bilhões de reais para a economia do país, mantém cerca de 4,7 milhões de postos de empregos e contribui para a preservação de florestas nativas e a manutenção da qualidade do solo, da água e do ar. Atualmente, as plantações florestais visam ao fornecimento de matéria-prima para diversos setores da indústria. A atividade tem crescido em ritmo acelerado, atingindo mais de 6,5 milhões de hectares plantados em 2011, dos quais mais de 74% são ocupados somente com a cultura do eucalipto (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF, 2012).

Com mais de 4,7 milhões de hectares plantados, o Brasil está entre os maiores produtores mundiais de eucalipto, a produtividade média supera os 40 m³/ha/ano e o ciclo de colheita é um dos menores. Isto se deve, principalmente, às condições climáticas favoráveis e à disponibilidade de áreas, associadas ao emprego de tecnologias e manejo adequados na condução dos plantios florestais (ABRAF, 2012). Ainda segundo a ABRAF (2012), os plantios da cultura estão distribuídos em estados de todas as regiões brasileiras, com destaque para as regiões sudeste (54,2%) e sul (11,8%), as quais ocupam, respectivamente, a primeira e a terceira posição em áreas plantadas com eucalipto no Brasil. Na região sul, o estado do Rio Grande do Sul ocupa a maior área plantada e responde por cerca de 6% da área cultivada com eucalipto no Brasil.

Com base na área plantada e na produtividade, estima-se que a produção anual de madeira supere os 196 milhões m³, o que demanda, dentre outros recursos, elevadas quantidades de nutrientes, sobretudo de cálcio, magnésio e

potássio (SCHUMACHER; CALDEIRA, 2001). As exigências nutricionais do eucalipto variam entre as espécies de eucalipto e diferem entre os estágios de desenvolvimento e para cada produtividade esperada (TURNER; LAMBERT, 2008). Para a obtenção de um desenvolvimento satisfatório, o eucalipto requer, em ordem crescente: magnésio < potássio < cálcio (SANTANA et al., 2008), sendo as maiores exigências registradas na fase inicial do crescimento, em consequência da maior demanda das plantas para a formação da copa (SCHUMACHER; CALDEIRA, 2001).

O conhecimento sobre as demandas nutricionais do eucalipto, em suas diferentes fases de desenvolvimento, e o entendimento sobre velocidade de liberação de nutrientes pelas reservas dos solos são importantes para o manejo das adubações de áreas destinadas ao plantio da cultura. Com base nesses aspectos, torna-se possível aumentar a eficiência das adubações minerais, a produtividade da cultura e a redução de desperdícios de nutrientes, dispensando aplicações de fertilizantes em fases em que as plantas apresentam baixas exigências nutricionais. Adequações no manejo nutricional de culturas de ciclo longo podem representar reduções significativas no uso de fertilizantes minerais, sobretudo de potássio, do qual a agricultura brasileira apresenta elevada dependência, sendo mais de 90% das fontes desse nutriente importadas.

As reservas brasileiras de potássio são bastante limitadas, têm baixa qualidade e as poucas jazidas existentes se encontram distantes das regiões de maior expressão agrícola. Dessa forma, o manejo racional do nutriente, em solos cultivados com eucalipto ou outras espécies, contribui para a redução dos desperdícios de fertilizantes e torna a atividade florestal sustentável em longo prazo e mais lucrativa.

2.2 Importância do cálcio, magnésio e potássio para as plantas

As concentrações de cálcio nos tecidos vegetais, considerados adequados para um desenvolvimento vegetal satisfatório, variam de 1 a 80 g kg⁻¹ na matéria seca (DECHEN; NACHTIGALL, 2007). O cálcio é essencial ao crescimento e ao funcionamento meristemático das plantas, exerce funções estruturais e atua na manutenção da integridade de membranas citoplasmáticas (MARSCHNER, 2012). Plantas deficientes em cálcio apresentam menor crescimento de raízes, senescência precoce de folhas (DECHEN; NACHTIGALL, 2007) e morte de meristemas (SILVEIRA et al., 2002). A presença do nutriente em quantidades adequadas estimula o crescimento vegetal e maximiza a produção de biomassa (POZZA et al., 2009; ROCHA et al., 2008; SILVA; MORAES; SOUZA, 2011).

Nos tecidos vegetais, os teores de magnésio variam de 1 a 10 g kg⁻¹ de matéria seca (DECHEN; NACHTIGALL, 2007). Dentre as funções deste nutriente, a mais conhecida é a de compor a molécula da clorofila e ainda está envolvido na ativação de enzimas, na síntese de proteínas, além de estimular a absorção, o transporte e a distribuição de outros nutrientes nas plantas (MARSCHNER, 2012). Teores adequados do nutriente elevam a taxa fotossintética, a síntese de proteínas, a absorção e a distribuição de outros nutrientes e, conseqüentemente, o aumento do crescimento vegetal. Por outro lado, baixas concentrações do elemento afetam negativamente processos que requerem e fornecem energia para as plantas.

As concentrações de potássio consideradas adequadas ao desenvolvimento vegetal variam de 6 a 50 g kg⁻¹ de matéria seca (DECHEN; NACHTIGALL, 2007). As necessidades nutricionais das plantas em potássio estão relacionadas à ativação de mais de 60 enzimas, à síntese de proteínas, à abertura e ao fechamento de estômatos, à osmorregulação, aos transportes

floemáticos, à absorção e ao balanço catiônico (MARSCHNER, 2012). A disponibilidade do nutriente para as plantas favorece o aumento da taxa fotossintética e eleva o controle sobre as perdas de água, conferindo maior resistência das plantas ao ataque de doenças, maximizando o crescimento vegetal (DECHEN; NACHTIGALL, 2007). Plantas deficientes em potássio reduzem a síntese proteica e a atividade enzimática, acumulam compostos nitrogenados e apresentam lesões cloróticas e necróticas nas folhas.

As proporções dos teores de cálcio, magnésio e potássio, exigidos para a nutrição equilibrada das plantas, variam entre as espécies. Segundo Malavolta (1987), as concentrações foliares destes nutrientes, adequadas ao desenvolvimento satisfatório do eucalipto, variam de 8 a 12 g kg⁻¹, de 4 a 5 g kg⁻¹ e de 10 a 12 g kg⁻¹ da matéria seca, para cálcio, magnésio e potássio, respectivamente. Em diversos estudos foi demonstrado que a elevação da disponibilidade desses elementos na solução do solo ou no substrato de cultivo promove aumento na produção de biomassa e no crescimento do eucalipto (ÁVILA et al., 2011; BELLOTE; FERREIRA, 1993; SILVA; COELHO, 2010), sendo o cálcio e o potássio os nutrientes mais limitantes ao crescimento da cultura (SANTANA; BARROS; NEVES, 2002).

2.3 Mineralogia e formas de cálcio, magnésio e potássio em solos

A composição química da mineralogia primária e secundária dos solos é bastante variada em função do material de origem, da textura e do clima. Os minerais primários são herdados do material de origem e, na maioria dos solos brasileiros, são encontrados nas frações areia e silte. Já os minerais secundários resultam da alteração estrutural dos minerais primários e representam os principais constituintes da fração argila dos solos (CASTRO et al., 2010). A presença de minerais primários pode ser um indicativo da ocorrência de reservas

de nutrientes em solos (REATTO et al.,1998), a qual pode disponibilizar nutrientes para as plantas em longo, médio e curto prazo (COSTA, 1979). Já os minerais secundários, por predominarem na fração argila, exercem maior importância na retenção de cátions e ânions em solos (RESENDE et al., 2007).

Os minerais primários e os secundários podem ser encontrados nas diferentes frações do solo, sendo anfíbios, biotitas, cloritas, esmectitas, feldspatos, micas, piroxênios e vermiculitas os mais comumente relacionados com liberação de cálcio, magnésio e potássio nos solos, como produtos do seu intemperismo (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). A reposição natural de potássio para a solução do solo depende, principalmente, de alterações dos feldspatos e micas (KÄMPF; CURI, 2003). A maior contribuição do suprimento de cálcio e magnésio para a solução do solo resulta do intemperismo de feldspatos, micas e vermiculitas, dentre outros minerais (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Em ambientes subtropicais, estes minerais são frequentemente encontrados, principalmente em solos do estado do Rio Grande do Sul (BORTOLUZZI et al., 2005; CASTRO et al., 2010; FRAGA et al., 2009; MELO; MEURER; PINTO, 2004).

Os feldspatos ocorrem com maior abundância nas frações areia e silte dos solos (HUANG, 1989) originados de rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares, nas quais o potássio presente na sua estrutura não está prontamente disponível, sendo considerado uma importante reserva do nutriente em longo prazo (CURI; KÄMPF; MARQUES, 2005). As micas são encontradas, predominantemente, na fração argila de solos originados a partir de granitos, argilitos, filitos, folhelhos e arenitos (KÄMPF; CURI, 2003). Esses minerais representam as fontes de potássio mais comumente encontradas nos solos (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Vermiculitas e esmectitas são argilominerais do tipo 2:1, resultantes da alteração estrutural de feldspatos, micas e outros minerais (BORTOLUZZI; PERNES; TESSIER, 2007), os quais

têm composição química bastante semelhante à dos minerais que lhes deram origem, sendo consideradas importantes fontes de cálcio, magnésio e potássio para a solução do solo (CURI; KAMPF; MARQUES, 2005).

A alteração estrutural dos minerais e a velocidade com que o cálcio, o magnésio e o potássio são disponibilizados para a solução do solo é determinada por fatores químicos, físicos e biológicos. Temperatura e umidade elevadas, bem como a redução dos teores destes nutrientes na solução do solo, pela absorção radicular ou através das perdas por lixiviação e erosão, favorecem o aumento da velocidade de liberação desses elementos pelas reservas do solo (ERNANI; ALMEIDA; SANTOS, 2007). Na medida em que são reduzidas as concentrações desses nutrientes na solução do solo, as reservas tendem a repor novas concentrações, restabelecendo o equilíbrio entre os compartimentos de reservas e as frações prontamente disponíveis para as plantas (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009).

O cálcio e o magnésio estão presentes nos solos nas formas estruturais, trocáveis e na solução. Já o potássio, além das formas citadas, também é encontrado na forma não trocável. As diferenças entre cada uma dessas formas estão relacionadas ao modo e a energia com que estes elementos estão ligados na estrutura dos minerais e aos demais componentes sólidos dos solos. Estes compartimentos estabelecem um equilíbrio dinâmico entre as formas de cálcio, magnésio e de potássio nos solos. A velocidade com que as reservas minerais repõem nutrientes para a solução do solo é regulada, dentre outros fatores, pela estabilidade e a velocidade de transformações dos minerais, as quais dependem do pH do meio, da presença de ácidos orgânicos e de íons inorgânicos, da eficiência dos processos de precipitação e da remoção dos nutrientes da solução do solo (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009).

As formas estruturais, não trocáveis e trocáveis de cálcio, magnésio e potássio, constituem as reservas desses elementos nos solos e as formas

prontamente disponíveis para as plantas são representadas pelas frações trocáveis e a solução do solo (MELO; CASTILHOS; PINTO, 2009). A forma estrutural representa o maior compartimento do cálcio, do magnésio e do potássio nos solos, podendo ser liberados para solução a partir da alteração estrutural dos minerais, tendo importância para a nutrição de espécies florestais (ERNANI; ALMEIDA; SANTOS, 2007). No caso do potássio, a forma não trocável representa parte do compartimento estrutural do nutriente e, de maneira geral, sob baixas concentrações de potássio trocáveis ou em solos com teores substanciais de argila do tipo 2:1, essa fração contribui significativamente no fornecimento do elemento para a solução do solo (COX et al., 1999; SILVA et al., 1995).

As formas trocáveis de cálcio, magnésio e potássio representam frações destes nutrientes que se encontram ligados eletrostaticamente às cargas negativas na superfície de colóides orgânicos e minerais e exercem funções relevantes na nutrição das plantas. Estas formas apresentam elevada capacidade de restituir os nutrientes retirados da solução do solo pela absorção radicular ou perdidos por lixiviação (MELO; CASTILHOS; PINTO, 2009). O cálcio, o magnésio e o potássio, presentes neste compartimento, são facilmente trocados por outros cátions da solução do solo e contribuem de forma imediata para a nutrição das plantas. A determinação dos teores trocáveis destes elementos emprega extratores químicos diversos, destacando-se os métodos descritos em Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (2009), que recomenda o emprego de ácidos diluídos (Mehlich) para a extração do potássio e a utilização do cloreto de potássio para determinar os teores trocáveis de cálcio e magnésio.

O cálcio, o magnésio e o potássio encontrados na solução do solo representam pequenas concentrações desses elementos, sendo consideradas formas prontamente disponíveis para as plantas. Os teores de cálcio e magnésio

na solução são bastante variáveis entre as classes de solos, tendendo a ser mais elevados do que as concentrações de potássio (VAHL; SILVEIRA; NACHTIGALL, 1987), sendo os teores de cálcio geralmente mais abundantes do que a concentração do magnésio em solução (TISDALE et al., 1993). Os teores de cálcio e magnésio presentes na solução do solo, normalmente, são determinados juntamente com a fração trocável destes elementos, utilizando cloreto de potássio 1 mol L^{-1} , NH_4OAc neutro 1 mol L^{-1} ou resinas de troca catiônica.

2.4 Importância da quantificação das reservas de nutrientes em solos

As reservas de cálcio, magnésio e potássio nos solos são representadas, basicamente, pelas formas estruturais e não trocáveis desses elementos, os quais são encontrados presentes na composição de minerais primários e secundários. A forma estrutural é considerada o mais abundante compartimento contendo cálcio, magnésio e potássio nos solos, o qual exerce grande importância para a nutrição de espécies de ciclo longo, particularmente das culturas florestais (CASTRO et al., 2010). A ocorrência de concentrações mais elevadas desses elementos em formas estruturais está associada à presença de feldspatos, micas, esmectitas e vermiculitas (BORTOLUZZI et al., 2005; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Apesar de constituir um relevante fator de produtividade das culturas (BORTOLUZZI et al., 2005), a contribuição efetiva de formas estruturais na disponibilização de nutrientes para a solução do solo depende, dentre outros fatores, da litologia, da intensidade e da duração dos processos de intemperismo que atuam na formação dos solos (PÉDRO, 1979).

O conhecimento da composição mineralógica do cálcio, do magnésio e do potássio, nos compartimentos de reservas, é de grande valor em estudos sobre conteúdo e capacidade dos solos em disponibilizá-los para a solução,

principalmente, quando o objetivo final da investigação é o cultivo de plantas (REATTO et al., 1998). A avaliação das reservas minerais dos solos é feita a partir de estudos de caracterização mineralógica, o que permite realizar inferências sobre o potencial dos minerais primários e secundários em fornecer nutrientes para a solução do solo, além de permitir a predição sobre possíveis reações de troca ou de fixação de potássio pelos colóides minerais dos solos (MELO et al., 1995).

Considerando que as maiores exigências do eucalipto em cálcio, magnésio e potássio ocorrem na fase inicial de seu crescimento (SCHUMACHER; CALDEIRA, 2001), pode-se afirmar que a contribuição das reservas minerais torna-se efetivamente importante para as fases posteriores do desenvolvimento da cultura. A maior demanda nutricional da espécie, no estágio inicial do crescimento das plantas, é suprida a partir da adubação de plantio, realizada no momento da implantação das mudas no campo. No entanto, o ciclo da cultura varia de 5 a 7 anos e os nutrientes fornecidos pela adubação de plantio não atendem à nutrição das plantas até o final do seu ciclo. Notadamente, solos com maiores quantidades de minerais também têm elevada capacidade de repor nutrientes em longo prazo, sendo considerados adequados para o cultivo de eucalipto.

A quantificação das reservas, bem como da velocidade com que estas disponibilizam nutrientes para a solução do solo, é de grande importância para o manejo da fertilidade dos solos agrícolas, particularmente daqueles destinados ao cultivo de espécies de ciclo longo e com exigências nutricionais variadas para cada fase do seu desenvolvimento. Esse tipo de análise representa uma ferramenta facilitadora do entendimento das reservas e da dinâmica dos nutrientes nos solos e, além disso, auxilia o manejo da fertilidade de áreas cultivadas, permitindo aumentar a eficiência das adubações minerais. Tradicionalmente, a recomendação de fertilizantes tem sido feita com base nos

teores trocáveis dos nutrientes, o que, em muitas situações, não representa as condições reais de fertilidade dos solos, pois não considera os compartimentos dos nutrientes presentes em reservas minerais. Desse modo, recomendações que consideram apenas as frações dos nutrientes prontamente disponíveis podem induzir a uma sub ou superestimação da necessidade de fertilizantes, podendo reduzir os índices de produtividade das culturas e elevar os custos de produção.

2.5 Cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio nos solos

As formas estruturais constituem as mais importantes reservas de cálcio, magnésio e potássio nos solos, as quais contribuem efetivamente para o suprimento desses nutrientes para solução dos solos, em longo prazo. A velocidade com que as frações estruturais repõem os compartimentos prontamente disponíveis varia entre as classes e as profundidades dos solos, sendo regulada pela mineralogia, pH do meio, tamanho de partículas, presença de ácidos orgânicos e de outros íons e, pelo teor destes nutrientes na solução (CASTILHOS; MEURER, 2001; MELO et al., 2005). A tradução da taxa de liberação dos elementos, em valores numéricos, facilita a compreensão da eficiência de disponibilização de nutrientes pelos solos e pode ser realizada a partir da modelagem matemática.

A cinética de liberação de nutrientes envolve formas estruturais, não trocáveis e frações prontamente disponíveis. A intensidade desse processo é, normalmente, governada pela difusão, onde uma baixa concentração dos nutrientes na solução gera maior gradiente entre a fração prontamente disponível e o compartimento de reserva dos solos, o que favorece a disponibilização dos elementos em taxas mais elevadas (MELO; CASTILHOS; PINTO, 2009). No caso do potássio, a diminuição da sua concentração para valores iguais ou menores que 4 mg kg^{-1} maximiza a liberação do elemento nos solos (MARTIN;

SPARKS, 1985). Ressalta-se também que outros fatores podem dificultar ou favorecer a solubilização dos minerais e, conseqüentemente, a liberação dos nutrientes para a solução. Entre estes fatores destacam-se a estrutura e a susceptibilidade dos minerais ao intemperismo.

O estudo da cinética de liberação de nutrientes em condições experimentais visa à simulação das condições naturais da dessorção dos elementos no solo (MELO et al., 2005). A presença de diferentes sítios de adsorção, tamanho de partículas, espécies minerais e o grau de intemperismo dos minerais interferem na velocidade de liberação dos nutrientes. Em condições temperadas, Simard, Kimpe e Zizka (1992) verificaram maiores contribuições da fração silte na liberação de potássio e magnésio em solos do Canadá, o que se deve à presença de feldspatos, cloritas, micas e vermiculitas. Por outro lado, em ambientes tropicais, a fração argila de Argissolos desenvolvidos de arenito apresentou maior contribuição na liberação de potássio e magnésio (MELO et al., 2005). Certamente, as diferenças na composição mineralógica, associadas ao variado grau de intemperismos entre solos temperados e tropicais, explicam, em parte, as diferenças observadas entre os estudos.

A cinética de liberação de nutrientes, normalmente, é determinada por meio de extrações sucessivas com soluções salinas (DARUNSONTAYA et al., 2010; HOSSEINPUR; MOTAGHIAN; SALEHI, 2012; JALALI, 2006, 2008; SPARKS; JARDINE, 1984), ácidos orgânicos (CASTILHOS; MEURER, 2001; MELO et al., 2005; SILVA et al., 2008; SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992; SONG; HUANG, 1988) e resinas trocadoras (AGBENIN; RAIJ, 1999; HAVLIN; WESTFALL; OLSEN, 1985; MEURER; ROSSO, 1997). Esses métodos apresentam correlações entre os teores dos nutrientes liberados com as quantidades absorvidas pelas plantas (HOSSEINPUR; MOTAGHIAN; SALEHI, 2012; MARTINS; MELO; SERRAT, 2004; MELO et al., 1995).

O emprego de ácidos orgânicos permite simular mais precisamente o efeito da planta sobre a liberação de nutrientes e, portanto, este método deve ser preferido em estudos de cinética liberação de nutrientes em solos (MELO; CASTILHOS; PINTO, 2009). Os ácidos orgânicos estão envolvidos nos processos de intemperismo dos minerais do solo (SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992) e são sintetizados pelas plantas. A capacidade acidificadora e o efeito complexante dos radicais carboxílicos presentes nesses compostos aceleram a intemperização dos minerais e aumentam a taxa de liberação de nutrientes. Dentre estes, o ácido cítrico, em concentrações variando entre 0,001 e 0,1 mol L⁻¹, tem sido utilizado em estudos de cinética de liberação de nutrientes, tanto nas frações do solo quanto na terra fina seca ao ar (CASTILHOS; MEURER, 2001; SILVA et al., 2008; SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992).

A cinética de liberação de nutrientes nos solos pode ser traduzida em valores numéricos, facilmente interpretáveis, a partir da modelagem matemática. A descrição desse processo, normalmente, é feita pelas equações de ordem zero, primeira ordem, Elovich e parabólica de difusão. A escolha do modelo que melhor se ajusta à cinética de liberação dos nutrientes é feita com base na estimação dos valores de coeficientes de determinação (r^2) e erro padrão da estimativa (EP), calculados para cada equação, sendo considerado adequado aquele que apresentar maiores valores de r^2 e menores de EP. Esses modelos são comumente empregados em estudos de cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio em solos, explicando satisfatoriamente o processo (CASTILHOS; MEURER, 2001; DARUNSONTAYA et al., 2010; HOSSEINPUR; MOTAGHIAN; SALEHI, 2012; MELO et al., 2005; SILVA et al., 2008; SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992; SONG; HUANG, 1988; SPARKS; JARDINE, 1984).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo (DCS), da Universidade Federal de Lavras (UFLA), em amostras de solos coletadas nas profundidades de 0 a 20 cm e de 20 a 40 cm, em hortos florestais cultivados com *Eucalyptus* spp., do estado do Rio Grande do Sul. Os solos estudados eram provenientes da empresa CMPC Celulose Riograndense Ltda. Na região, o clima predominante é do tipo Cfa, subtropical úmido, com temperatura média superior a 22 °C, no verão e 3 °C, no inverno (Köppen). A precipitação média anual está em torno de 1.500 mm, com chuvas bem distribuídas durante todo o ano (LEMOS et al., 1973).

Para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas em peneira de malha de 2 mm e, posteriormente, acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados. Em seguida, foram conduzidas aos laboratórios, onde foram submetidas aos procedimentos analíticos. Uma alíquota de cada amostra de solo foi enviada para o laboratório de análises de rotina para a determinação de atributos (Tabela 1). As frações areia, silte e argila de cada solo foram caracterizadas quanto à sua mineralogia (Tabela 2).

Tabela 1 Atributos da TFSA de amostras de solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Prof. (cm)	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	CTC	Al ³⁺	MO	Silte	Argila
			cmol _c kg ⁻¹	mg dm ⁻³	cmol _c kg ⁻¹	Potencial	cmol _c kg ⁻¹	dag kg ⁻¹	g kg ⁻¹	
PVd	0–20	5,30	2,20	0,60	31	9,92	1,4	1,99	260	260
	20–40	4,90	0,50	0,20	17	14,46	3,6	1,18	260	290
PVAd	0–20	6,40	4,60	1,40	42	7,44	0,0	2,36	200	180
	20–40	5,80	1,90	1,20	20	6,77	0,6	1,64	230	200
PAd	0–20	6,30	3,00	0,70	33	5,11	0,0	1,64	230	70
	20–40	5,70	1,70	0,40	20	5,39	0,7	1,18	220	100
CXve	0–20	5,30	0,90	0,40	67	4,38	0,6	1,52	120	120
	20–40	5,30	0,80	0,30	56	5,76	1,2	1,64	150	130

Tabela 1 Conclusão

Solos	Prof. (cm)	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	CTC	Al ³⁺	MO	Silte	Argila
			cmol _c kg ⁻¹	mg dm ⁻³	cmol _c kg ⁻¹	Potencial	dag kg ⁻¹	g kg ⁻¹		
RLd	0-20	5,40	2,80	1,00	125	9,76	0,4	2,36	210	200
	20-40	5,40	3,00	0,50	55	8,16	0,6	1,64	180	220
MTo	0-20	5,40	10,80	5,10	73	23,96	1,0	3,14	270	220
	20-40	5,90	10,60	5,30	22	24,76	2,4	1,64	270	290
RQo	0-20	5,60	0,70	0,40	16	2,63	0,2	0,75	30	30
	20-40	5,70	0,30	0,10	12	1,62	0,3	0,34	30	30

PVd: Argissolo Vermelho distrófico, PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, PAd: Argissolo Amarelo distrófico, CXv: Cambissolo Háptico Ta Eutrófico, RLd: Neossolo Regolítico distrófico, MT: Chernossolo Argilúvico Órtico e RQo: Neossolo Quartzarênico Órtico

Tabela 2 Material de origem e mineralogia das frações areia, silte e argila de solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Mat. de origem	Prof. (cm)	Frações do solo		
			Areia	Silte	Argila
			----- Mineralais -----		
PVd	Granito	0 - 20	Qz,	Qz, Fp, An	Ct, Qz, Hm
		20 - 40	Qz,	Qz, Fp	Ct, Qz, Hm
PVAd	Granito	0 - 20	Qz, Fp, An, Hm	Qz, Fp, An	Ct, Qz, Hm
		20 - 40	Qz, Fp, An, Hm	Qz, Fp, An	Ct, Qz, Hm
PAd	Arenito e siltito	0 - 20	Qz, Fp, Il	Qz, Cb, Fp	Ct, Qz, Hm
		20 - 40	Qz, Fp, Il	Qz, Fp, Cb, Il	Ct, Qz, Hm
CXve	Argilito	0 - 20	Qz, Fp, Mi, An, Hm	Qz, Fp, An, Il	Ct, Qz, Hm, Pi
		20 - 40	Qz, Fp, Mi, An, Hm	Qz, Fp, An, Il	Ct, Qz, Mi
RLd	Argilito	0 - 20	Qz, Fp	Ct, Fp, Qz	Ct, Qz, Mi, Hm
		20 - 40	Qz, Ct, Fp	Ct, Qz, Fp	Ct, Qz, Mi, Pi
MTo	Granito	0 - 20	Qz, Fp, An, Cb	Qz, Fp, An	Ct, Qz, Mi
		20 - 40	Qz, Fp, An, Cb	Qz, Fp, An, Mi	Ct, Qz, Mi
RQo	Sedimentos Arenosos	0 - 20	Qz, Il	Qz	Ct, Qz
		20 - 40	Qz, Il	Qz	Ct, Qz

Fonte: Araújo (2011). An: anatásio, Ct: caulita, Cb: cristobalita, Fp: feldspato, Hm: hematita, Il: ilmenita, Mi: mica, Pi: pirofilita e Qz: quartzo.

Os tratamentos utilizados foram constituídos por três concentrações de ácido cítrico (0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹), sete classes de solos (Tabela 3) e duas profundidades (0 a 20 e 20 a 40 cm), sendo todas as análises realizadas em triplicata. As extrações sequenciais de cálcio, magnésio e potássio foram realizadas a partir da utilização de soluções de ácido cítrico (massa molar:

192,12 g L⁻¹) nas concentrações de 0,001; 0,010 e 0,100 mol L⁻¹. As soluções de ácido cítrico foram preparadas em solução de cloreto de sódio (NaCl), na concentração de 0,015 mol L⁻¹, para manter a força iônica em valores próximos aos encontrados em condições naturais, para a maioria dos solos tropicais. O valor de pH de cada solução extratora foi ajustado para 5,6, a partir de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1,0 mol L⁻¹.

Tabela 3 Identificação das classes e coordenadas geográficas de solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Símbolo	Coordenada geográfica
Argissolo Vermelho distrófico	PVd	30°04'16,71"S ¹ - 51°45'47,72"O ²
Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico	PVAd	30°03'28,53"S - 51°46'10,27"O
Argissolo Amarelo distrófico	PAd	30°03'28,53"S - 51°45'40,00"O
Cambissolo Háptico Ta Eutrófico	CXve	30°32'40,81"S - 54°02'34,67"O
Neossolo Regolítico distrófico	RLd	30°30'59,07"S - 54°02'35,28"O
Chernossolo Argilúvico Órtico	MT _o	30°31'22,41"S - 54°03'46,11"O
Neossolo Quartzarênico Órtico	RQ _o	30°24'00,00"S - 51°08'21,00"O

¹ = Latitude Sul; ² = Longitude Oeste.

Para a extração de cálcio, magnésio e potássio, inicialmente, foram pesados 3 g de TFSA, transferidos para tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL, adicionados 30 mL de ácido cítrico, agitado por uma hora, em agitador mecânico horizontal, a cerca de 150 oscilações por minuto e deixado em repouso de acordo com cada tempo de extração pré-determinado. Após cada tempo de contato, a suspensão foi centrifugada, a 2.800 rotações por minutos, durante 15 minutos e o sobrenadante retirado para a determinação dos teores de cálcio, magnésio e potássio. Os teores de cálcio e magnésio foram aferidos separadamente, por espectrometria de absorção atômica e os teores de potássio foram determinados em fotometria de chama. Para controlar o efeito matricial, os equipamentos foram calibrados com padrões preparados em soluções de ácido cítrico, força iônica controlada, nas mesmas concentrações dos extratores.

Cada amostra de solo remanescente no tubo de centrífuga recebeu uma nova alíquota de 30 mL do extrator, na mesma concentração da extração anterior, repetindo-se esse procedimento até completar 11 extrações. Após cada reposição da solução extratora, os tubos de centrífuga foram agitados, por uma hora, em agitador mecânico horizontal, com cerca de 150 oscilações por minuto. O tempo de contato (agitação mais repouso) de cada extração foi variado (2, 8, 20, 55, 90, 148, 245, 403, 655, 1.096 e 1.808 horas), segundo metodologia empregada por Melo et al. (2005). A partir de 55 horas de contato entre o solo e a solução extratora, após cada 24 horas de repouso, os tubos foram agitados, por uma hora, nas mesmas condições descritas anteriormente.

A quantidade acumulada de cálcio, magnésio e potássio liberados, bem como o tempo de equilíbrio acumulado, foi calculada somando-se, sucessivamente, as horas e as quantidades liberadas de cada nutriente em cada extração. A modelagem da cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio foi feita a partir da utilização de equações matemáticas. Para determinar a equação que melhor descreve a velocidade de liberação dos nutrientes presentes nos solos em função do tempo, foram testadas, por análise de regressão, as equações de ordem zero, de primeira ordem, equação parabólica de difusão e equação de Elovich (SPARKS, 1989), segundo os modelos:

Equação de ordem zero	$(K_{\infty} - K_t) = a - b t$
Equação de primeira ordem	$\text{Ln}(K_{\infty} - K_t) = a - b t$
Equação parabólica de difusão	$(K_t / K_{\infty}) = a + b t^{1/2}$
Equação de Elovich	$K_t = a + b \text{Ln}(t)$

sendo

K_t → quantidade acumulada do nutriente (K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) liberada até o tempo t ;

K_{∞} → máximo do nutriente (K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) liberado;

t → tempo (horas);

a → intercepto no eixo das ordenadas;

b → o coeficiente de velocidade da liberação do nutriente (cálcio, magnésio e potássio).

Para a equação de ordem zero, os resultados da diferença entre K_{∞} e K_t foram plotados em planilhas em função do tempo. A equação de primeira ordem foi calculada a partir do logaritmo da diferença entre K_{∞} e K_t e os resultados plotados em planilhas em função do tempo. Na equação parabólica de difusão, os resultados da divisão entre K_t e K_{∞} foram plotados em planilhas em função da raiz quadrada do tempo. Para a equação de Elovich, os valores de K_t foram plotados em planilhas em função do logaritmo do tempo. Para cada uma das equações (ordem zero, primeira ordem, parabólica de difusão e de Elovich) foram obtidas as equações e os valores dos coeficientes de determinação (r^2). Foi calculado, também, o erro padrão da estimativa (EP), representado pela equação

$$EP = [\sum (K_t - K_t^*)^2 / (n - 2)]^{1/2}$$

sendo

K_t e K_t^* → as quantidades de nutrientes (cálcio, magnésio e potássio) observadas e estimadas, respectivamente, no tempo t ;

n → o número de observações.

Os resultados da velocidade de liberação de nutrientes (cálcio, magnésio e potássio) obtidos, para cada uma das três concentrações de ácido cítrico nos sete solos e nas duas profundidades estudadas, foram comparados por meio de análises de variância e correlacionados com o incremento médio anual (IMA) de plantas de eucalipto aos sete anos de idade. A análise da influência da cinética de liberação desses nutrientes no comportamento do IMA foi estabelecida por meio de correlações de Pearson e, com base nestas, buscou-se a significância das variáveis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise de variância (Tabela anexo 1A) demonstraram que os teores de magnésio e potássio foram significativamente ($p < 0,01$) influenciados pela interação entre os solos, as concentrações de ácido cítrico e as profundidades. Já os teores de cálcio extraídos apresentaram interações significativas apenas entre os solos e as profundidades. As diferenças significativas observadas nas interações entre os tratamentos são consequência da heterogeneidade natural da composição mineralógica apresentada pelos solos, tanto entre as classes quanto nas profundidades. Castro et al. (2010), avaliando as características químicas e mineralógicas destes solos, verificaram que eles são bastante heterogêneos entre as classes e as profundidades.

Os teores totais de cálcio, magnésio e potássio foram amplamente superiores às concentrações trocáveis desses elementos (Tabela 2A), o que pode estar associado à ocorrência de reservas minerais contendo estes nutrientes. Entre os solos estudados, o PVd, o PVAd, o RLd e o MTo apresentaram maiores riquezas das diferentes formas de cálcio, magnésio e potássio, o que pode ser atribuído ao material de origem e à presença de feldspatos e micas na sua composição mineralógica, como relatado em Castro et al. (2010). Verificou-se que os solos que apresentaram maior abundância desses minerais também possuem elevada capacidade de fornecer nutrientes para a solução do solo em longo prazo, contribuindo positivamente para o cultivo de culturas com ciclo mais longo, como o eucalipto.

A liberação acumulada de cálcio, após 4.530 horas de extração, foi bastante distinta entre os solos, as concentrações de ácido cítrico e as profundidades estudadas (Figura 1). A menor liberação ($6,1 \text{ mg kg}^{-1}$) foi verificada quando se utilizou o extrator $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na profundidade de 20 a 40 cm, no RQo, enquanto a maior concentração (103 mg kg^{-3}) foi obtida para o

extrator $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, na camada de 0 a 20 cm do PVA. Os solos que apresentaram teores totais e trocáveis de cálcio mais abundantes (Tabela anexo 2A), de maneira geral, também apresentaram maior liberação acumulada do nutriente, nas duas profundidades estudadas. A presença de minerais, como o feldspato ou, até mesmo, um possível efeito residual de calcário no PVA podem ter proporcionado a maior liberação acumulada do cálcio.

Os menores teores de cálcio verificados quando se utilizou a maior concentração do ácido cítrico podem estar associados ao efeito complexante dos radicais orgânicos presentes no ácido cítrico, os quais, possivelmente, promoveram uma precipitação do elemento nas formas de quelatos ou citrato de cálcio. O ácido cítrico é um composto orgânico tricarbóxico (FREITAS et al., 2009) e a funcionalidade de seus radicais é capaz de complexar o cálcio (PEARSON, 1966), formando moléculas facilmente precipitadas na solução, o que pode ter reduzido os teores do nutriente no extrato analisado.

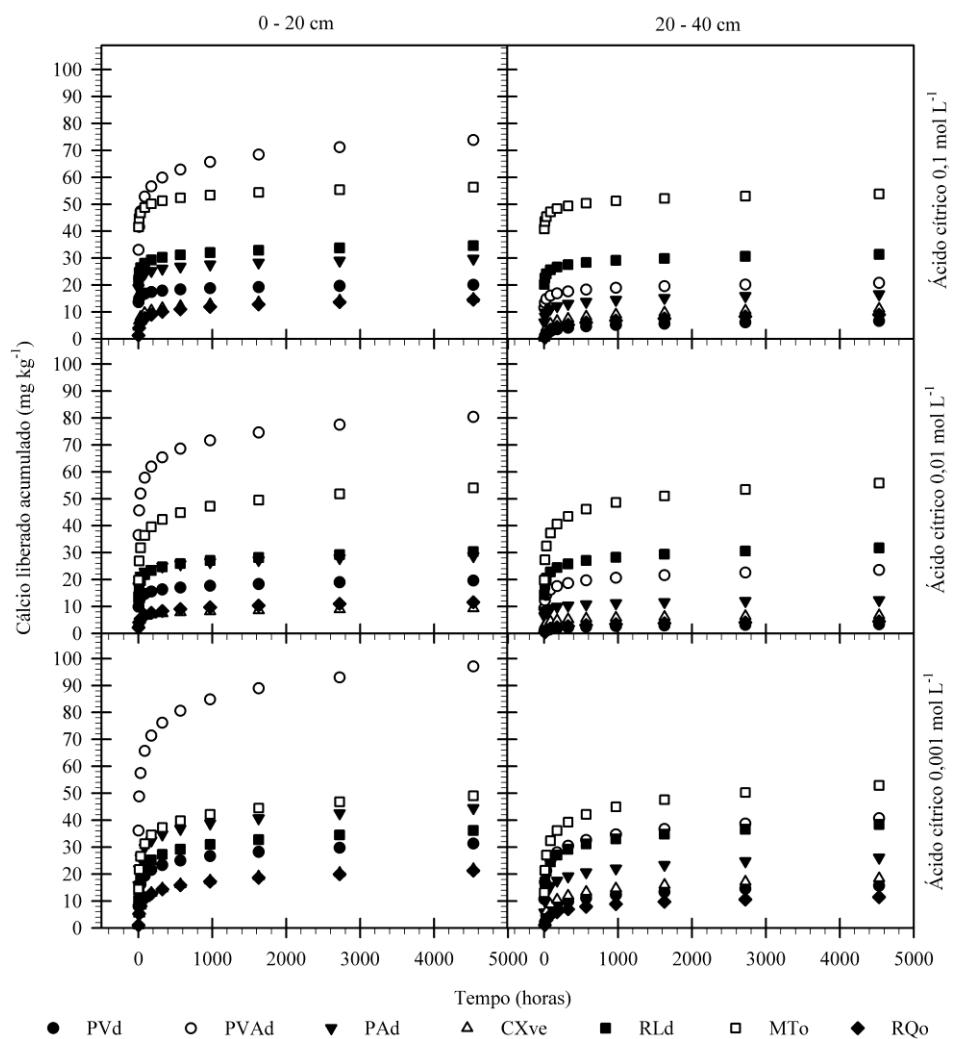


Figura 1 Cálcio acumulado extraído pelo ácido cítrico, em três concentrações, após 4.530 horas de contato com amostras de duas profundidades de solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

O acúmulo de magnésio até 4.530 horas (Figura 2) apresentou grandes variações entre os solos, às concentrações de ácido cítrico e as profundidades avaliadas. O menor valor (1,5 mg kg⁻¹) do elemento foi encontrado na profundidade de 20 a 40 cm do RQo e o valor máximo (80 mg kg⁻¹) foi

observado na profundidade de 0 a 20 cm do PVAd. Os teores mais elevados, obtidos nas extrações acumuladas, foram verificados nos solos que apresentaram maiores proporções do nutriente na fração trocável, como observado no PVAd e no MTo (Tabela 4), o que se deve, principalmente, à presença de micas (Tabela 2) ou à ocorrência de camadas de biotita na composição da caulinita (LEE; JACKSON; BROWN, 1975; MELO et al., 2001).

O valor máximo acumulado de magnésio foi obtido pelo ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, indicando maior eficiência dessa concentração do extrator em deslocar o nutriente retido no complexo de troca e solubilizar minerais, liberando magnésio para a solução. O magnésio presente na estrutura mineral de solos mais intemperizados é facilmente liberado para solução, mesmo quando submetido a extrações sucessivas com soluções diluídas de ácidos orgânicos (MELO; CASTILHOS; PINTO, 2009). O ácido cítrico está envolvido nos processos de intemperismo dos minerais e atua a partir da formação de complexos orgânicos-metal, das trocas de ligantes e das reações de protonação, induzindo a liberação do nutriente para a solução do solo (MELO et al., 2005).

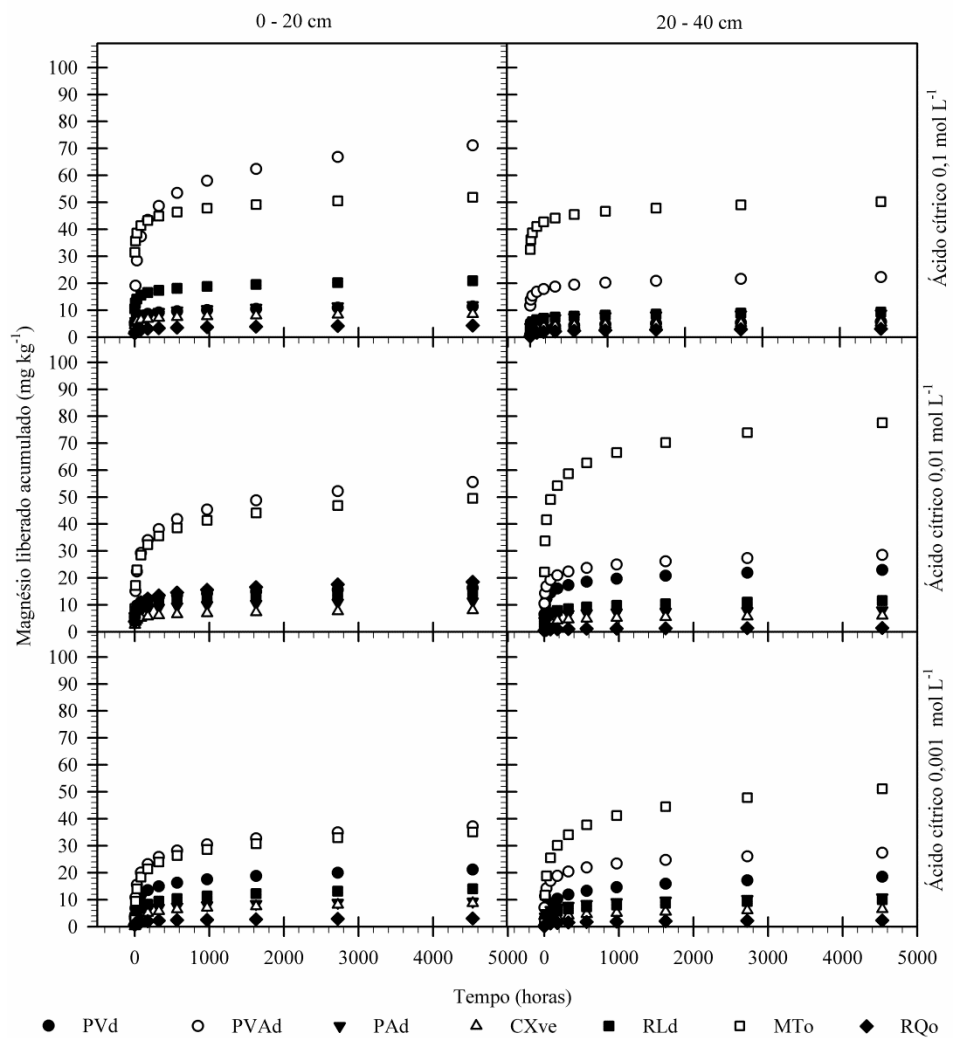


Figura 2 Magnésio acumulado extraído pelo ácido cítrico, em três concentrações, após 4.530 horas de contato com amostras de duas profundidades de sete solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

O potássio acumulado após 4.530 horas (Figura 3), extraído por diferentes concentrações de ácido cítrico, foi superior às suas reservas trocáveis (Tabela 4). As quantidades acumuladas do nutriente variaram de 19, 25 mg kg^{-1} ,

na profundidade de 0 a 20 cm do RQo, a $105,17 \text{ mg kg}^{-1}$, na profundidade de 20 a 40 cm do MTo. O menor acúmulo do elemento verificado na camada superficial do RQo é uma consequência da pobreza mineral dos sedimentos de origem e da baixa capacidade deste solo em reter cátions, o que é justificado pela sua mineralogia essencialmente quartizítica (Tabela 2) e pelo seu baixo teor de matéria orgânica (Tabela 1). O maior acúmulo de potássio na camada superficial do MTo pode ser atribuído ao seu maior grau de fertilidade, o que se deve à maior riqueza mineral e aos teores mais elevados de matéria orgânica observados para este solo.

O ácido cítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou maior eficiência nas extrações, deslocando todo o potássio trocável para a solução nas primeiras extrações. Em todos os solos, o potássio acumulado pelas extrações com ácido cítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi superior aos teores trocáveis do nutriente (Tabela 4), evidenciando a habilidade do extrator em extrair e liberar, para a solução do solo, o potássio presente em formas não trocáveis. Esse resultado foi similar aos reportados por Melo et al. (2005) e Silva et al. (2008), os quais também observaram a liberação de formas não trocáveis de potássio, quando as extrações foram realizadas com ácido cítrico. O ácido cítrico está envolvido nos processos de intemperismo, causando alterações na estruturados minerais, o que promove a liberação de formas não trocáveis e estruturais de potássio (MELO et al., 2005).

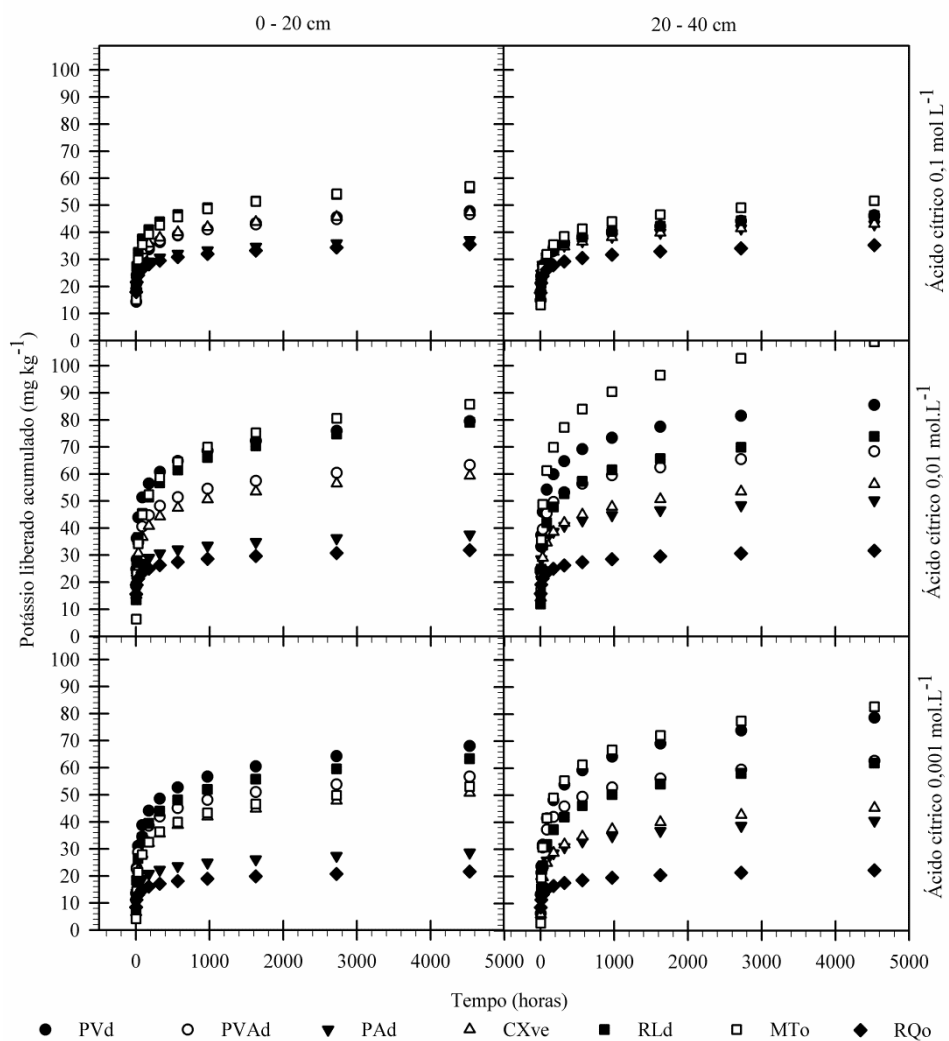


Figura 3 Potássio acumulado extraído pelo ácido cítrico, em três concentrações, após 4.530 horas de contato com amostras de duas profundidades de sete solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

A velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio, nos diferentes extratores, solos e profundidades, foi modelada a partir de equações matemáticas de primeira ordem, Elovich e parabólica de difusão (Tabelas 5A, 6A e 7A). A escolha do modelo que melhor descreveu a cinética de liberação desses

nutrientes foi feita com base nos valores de coeficiente de determinação (r^2) e do erro padrão da estimativa (EP). Neste modelo, quanto maior o valor do r^2 e menor do EP, mais precisa é a descrição da velocidade de liberação dos nutrientes. Diversos autores avaliaram a cinética de liberação de cálcio, magnésio e potássio, a partir de extrações sequenciais com ácido cítrico e outros extratores e verificaram que as equações de primeira ordem e de Elovich apresentaram ajustes mais adequados para a descrição do processo (AGBENIN; RAIJ, 1999; CASTILHOS; MEURER, 2001; MELO et al., 2005; SILVA et al., 2008; SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992; SONG; HUANG, 1988).

As equações matemáticas que melhor explicaram a cinética de liberação do cálcio também explicaram mais adequadamente a velocidade de liberação do magnésio, para as mesmas concentrações dos extratores (Tabela anexo 4A e 8A). De forma geral, a velocidade de liberação de cálcio e de magnésio foi consistentemente explicada pela equação parabólica de difusão, para o ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ (Tabela anexo 8A) e pela equação de Elovich, para o ácido cítrico 0,01 e 0,001 mol L⁻¹ (Tabela 4). Em estudos sobre a investigação da velocidade de liberação de cálcio e magnésio, empregando ácidos orgânicos e resina trocadora de cátions, foi demonstrado que as equações parabólicas de difusão e de Elovich foram mais precisas para descrever a velocidade de migração desses nutrientes para a solução do solo (AGBENIN; RAIJ, 1999; MELO et al., 2005; SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992).

A velocidade de liberação do potássio, em todos os tratamentos, foi descrita de forma mais precisa pela equação de Elovich, como evidenciado pelos coeficientes de determinação mais elevados e menor erro padrão da estimativa apresentados para este modelo (Tabela 4). Silva et al. (2008), ao estudarem extrações sequenciais de potássio com ácidos orgânicos em amostras de uma Terra Bruna Estruturada do estado de Minas Gerais, também verificaram que a equação de Elovich apresentou melhor ajuste na descrição da cinética de

liberação do nutriente. No entanto, Melo et al. (2005), também investigando a velocidade de liberação de potássio por ácido cítrico, em solos do estado de Minas Gerais, observaram que a equação parabólica de difusão foi o modelo que explicou mais adequadamente o fenômeno, indicando que a velocidade de liberação não é controlada apenas pelo extrator, mas por outros fatores.

Normalmente, a escolha da equação que melhor descreve a cinética de liberação de nutrientes é feita com base na comparação entre os coeficientes de determinação e o erro padrão da estimativa das equações (MELO; CASTILHOS; PINTO, 2009). Contudo, vale ressaltar que o mérito das equações na explicação da velocidade de liberação de nutrientes em solos não é fundamentado apenas no melhor ajuste da modelagem matemática, mas também na utilidade e na significância da informação que o modelo representa (SPARKS; JARDINE, 1984). A escolha do modelo mais adequado para explicar a cinética de liberação de nutrientes dos solos deve ser estabelecida também pelas relações entre as quantidades estimadas e as absorvidas pelas plantas (MEURER; ROSSO, 1997).

A velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio foi estimada por diferentes equações, sendo apresentados apenas resultados calculados para o modelo de Elovich (Tabela 4), já que este modelo foi mais preciso na descrição do processo. Os resultados obtidos para o modelo de ordem zero não foram satisfatórios para descrever a velocidade de liberação dos nutrientes e, portanto, não foram apresentados. Já os resultados das velocidades verificados nos modelos de primeira ordem e parabólica de difusão constam nos Anexos (Tabelas 7A e 8A, respectivamente). Apesar de ter sido desenvolvida para descrever a dessorção química dos gases em superfícies sólidas (LOW, 1960), a equação de Elovich na forma linearizada tem sido bastante utilizada para descrever a velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio em minerais de argila e em solos (AGBENIN; RAIJ, 1999; HOSSEINPUR; MOTAGHIAN; SALEHI, 2012; JALALI, 2006; MEURER; ROSSO, 1997; SILVA et al., 2008;

SIMARD; KIMPE; ZIZKA, 1992). A velocidade de liberação do nutriente é representada pelo coeficiente angular (b) da forma linearizada desta equação.

A concentração do ácido cítrico afetou a velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio, tendo as menores concentrações do extrator induzido uma liberação mais acelerada dos nutrientes, principalmente na camada dos solos com maior reserva trocável dos nutrientes (Tabela 4). Esse resultado indica que as concentrações mais baixas do ácido cítrico foram suficientes para solubilizar minerais fontes de cálcio, magnésio e potássio, sendo mais eficientes em deslocar para solução as frações destes nutrientes retidas no complexo de troca dos solos. Os ácidos orgânicos, de modo geral, participam ativamente dos processos pedogenéticos (MARSCHNER, 1995), favorecendo o aumento da concentração dos nutrientes na solução, a partir da solubilização de minerais (DREVER; STILLINGS, 1997).

A velocidade de liberação de cálcio e de magnésio foi mais acelerada na camada superficial da maioria dos solos. As taxas de liberação do cálcio foram maiores na presença do ácido cítrico $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, para a maioria dos solos, e variando de $2,62 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, no RQo a $7,88 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, no PVA (Tabela 4). Já para o magnésio, verificou-se que a velocidade de liberação foi mais elevada na presença do ácido cítrico $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, em mais de 50% dos solos estudados, tendo a menor velocidade ($1,30 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) sido verificada no PVd e a maior ($6,60 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), no PVA. Esses resultados refletem a ocorrência de reservas mais abundantes e a presença de concentrações prontamente disponíveis mais abundantes nessa camada dos solos (Tabela anexo 3A). Os teores mais elevados de matéria orgânica na mesma profundidade de todos os solos (Tabela 1) pode ter favorecido a liberação mais rápida do cálcio e do magnésio, já que a matéria orgânica do solo constitui reserva lábil de nutrientes e disponibiliza facilmente as formas de cálcio, magnésio e potássio retidos em suas cargas.

A velocidade de liberação do potássio foi mais acelerada na camada de 20 a 40 cm, na qual as taxas máximas de liberação foram obtidas pela utilização do ácido cítrico 0,010 mol L⁻¹, as quais variaram de 2,05 mg kg⁻¹h⁻¹, no RQo a 11,97 mg kg⁻¹ h⁻¹, no MTo (Tabela 4). A menor velocidade de liberação verificada para a profundidade de 0 a 20 cm é uma consequência da menor reserva total do nutriente, também verificada para a mesma camada (Tabela 3A), associada à baixa capacidade do potássio de permanecer nas camadas superficiais, devido à sua maior facilidade de ser deslocado do complexo de troca por outros cátions (MELO; CASTILHOS; PINTO, 2009). Silva et al. (2008) também obtiveram maior velocidade de liberação do potássio com a utilização de ácido cítrico em concentrações similares, para solos do estado de Minas Gerais.

Tabela 4 Coeficientes de velocidade (b) da equação de Elovich para liberação de cálcio, magnésio e potássio, extraídos por diferentes concentrações de ácido cítrico, em solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Profundidades (cm)	Ácido cítrico (mol L ⁻¹)		
		0,100	0,010	0,001
		Cálcio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	0,82	1,25	3,00
	20-40	0,93	0,45	2,21
PVAd	0-20	5,27	5,68	7,88
	20-40	1,18	1,84	3,88
PAd	0-20	1,40	1,45	3,69
	20-40	1,35	0,77	2,64
CXve	0-20	1,34	0,72	2,70
	20-40	1,39	0,56	2,45
RLd	0-20	1,62	2,14	3,35
	20-40	1,44	2,24	3,48
MTo	0-20	1,90	4,44	4,48
	20-40	1,68	4,65	5,15
RQo	0-20	1,72	1,21	2,62
	20-40	1,40	0,67	1,69

Tabela 4 Conclusão

Solos	Profundidades (cm)	Ácido cítrico (mol L ⁻¹)		
		0,100	0,010	0,001
		Magnésio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	0,86	1,30	2,34
	20-40	0,61	2,13	2,49
PVAd	0-20	8,50	6,60	4,31
	20-40	1,37	2,33	2,63
PAd	0-20	0,97	0,90	0,86
	20-40	0,64	0,51	1,17
CXve	0-20	0,54	0,69	1,11
	20-40	0,45	0,52	0,91
RLd	0-20	1,33	1,29	1,73
	20-40	0,70	1,13	1,30
MTo	0-20	2,64	5,29	4,20
	20-40	2,29	7,16	6,45
RQo	0-20	0,36	1,90	0,30
	20-40	0,36	0,12	0,28
		Potássio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	4,33	7,08	7,36
	20-40	4,06	7,87	9,36
PVAd	0-20	3,68	5,71	5,58
	20-40	3,61	5,75	6,38
PAd	0-20	2,44	2,63	2,42
	20-40	2,97	3,57	3,68
CXve	0-20	3,58	5,70	5,70
	20-40	3,17	5,42	5,10
RLd	0-20	4,74	8,49	7,34
	20-40	3,81	8,02	7,57
MTo	0-20	5,42	10,28	6,32
	20-40	4,98	11,97	10,34
RQo	0-20	2,27	2,09	1,70
	20-40	2,27	2,05	1,78

O IMA se correlacionou positivamente com a velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio (Tabela 5), estimados pelo modelo de Elovich, para as duas profundidades estudadas. Para o cálcio, a correlação foi significativa ($P < 0,05$) apenas para a velocidade de liberação obtida pelo ácido cítrico menos concentrado (0,001 mol L⁻¹), na profundidade de 20 a 40 cm; para o magnésio,

exceto nas velocidades de liberação obtidas pelo ácido cítrico 0,1 e 0,01 mol L⁻¹ da camada de 0 a 20 cm, todos os coeficientes foram significativos (P<0,05). O potássio apresentou correlações significativas (P<0,05) com todas as velocidades de liberação, nas duas profundidades estudadas. Esses resultados demonstram que há um elevado grau de influência da velocidade de liberação de nutrientes sobre o IMA de plantas de eucalipto, aos sete anos de idade.

Tabela 5 Coeficientes de correlação entre o incremento médio anual (IMA) e velocidade de liberação de cálcio (pela equação de Elovich), extraído por diferentes concentrações de ácido cítrico, em solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

¹ IMA / Profundidade	0-20 cm			20-40 cm		
	Acido cítrico (mol L ⁻¹)			Acido cítrico (mol L ⁻¹)		
	0,100	0,010	0,001	0,100	0,010	0,001
	Cálcio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)					
IMA 0-20	0,02 ^{ns}	–	–	–	–	–
IMA 0-20	–	0,45 ^{ns}	–	–	–	–
IMA 0-20	–	–	0,26 ^{ns}	–	–	–
IMA 20-40	–	–	–	0,19 ^{ns}	–	–
IMA 20-40	–	–	–	–	0,69 ^{ns}	–
IMA 20-40	–	–	–	–	–	0,79*
	Magnésio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)					
IMA 0-20	0,64 ^{ns}	–	–	–	–	–
IMA 0-20	–	0,29 ^{ns}	–	–	–	–
IMA 0-20	–	–	0,75*	–	–	–
IMA 20-40	–	–	–	0,75*	–	–
IMA 20-40	–	–	–	–	0,86**	–
IMA 20-40	–	–	–	–	–	0,82*
	Potássio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)					
IMA 0-20	0,92**	–	–	–	–	–
IMA 0-20	–	0,92**	–	–	–	–
IMA 0-20	–	–	0,82*	–	–	–
IMA 20-40	–	–	–	0,94**	–	–
IMA 20-40	–	–	–	–	0,93**	–
IMA 20-40	–	–	–	–	–	0,91**

¹IMA = incremento médio anual de plantas de eucalipto; ns = não significativo; ** e * = significativo, a 1% e a 5% de probabilidade, respectivamente.

Os valores de coeficientes de correlação superiores a 0,70 indicam a existência de forte correlação entre a velocidade de liberação dos nutrientes e o IMA de eucalipto, aos sete anos de idade. A baixa influência da velocidade de liberação de cálcio sobre o IMA de eucalipto pode estar associada à menor ocorrência de minerais fontes do nutriente, nas duas profundidades dos solos estudadas (Tabela 2). O cálcio encontrado nos solos pode ser originado de minerais primários, como dolomita, calcita, apatita, feldspatos cálcicos e anfibólios, os quais são mais comumente encontrados nas camadas mais profundas. Ao contrário do magnésio e do potássio, as maiores proporções de cálcio se encontram retidas nas cargas negativas das argilas silicatadas e da matéria orgânica, ou na solução dos solos (CASTRO et al., 2010). Estas formas de cálcio são facilmente absorvidas pelas plantas ou perdidas por lixiviação, o que pode explicar a insignificância das correlações entre o IMA de eucalipto e a velocidade de liberação do cálcio, observada na camada superficial dos solos.

O IMA representa o crescimento médio anual de espécies florestais, em volume de madeira, por determinado período de tempo. Este índice é estimado com base no diâmetro à altura do peito (DAP) e na altura das árvores, sendo variável em função da classe de solo e do nível tecnológico empregado no manejo florestal. Estudando a química e a mineralogia de solos do Rio Grande do Sul cultivados com eucaliptos, Castro et al. (2010) verificaram a existência de uma relação entre a reserva de nutrientes e o IMA de eucalipto aos sete anos de idade, sendo os maiores valores de IMA observados nos Argissolos. Os autores atribuíram o resultado à maior disponibilidade de cálcio, magnésio e potássio, bem como à ocorrência de perfis com maiores profundidades, que também foram observadas nestes solos. Outro fator que também pode influenciar o IMA de plantas de eucalipto é a velocidade de liberação dos nutrientes pelas reservas dos solos, a qual não é comumente considerada como fator de produtividade das culturas florestais.

O IMA apresentou correlação significativa ($P < 0,05$) com a velocidade de liberação do magnésio na camada de 0 a 20 cm, apenas quando a extração foi realizada com ácido cítrico $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 5). Já na camada de 20 a 40 cm, verificaram-se correlações positivas significativas do IMA de eucalipto com os teores de magnésio extraídos nas diferentes concentrações de ácido (Tabela 5). Este resultado indica que o IMA de eucalipto aos sete anos de idade é fortemente influenciado pela velocidade de liberação do magnésio presente nas duas profundidades dos solos avaliadas. Além disso, constatou-se também a eficiência do ácido cítrico em estudos que relacionam a cinética de liberação de nutrientes com a produtividade de espécies florestais. A forte correlação entre a velocidade de liberação do nutriente e o IMA e a significância dos coeficientes de correlação pode estar associada à presença de minerais que contêm o elemento na sua estrutura, os quais ocorrem nas duas profundidades estudadas (Tabela 2).

Todas as velocidades de liberação de potássio obtidas nas três concentrações de ácido cítrico e nas duas profundidades estudadas influenciaram a produtividade do eucalipto (Tabela 5). Os elevados valores dos coeficientes de correlação, bem como a sua significância ($P < 0,05$), indicam que o IMA do eucalipto, aos sete anos de idade, também é regulado pela velocidade de liberação de potássio nos solos. Provavelmente, os ajustes satisfatórios verificados em todas as correlações estão associados à baixa amplitude de variação das velocidades de liberação do potássio (Tabela 4). As correlações significativas entre as variáveis nas profundidades avaliadas podem estar associadas à ocorrência de uma maior proporção de minerais fontes de potássio nestas mesmas camadas dos solos (Tabela 2).

Hosseinpour, Motaghian e Salehi (2012), investigando o grau de correlação entre os parâmetros de produção de plantas de *Phaseolus vulgaris* e a cinética de liberação de potássio em solos, verificaram que a absorção de

nutrientes e a produtividade da cultura foram fortemente influenciadas pela velocidade de liberação do potássio, estimada pelo modelo de Elovich. Apesar de auxiliar no manejo da fertilidade dos solos e permitir o aumento da eficiência de utilização de fertilizantes minerais, estudos relacionando velocidade de liberação de nutrientes com a produtividade das plantas ainda são recentes e bastante escassos, principalmente os que tratam de espécies florestais. A elaboração de estratégias que visam ao desenvolvimento de inovações no manejo da fertilidade dos solos e à elevação da eficiência produtiva das culturas requer uma compreensão mais detalhada dos processos envolvidos na dinâmica de nutrientes em solos, como a velocidade de liberação de nutrientes.

A velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio em solos agrícolas representa atributo importante no planejamento de plantios florestais. Em solos que possuem reservas, este parâmetro pode ser mais informativo da capacidade dos solos suprirem nutrientes às plantas do que a análise de solo convencional. A inclusão desse atributo na avaliação da fertilidade dos solos demanda a realização de estudos em escalas mais abrangentes, contemplando um maior número de solos e regiões geográficas. Em solos destinados ao cultivo de espécies de ciclo longo, como o eucalipto, por exemplo, a velocidade de liberação de nutrientes a partir das reservas minerais pode representar economia nos custos de produção e reduzir desperdícios de fertilizantes, principalmente potássicos, já que as reservas deste elemento no Brasil são bastante limitadas.

5 CONCLUSÕES

As diferentes velocidades de liberação de cálcio, magnésio e potássio entre classes e profundidades dos solos em função da concentração da solução extratora, indicam a necessidade de ajustes e padronização da metodologia empregada em estudo de cinética de liberação destes nutrientes.

Solos que apresentam maior velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio, como os Argissolos, o Chernossolo Argilúvico Órtico e o Neossolo Regolítico distrófico, possuem maior potencial para o fornecimento destes nutrientes para o eucalipto, demandando apenas adubações complementares na fase inicial do crescimento da cultura.

A influência da velocidade de liberação de cálcio, magnésio e potássio sobre o IMA do eucalipto, aos sete anos de idade, indica que a velocidade de liberação destes elementos representa um atributo importante a ser considerado no planejamento de plantios florestais, e, pode informar mais adequadamente o grau de fertilidade dos solos do que somente as análises que determinam as frações trocáveis desses nutrientes.

REFERÊNCIAS

AGBENIN, J. O.; RAIJ, B. V. Rate process of calcium, magnesium and potassium desorption from variable charge soils by mixed ion exchange resins. **Geoderma**, Amsterdam, v. 93, n. 1/2, p. 141-157, Nov. 1999.

ARAÚJO, E. F. **Mineralogia, reserva de nutrientes e potencial produtivo de solos cultivados com eucalipto no rio grande do sul**. 2011. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011**. Brasília, 2012. Disponível em:
<<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF12/ABRAF12-BR.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2013.

ÁVILA, F. S. d' et al. Efeito do potássio na fase de rustificação de mudas clonais de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 35, n. 1, p. 13-19, jan. 2011.

BELLOTE, A.F.J.; FERREIRA, C.A. Nutrientes minerais e crescimento de árvores adubadas de *Eucalyptus grandis*, na região do cerrado, no Estado de São Paulo. **Boletim Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 26/27, p. 17-28, 1993.

BORTOLUZZI, E. C. et al. Alterações na mineralogia de um Argissolo do rio grande do sul submetido à fertilização potássica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.29, n. 5, p.327-335, maio/jun. 2005.

BORTOLUZZI, E.C.; PERNES, M.; TESSIER, D. Interestratificado caulinita-esmectita em um Argissolo desenvolvido a partir de rocha sedimentar do Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.31, n. 6, p.1291-1300, nov./dez. 2007.

CASTILHOS, R.M.V.; MEURER, E.J. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n. 1, p.1-10, jan./fev. 2001.

CASTRO, P. P. et al. Química e mineralogia de solos cultivados com Eucalipto (*Eucalyptus* sp.). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.38, n. 88, p.645-657,dez. 2010.

COSTA, J.B. **Caracterização e constituição do solo**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. 527p.

COX, A. E. et al. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenylboron method. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.63, n. 4, p.902-911, 1999.

CURI, N.; KAMPF, N.; MARQUES, J. J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Ed.). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: POTAFOS, 2005. p.71-91.

DARUNSONTAYA, T. et al. The kinetics of potassium release to sodium tetraphenylboron solution from the clay fraction of highly weathered soils. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.50, n. 3, p.376-385, Nov. 2010.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS/UFV, 2007. p.92-132.

DREVER, J. I.; STILLINGS, L. The role of organic acids in mineral weathering. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v.120, n. 1/3, p.67-181, Feb. 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2.ed. Brasília, 2009. 628p.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS/UFV, 2007. p. 551-594.

FRAGA, T. I. et al. Suprimento de potássio e mineralogia de solos de várzea sob cultivos sucessivos de arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.33, n. 3, p.497-506, mar./jun. 2009.

FREITAS, E.V.S. et al. Indução da fitoextração de chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.33, n. 2, p. 467-473, mar./abr. 2009.

HAVLIN, J.L.; WESTFALL, D.G.; OLSEN, S.R. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.49, n. 2, p.371-376, Mar. 1985.

HOSSEINPUR, A.R.; MOTAGHIAN, H. R.; SALEHI, M. H. Potassium release kinetics and its correlation with pinto bean (*Phaseolus vulgaris*) plant indices. **Plant, Soil and Environment**, Beijing, v.58, n. 7, p.328-333, 2012.

HUANG, P.M. Feldspars, olivines, pyroxenes, and amphiboles. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B.(Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America,1989. p.975-1050.

JALALI, M. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, Amsterdam, v.145, n. 3, p. 207-215, 2008.

_____. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, Amsterdam, v.135, p.63-71, Nov. 2006.

KÄMPF, N.; CURTI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURTI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: UFV, 2003. v.3, p.1-54.

KÄMPF, N.; CURTI, N.; MARQUES, J.J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.573-610.

LEE, S. Y.; JACKSON, M. L.; BROWN, J. L. Micaceous occlusions in kaolinite observed by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy. **Clays and Clay Minerals**, New York, v.23, p.125-129, 1975.

LEMOS, R.C. et al. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife: Ministério da Agricultura, 1973. 431p. (Boletim Técnico, 30).

LOW, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, Washington, v.60,p.267-312, 1960.

MALAVOLTA, E. **Manual de calagem e adubação das principais culturas**. São Paulo: Ceres, 1987.496p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2nded. San Diego: Academic, 1995. 889 p.

_____. _____. 3rded. San Diego: Academic, 2012. 651 p.

MARTIN, H.W.; SPARKS, D. L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.16, p.133-162, 1985.

MARTINS, R.; MELO, V. F.; SERRAT, B. M. Reserva mineral de potássio em solos dos Campos Gerais, Estado do Paraná. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v.51, n. 296, p.521-533, 2004.

MELO, G. W.; MEURER, E. J.; PINTO, L. F. S. Fontes de potássio em solos distroféricos caulíníticos originados de basalto no rio grande do sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 4, p. 597-603, jul./ago. 2004.

MELO, V. F.; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. Reserva mineral do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**: parte I, conceitos básicos. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.p.251-332.

MELO, V. F. et al. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 65, n. 4, p. 1324-1333, July 2001.

_____. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do triângulo mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 29, n. 4, p. 533-545, jul./ago. 2005.

_____. Formas de potássio e de magnésio em solos do Rio Grande do Sul, e sua relação com o conteúdo na planta e com a produção em plantios de eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.19, n. 1, p.165-171, 1995.

MEURER, E.J.; ROSSO, J.I. Cinética de liberação de potássio em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.21, n. 3, p.553-558, 1997.

PEARSON, R. G. Acids and bases. **Science**, New York, v.151, p.172-177, 1966.

PÉDRO, G. Les conditions de formation des constituants secondaires. In: BONNEAU, M.; SOUCHIER, B.(Ed.).**Pédologie**: constituent setpropriétés du sol. Paris: Masson, 1979.p.58-71.

POZZA, A.A.A. et al. Suprimento do silicato de cálcio e a eficiência nutricional de variedades de cafeeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.33, n. 6, p.1705-1714, nov./dez. 2009.

REATTO, A. et al. Caracterização mineralógica, potencial de reserva e sustentabilidade agrícola de alguns sítios florestais de eucalipto da região do Vale do Rio Doce, MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.22, n. 2, p.255-266, 1998.

RESENDE, M. et al. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. 5. ed. Lavras: UFLA, 2007. 322p.

ROCHA, J. B.O. et al. Efeito da calagem na nutrição mineral e no crescimento inicial do eucalipto a campo em Latossolo húmico da Zona da Mata. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.36,n. 80, p.255-263, dez. 2008.

SANTANA, R. C.; BARROS, N. F.; NEVES, J. C. L. Eficiência de utilização de nutrientes e sustentabilidade da produção em procedências de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* em sítios florestais do Estado de São Paulo. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 26, n. 2, p. 447-457, mar./abr. 2002.

SANTANA, R. C. et al. Alocação de nutrientes em plantios de eucalipto no Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.32, p.2723-2733, 2008. Número especial.

SCHUMACHER, M.; CALDEIRA, M. Estimativa da biomassa e do conteúdo de nutrientes de um povoamento de *Eucalyptus globulus* (Labillardière) sub-especie maidenii. **Ciência Florestal**, Piracicaba, v.11, n. 1, p.45-53, 2001.

SILVA, D.N.et al. Mineralogia e formas de potássio em dois Latossolos do Estado do Paraná e suas relações com a disponibilidade para as plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.19, n. 3, p.433-439, 1995.

SILVA, J.C.; COELHO, L. Calcário e silicato aplicados em eucalipto: efeito no solo e na planta. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v.26, n. 6, p.919-924, 2010.

SILVA, S. A.; MORAES, W. B.; SOUZA, G. S. Doses de cálcio no crescimento do feijoeiro cultivado em solução nutritiva, na presença de alumínio. **IDESIA**, Arica, v.29, n. 3, p.53-58, dic. 2011.

SILVA, V. A. et al. Kinetics of k release from soils of Brazilian coffee regions: effect of organic acids. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.32, n. 2, p.533-540, mar./abr. 2008.

SILVEIRA, R. L. V. A. et al. Sintomas de deficiência de macronutrientes e de boro em clones de híbridos de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla*. **Cerne**, Lavras, v.8, n. 2, p.108-117, 2002.

SIMARD, R.R.; KIMPE, C.R. de; ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.56, n. 5, p.1421-1428, Sept. 1992.

SONG, S.K.; HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, p.383-390, 1988.

SPARKS, D. L. **Kinetics of soil chemical processes**. Davis: Academic, 1989. 210 p.

SPARKS, D.L.; JARDINE, P.M. Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and mixed systems. **Soil Science**, Baltimore, v.138, p.115-122, 1984.

TISDALE, S.L. et al. **Soil fertility and fertilizers**. 5thed. New York: MacMillan, 1993.634p.

TURNER, J.; LAMBERT, M.J. Nutrient cycling in age sequences of two Eucalyptus plantation species. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 255, n. 5/6, p. 1701-1712, Apr. 2008.

VAHL, L.C.; SILVEIRA, R.J.C.; NACHTIGALL, G.R. **Disponibilidade de potássio para as plantas em solos da região sul do Rio Grande do Sul**: relatório final. Pelotas: UFPEL, 1987. 140p.

ANEXOS

Tabela 1 A Análise de variância dos teores (mg kg^{-1}) de cálcio, magnésio e potássio, extraídos por ácido cítrico (0,1; 0,01 e 0,001 mol L^{-1}), em solos cultivados com eucaliptos no estado do Rio Grande do Sul

Fontes de variações	GL	Quadrado médio		
		Cálcio	Magnésio	Potássio
Solos (S)	6	5.878,95**	6.840,02**	4.963,07**
Extratores (E)	2	1.688,73**	203,60**	3.953,36**
Profundidades (P)	1	1.688,73**	714,04**	114,17**
S * E	12	112,95**	172,97**	446,52**
S * P	6	1.945,36**	923,96**	209,58**
E * P	2	11,35 ^{ns}	464,20**	175,46**
P * E * S	12	7,18 ^{ns}	95,51**	38,42**
Erro	84	6,05	13,27	4,02
Total	125	–	–	–
CV (%)	–	5,91	15,34	3,79
Média geral	–	41,66	23,74	52,91

GL – grau de liberdade. CV – coeficiente de variação. ** – significativo, a 1% de probabilidade. ^{ns} – não significativo, pelo teste F.

Tabela 2 A Desdobramento da análise de variância dos extratores dentro de cada solo, nas duas profundidades, para os teores de cálcio, magnésio e potássio de amostras de solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	0-20 cm			20-40 cm		
	Ácido cítrico (mol L^{-1})			Ácido cítrico (mol L^{-1})		
	0,100	0,010	0,001	0,100	0,010	0,001
	Cálcio ($\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)					
PVd	34,23 eB	27,52 eC	42,54 Ca	21,11 fB	11,74 eC	29,22 dA
PVAd	99,25 aB	91,92 aC	103,10 aA	35,57 cB	32,75 cC	47,93 bA
PAd	45,13 dB	36,06 cC	53,53 bA	31,25 dB	19,59 dC	38,11cA
CXve	30,22 fB	17,44 eC	34,93 dA	26,09 eB	15,09 eC	31,51 dA
RLd	49,92 cB	38,72 cC	46,15 cA	46,48 bB	38,81 bC	47,91 bA
MTo	71,68 bB	61,34 bC	57,55 bA	68,78 aB	61,64 aC	59,61 aA
RQo	29,85 fB	18,69 eC	34,41 dA	24,63 eB	11,93 eC	26,75 dA
	Magnésio ($\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)					
PVd	14,85 dA	17,61 cB	22,66 bC	8,80 bB	22,80 cA	20,21 cB
PVAd	82,56 aA	61,00 aB	45,04 aC	25,80 bB	29,74 bA	28,37 bB
PAd	14,99 dA	12,53 cB	11,62 cC	11,46 cB	9,32 eA	13,03 dB
CXve	12,08 dA	9,55 dB	11,60 cC	8,29 cB	7,50 eA	9,36 dB

Tabela 2 A Conclusão

Solos	0-20 cm			20-40 cm		
	Ácido cítrico(molL ⁻¹)			Ácido cítrico (molL ⁻¹)		
	0,100	0,010	0,001	0,100	0,010	0,001
	Magnésio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)					
RLd	25,85 cA	16,67 cB	18,29 bC	13,28 cB	13,57 dA	13,33 dB
MTo	62,02 bA	53,92 bB	40,89 aC	59,42 aB	74,71 aA	52,16 aB
RQo	6,62 eA	2,89 eB	5,39 dC	5,51 cB	17,07 dA	4,90 eB
	Potássio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)					
PVd	47,04 bC	74,72 cA	64,20 aB	45,70 bC	79,22 bA	72,74 bB
PVAd	44,55 bC	60,00 dA	52,34 bB	43,80 bC	63,77 cA	57,17 dB
PAd	34,34 cC	35,57 eA	26,40 cB	39,89 cC	47,02 eA	36,90 fB
CXve	46,08 bC	61,85 dA	53,73 bB	40,91 cC	54,96 dA	45,57 eB
RLd	57,36 aC	81,35 bA	67,38 aB	45,74 bC	76,63 bA	64,42 cB
MTo	58,83 aC	90,20 aA	55,35 bB	53,44 aC	105,17 aA	77,48 aB
RQo	31,81 cC	28,79 fA	19,25 dB	31,55 dC	29,12 fA	19,89 gB

Letras minúsculas na coluna comparam solos e letras maiúsculas comparam extratores, em cada profundidade.

Tabela 3 A Formas de cálcio, magnésio e potássio, em duas profundidades de solos cultivados com eucaliptos no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Profundidades	¹ Total	² Trocável	³ Acumulado
		Cálcio (mg kg ⁻¹)		
PVd	0-20	4.390	440	35
	20-40	1.463	100	21
PVAd	0-20	15.447	920	98
	20-40	2.358	380	39
PAd	0-20	1.115	600	45
	20-40	286	340	30
CXve	0-20	1.415	180	28
	20-40	1.151	160	24
RLd	0-20	1.101	560	45
	20-40	1.265	600	44
MTo	0-20	1.700	1.372	64
	20-40	1.260	936	63
RQo	0-20	89	68	25
	20-40	81	60	23
		Magnésio (mg kg ⁻¹)		
PVd	0-20	4.221	73	18
	20-40	5.367	24	17
PVAd	0-20	4.101	170	63
	20-40	4.342	146	28

Tabela 3 A Conclusão

Solos	Profundidades	¹ Total	² Trocável		³ Acumulado
			Magnésio (mg kg ⁻¹)		
PAd	0-20	2.472	85	13	
	20-40	2.472	49	11	
CXve	0-20	6.030	49	11	
	20-40	5.427	36	8	
RLd	0-20	5.548	122	20	
	20-40	5.729	61	13	
MTo	0-20	11.458	620	52	
	20-40	14.955	644	62	
RQo	0-20	179	49	10	
	20-40	134	12	4	
Potássio (mg kg ⁻¹)					
PVd	0-20	1.577	31	62	
	20-40	1.743	17	66	
PVAd	0-20	830	42	52	
	20-40	1.743	28	55	
PAd	0-20	1.245	33	32	
	20-40	1.245	20	41	
CXve	0-20	18.013	61	54	
	20-40	18.096	56	47	

¹ = Difractometria de raios X; ² = método do cloreto de potássio para o cálcio mais o magnésio e Mehlich para o potássio; ³ = média obtida pelas três concentrações de ácido cítrico (após 4.530 horas).

Tabela 4 A Coeficientes de determinação (R²) e estimativa do erro padrão (EP) de modelos de cinética de liberação de cálcio, extraído por diferentes concentrações de ácido cítrico, em solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Prof. (cm)	Cálcio					
		Primeira ordem $\text{Ln}(K_{\infty} - K_t) = a + b \cdot t$		Parabólica de difusão $(K_t/K_{\infty}) = a + b \cdot t^{1/2}$		Equação de Elovich $K_t = a + b \text{Ln}(t)$	
		R ²	EP	R ²	EP	R ²	EP
Ácido cítrico 0,100 mol L ⁻¹							
PVd	0-20	0,98	0,23	0,97	0,12	0,80	0,00
	20-40	0,98	0,34	0,97	0,15	0,70	0,00
PVAd	0-20	0,95	0,30	0,96	0,86	0,70	0,00
	20-40	0,98	0,26	0,97	0,19	0,74	0,00
PAd	0-20	0,96	0,18	0,96	0,22	0,76	0,00
	20-40	0,97	0,53	0,96	0,22	0,71	0,00

Tabela 4 A Continuação...

Solos	Prof. (cm)	Cálcio					
		Primeira ordem $\ln(K_{\infty} - Kt) = a + b \cdot t$		Parabólica de difusão $(Kt/K_{\infty}) = a + b \cdot t^{1/2}$		Equação de Elovich $Kt = a + b \ln(t)$	
		R ²	EP	R ²	EP	R ²	EP
Ácido cítrico 0,100 mol L ⁻¹							
CXve	0-20	0,96	0,55	0,93	0,22	0,65	0,00
	20-40	0,92	0,84	0,90	0,24	0,57	0,00
RLd	0-20	0,97	0,46	0,94	0,25	0,74	0,00
	20-40	0,96	0,48	0,92	0,23	0,70	0,00
MT _o	0-20	0,96	0,23	0,89	0,28	0,80	0,00
	20-40	0,95	0,31	0,89	0,25	0,76	0,00
RQ _o	0-20	0,96	0,43	0,94	0,27	0,75	0,00
	20-40	0,96	0,60	0,92	0,24	0,59	0,00
Ácido cítrico 0,010 mol L ⁻¹							
PVd	0-20	0,79	0,90	0,75	0,15	0,97	0,00
	20-40	0,86	0,16	0,95	0,06	0,87	0,00
PVAd	0-20	0,93	4,97	0,85	0,75	0,97	0,00
	20-40	0,96	0,48	0,93	0,26	0,93	0,00
PAd	0-20	0,74	1,40	0,65	0,17	0,95	0,00
	20-40	0,85	0,03	0,83	0,10	0,89	0,00
CXve	0-20	0,81	0,06	0,79	0,09	0,92	0,00
	20-40	0,72	0,09	0,85	0,07	0,96	0,00
RLd	0-20	0,66	3,64	0,61	0,24	0,95	0,00
	20-40	0,74	2,96	0,64	0,25	0,96	0,00
MT _o	0-20	0,83	6,16	0,63	0,50	0,96	0,00
	20-40	0,77	7,78	0,58	0,51	0,94	0,00
RQ _o	0-20	0,87	0,40	0,87	0,16	0,95	0,00
	20-40	0,93	0,16	0,95	0,09	0,85	0,00
Ácido cítrico 0,001 mol L ⁻¹							
PVd	0-20	0,92	2,33	0,86	0,39	0,98	0,00
	20-40	0,91	1,34	0,88	0,30	0,94	0,00
PVAd	0-20	0,96	0,62	0,87	1,04	0,97	0,00
	20-40	0,88	4,25	0,74	0,47	0,98	0,00
PAd	0-20	0,94	2,41	0,81	0,47	0,99	0,00
	20-40	0,94	1,45	0,85	0,34	0,97	0,00
CXve	0-20	0,95	1,48	0,93	0,38	0,93	0,00
	20-40	0,91	1,90	0,93	0,35	0,90	0,00
RLd	0-20	0,94	2,13	0,87	0,44	0,98	0,00
	20-40	0,92	2,86	0,86	0,44	0,99	0,00
MT _o	0-20	0,96	2,48	0,86	0,59	0,98	0,00
	20-40	0,93	4,79	0,81	0,65	0,99	0,00

Tabela 4 A Conclusão

Solos	Prof. (cm)	Cálcio					
		Primeira ordem $\text{Ln}(K_{\infty} - Kt) = a + b \cdot t$		Parabólica de difusão $(Kt/K_{\infty}) = a + b \cdot t^{1/2}$		Equação de Elovich $Kt = a + b \text{Ln}(t)$	
		R ²	EP	R ²	EP	R ²	EP
RQo	0-20	0,94	1,34	0,90	0,35	0,95	0,00
	20-40	0,93	0,53	0,95	0,24	0,90	0,00

Tabela 5 A Coeficientes de determinação (R²) e estimativa do erro padrão (EP) de modelos de cinética de liberação de magnésio, extraído por diferentes concentrações de ácido cítrico, em solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Prof. (cm)	Magnésio					
		Primeira ordem $\text{Ln}(K_{\infty} - Kt) = a + b \cdot t$		Parabólica de difusão $(Kt/K_{\infty}) = a + b \cdot t^{1/2}$		Equação de Elovich $Kt = a + b \text{Ln}(t)$	
		R ²	EP	R ²	EP	R ²	EP
Ácido cítrico 0,100 mol L ⁻¹							
PVd	0-20	0,85	0,27	0,96	0,12	0,88	0,00
	20-40	0,83	0,04	0,95	0,08	0,90	0,00
PVAd	0-20	0,98	2,94	0,95	1,28	0,82	0,00
	20-40	0,81	1,22	0,92	0,19	0,91	0,00
PAd	0-20	0,72	0,90	0,89	0,13	0,93	0,00
	20-40	0,58	0,48	0,82	0,08	0,98	0,00
CXve	0-20	0,85	0,09	0,91	0,07	0,91	0,00
	20-40	0,70	0,00	0,93	0,06	0,92	0,00
RLd	0-20	0,98	0,00	0,98	0,20	0,85	0,00
	20-40	0,92	0,07	0,97	0,10	0,85	0,00
MTTo	0-20	0,94	1,27	0,96	0,41	0,77	0,00
	20-40	0,94	0,94	0,95	0,36	0,76	0,00
RQo	0-20	0,45	0,21	0,95	0,05	0,89	0,00
	20-40	0,42	0,35	0,96	0,05	0,83	0,00
Ácido cítrico 0,010 mol.L ⁻¹							
PVd	20-40	0,70	1,51	0,73	0,15	0,98	0,00
	0-20	0,60	4,25	0,54	0,23	0,90	0,00
PVAd	20-40	0,96	4,43	0,92	0,93	0,92	0,00
	0-20	0,79	2,93	0,74	0,28	0,97	0,00
PAd	20-40	0,53	1,25	0,67	0,10	0,95	0,00
	0-20	0,34	0,56	0,65	0,05	0,96	0,00
CXve	20-40	0,60	0,58	0,84	0,09	0,98	0,00
	0-20	0,49	0,36	0,80	0,06	0,99	0,00
RLd	20-40	0,79	1,06	0,85	0,17	0,97	0,00

Tabela 5 A Conclusão

Solos	Prof. (cm)	Magnésio					
		Primeira ordem $\text{Ln}(K_{\infty} - Kt) = a + b \cdot t$		Parabólica de difusão $(Kt/K_{\infty}) = a + b \cdot t^{1/2}$		Equação de Elovich $Kt = a + b \text{Ln}(t)$	
		R ²	EP	R ²	EP	R ²	EP
Ácido cítrico 0,010 mol L ⁻¹							
MTo	0-20	0,79	0,84	0,84	0,14	0,98	0,00
	20-40	0,96	2,83	0,89	0,72	0,96	0,00
RQo	0-20	0,84	11,49	0,60	0,80	0,94	0,00
	20-40	0,10	7,58	0,28	0,17	0,64	0,00
	0-20	0,03	0,06	0,85	0,01	0,96	0,00
Ácido cítrico 0,001 mol L ⁻¹							
PVd	0-20	0,74	3,50	0,70	0,27	0,98	0,00
	20-40	0,75	3,97	0,77	0,31	0,98	0,00
PVAd	0-20	0,98	0,24	0,94	0,62	0,89	0,00
	20-40	0,70	4,62	0,66	0,30	0,96	0,00
PAd	0-20	0,58	1,06	0,81	0,11	0,99	0,00
	20-40	0,64	1,48	0,75	0,14	0,99	0,00
CXve	0-20	0,74	1,14	0,91	0,15	0,92	0,00
	20-40	0,69	0,97	0,91	0,13	0,89	0,00
RLd	0-20	0,95	0,53	0,94	0,24	0,93	0,00
	20-40	0,85	0,87	0,93	0,18	0,93	0,00
MTo	0-20	0,94	1,72	0,93	0,59	0,93	0,00
	20-40	0,89	8,97	0,77	0,81	0,97	0,00
RQo	0-20	0,31	0,23	0,89	0,04	0,97	0,00
	20-40	0,39	0,06	0,95	0,04	0,91	0,00

Tabela 6 A Coeficientes de determinação (r^2) e estimativa do erro padrão (EP) de modelos de cinética de liberação de potássio, extraído por diferentes concentrações de ácido cítrico, em solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Prof. (cm)	Potássio					
		Primeira ordem $\text{Ln}(K_{\infty} - K_t) = a + b \cdot t$		Parabólica de difusão $(K_t/K_{\infty}) = a + b \cdot t^{1/2}$		Equação de Elovich $K_t = a + b \text{Ln}(t)$	
		R ²	EP	R ²	EP	R ²	EP
Ácido cítrico 0,100 mol L ⁻¹							
PVd	0-20	0,86	5,51	0,69	0,52	0,94	0,00
	20-40	0,85	5,19	0,68	0,49	0,93	0,00
PVAd	0-20	0,75	6,53	0,57	0,41	0,90	0,00
	20-40	0,75	6,12	0,54	0,39	0,88	0,00
PAd	0-20	0,41	6,25	0,34	0,23	0,72	0,00
	20-40	0,56	6,93	0,42	0,30	0,80	0,00
CXve	0-20	0,81	4,89	0,57	0,40	0,88	0,00
	20-40	0,70	5,62	0,48	0,33	0,84	0,00
RLd	0-20	0,93	3,59	0,72	0,58	0,94	0,00
	20-40	0,86	4,13	0,62	0,44	0,91	0,00
MT _o	0-20	0,94	3,45	0,78	0,69	0,95	0,00
	20-40	0,93	3,55	0,79	0,64	0,94	0,00
RQ _o	0-20	0,19	7,77	0,28	0,20	0,67	0,00
	20-40	0,19	8,44	0,27	0,20	0,67	0,00
Ácido cítrico 0,010 mol L ⁻¹							
PVd	20-40	0,81	12,82	0,60	0,79	0,94	0,00
	0-20	0,79	15,90	0,57	0,87	0,93	0,00
PVAd	20-40	0,83	8,92	0,58	0,63	0,92	0,00
	0-20	0,77	11,07	0,53	0,62	0,89	0,00
PAd	20-40	0,64	4,94	0,45	0,27	0,82	0,00
	0-20	0,64	7,57	0,46	0,37	0,84	0,00
CXve	20-40	0,94	2,71	0,80	0,72	0,97	0,00
	0-20	0,87	7,45	0,74	0,66	0,98	0,00
RLd	20-40	0,95	5,56	0,84	1,10	0,98	0,00
	0-20	0,95	4,42	0,83	1,04	0,98	0,00
MT _o	20-40	0,97	4,87	0,88	1,38	0,96	0,00
	0-20	0,91	16,52	0,74	1,46	0,99	0,00
RQ _o	20-40	0,32	6,02	0,33	0,20	0,72	0,00
	0-20	0,25	6,38	0,30	0,19	0,70	0,00
Ácido cítrico 0,001 mol L ⁻¹							
PVd	0-20	0,85	12,00	0,67	0,86	0,97	0,00
	20-40	0,82	18,64	0,67	1,09	0,97	0,00
PVAd	0-20	0,74	12,08	0,60	0,62	0,94	0,00

Tabela 6 A Conclusão

Solos	Prof. (cm)	Potássio					
		Primeira ordem $\ln(K_{\infty} - K_t) = a + b \cdot t$		Parabólica de difusão $(K_t/K_{\infty}) = a + b \cdot t^{1/2}$		Equação de Elovich $K_t = a + b \ln(t)$	
		R ²	EP	R ²	EP	R ²	EP
Ácido cítrico 0,001 mol L ⁻¹							
PAd	20-40	0,71	15,30	0,58	0,71	0,94	0,00
	0-20	0,55	5,57	0,48	0,25	0,85	0,00
CXve	20-40	0,59	9,46	0,51	0,39	0,89	0,00
	0-20	0,96	2,49	0,86	0,75	0,97	0,00
RLd	20-40	0,92	5,16	0,80	0,65	0,98	0,00
	0-20	0,96	2,51	0,87	0,97	0,97	0,00
MTo	20-40	0,96	4,42	0,85	0,99	0,98	0,00
	0-20	0,96	3,36	0,83	0,82	0,98	0,00
RQo	20-40	0,87	17,93	0,70	1,23	0,97	0,00
	0-20	0,26	5,79	0,33	0,16	0,73	0,00
	20-40	0,29	5,83	0,35	0,17	0,75	0,00

Tabela 7 A Coeficientes de velocidade (b), estimados pela equação de primeira ordem, para a liberação de cálcio, magnésio e potássio extraídos por diferentes concentrações de ácido cítrico, em solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Profundidades (cm)	Ácido cítrico (mol L ⁻¹)		
		0,100	0,010	0,001
		Cálcio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	- 0,0004	- 0,0005	- 0,0007
	20-40	- 0,0005	- 0,0003	- 0,0006
PVAd	0-20	- 0,0009	- 0,0009	- 0,0008
	20-40	- 0,0005	- 0,0006	- 0,0007
PAd	0-20	- 0,0006	- 0,0004	- 0,0007
	20-40	- 0,0005	- 0,0003	- 0,0005
CXve	0-20	- 0,0005	- 0,0003	- 0,0007
	20-40	- 0,0005	- 0,0003	- 0,0005
RLd	0-20	- 0,0006	- 0,0006	- 0,0007
	20-40	- 0,0005	- 0,0005	- 0,0007
MTo	0-20	- 0,0006	- 0,0008	- 0,0007
	20-40	- 0,0006	- 0,0007	- 0,0008
RQo	0-20	- 0,0006	- 0,0004	- 0,0007
	20-40	- 0,0005	- 0,0003	- 0,0006

Tabela 7 A Conclusão

Solos	Profundidades (cm)	Ácido cítrico (mol L ⁻¹)		
		0,100	0,010	0,001
		Magnésio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	- 0,0004	- 0,0005	- 0,0006
	20-40	- 0,0004	- 0,0006	- 0,0006
PVAd	0-20	- 0,0009	- 0,0009	- 0,0007
	20-40	- 0,0006	- 0,0007	- 0,0007
PAd	0-20	- 0,0005	- 0,0004	- 0,0005
	20-40	- 0,0003	- 0,0003	- 0,0005
CXve	0-20	- 0,0003	- 0,0004	- 0,0005
	20-40	- 0,0003	- 0,0003	- 0,0005
RLd	0-20	- 0,0005	- 0,0005	- 0,0005
	20-40	- 0,0004	- 0,0005	- 0,0005
MTo	0-20	- 0,0006	- 0,0008	- 0,0007
	20-40	- 0,0006	- 0,0008	- 0,0008
RQo	0-20	- 0,0004	- 0,0003	- 0,0003
	20-40	- 0,0004	- 0,0001	- 0,0003
		Potássio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	- 0,0007	- 0,0008	- 0,0008
	20-40	- 0,0007	- 0,0008	- 0,0009
PVAd	0-20	- 0,0007	- 0,0007	- 0,0008
	20-40	- 0,0006	- 0,0007	- 0,0008
PAd	0-20	- 0,0005	- 0,0005	- 0,0006
	20-40	- 0,0006	- 0,0007	- 0,0007
CXve	0-20	- 0,0006	- 0,0007	- 0,0008
	20-40	- 0,0006	- 0,0008	- 0,0008
RLd	0-20	- 0,0007	- 0,0008	- 0,0008
	20-40	- 0,0006	- 0,0008	- 0,0008
MTo	0-20	- 0,0007	- 0,0009	- 0,0008
	20-40	- 0,0007	- 0,0009	- 0,0009
RQo	0-20	- 0,0005	- 0,0005	- 0,0006
	20-40	- 0,0005	- 0,0004	- 0,0006

Tabela 8 A Coeficientes de velocidade (b) estimados pela equação parabólica de difusão para liberação de cálcio, magnésio e potássio, extraídos por diferentes concentrações de ácido cítrico, em solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Solos	Profundidades (cm)	Ácido cítrico (mol L ⁻¹)		
		0,100	0,010	0,001
		Cálcio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	0,0046	0,0062	0,0010
	20-40	0,0128	0,0121	0,0140
PVAd	0-20	0,0081	0,0073	0,0081
	20-40	0,0064	0,0081	0,0094
PAd	0-20	0,0053	0,0047	0,0082
	20-40	0,0084	0,0060	0,0101
CXve	0-20	0,0091	0,0072	0,0127
	20-40	0,0111	0,0081	0,0138
RLd	0-20	0,0053	0,0067	0,0095
	20-40	0,0052	0,0067	0,0091
MTo	0-20	0,0038	0,0078	0,0092
	20-40	0,0036	0,0078	0,0099
RQo	0-20	0,0113	0,0101	0,0124
	20-40	0,0136	0,0130	0,0145
		Magnésio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	0,0081	0,0079	0,0110
	20-40	0,0108	0,0088	0,0140
PVAd	0-20	0,0129	0,0125	0,0117
	20-40	0,0067	0,0081	0,0094
PAd	0-20	0,0086	0,0077	0,0095
	20-40	0,0073	0,0060	0,0107
CXve	0-20	0,0064	0,0089	0,0135
	20-40	0,0086	0,0088	0,0147
RLd	0-20	0,0069	0,0084	0,0123
	20-40	0,0079	0,0097	0,0133
MTo	0-20	0,0057	0,0109	0,0122
	20-40	0,0051	0,0089	0,0130
RQo	0-20	0,0092	0,0091	0,0105
	20-40	0,0126	0,0089	0,0125
		Potássio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PVd	0-20	0,0089	0,0086	0,0107
	20-40	0,0086	0,0088	0,0121
PVAd	0-20	0,0075	0,0085	0,0096
	20-40	0,0073	0,0078	0,0101

Tabela 8 A Conclusão

Solos	Profundidades (cm)	Ácido cítrico (mol L ⁻¹)		
		0,100	0,010	0,001
		Potássio (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)		
PAd	0-20	0,0055	0,0062	0,0078
	20-40	0,0061	0,0064	0,0086
CXve	0-20	0,0071	0,0095	0,0130
	20-40	0,0067	0,0097	0,0114
RLd	0-20	0,0082	0,0011	0,0116
	20-40	0,0078	0,0011	0,0124
MTo	0-20	0,0095	0,0123	0,0119
	20-40	0,0097	0,0111	0,0128
RQo	0-20	0,0052	0,0055	0,0068
	20-40	0,0052	0,0053	0,0069

Tabela 9 A Incremento médio anual de plantas de eucalipto, aos sete anos de idade, cultivados em diferentes solos do estado do Rio Grande do Sul

Solos	IMA (m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹)
PVd	48,3 b
PVAd	46,3 b
PAd	43,3 c
CXve	44,8 c
RLd	52,1 a
MTo	54,4 a

Tabela 10 A Coeficientes de correlação entre o incremento médio anual (IMA) e os teores totais e trocáveis de cálcio, magnésio e potássio de duas profundidades de solos cultivados com eucalipto no estado do Rio Grande do Sul

Caracteres	Cálcio (cmol _c kg ⁻¹)		Magnésio (cmol _c kg ⁻¹)		Potássio (cmol _c kg ⁻¹)	
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
¹ IMA	Teores totais					
	0,92**	0,87*	0,84*	0,99**	0,53 ^{ns}	0,73 ^{ns}
IMA	Teores trocáveis					
	0,16 ^{ns}	0,81*	0,84*	0,98**	-0,14 ^{ns}	0,99**
IMA	² Teores acumulados					
	0,52 ^{ns}	0,57 ^{ns}	0,63 ^{ns}	0,78*	0,64 ^{ns}	0,91**

¹IMA = incremento médio anual de plantas de eucalipto; ns = não significativo; ** e * = significativo, a 1% e a 5% de probabilidade, respectivamente. ²Médias obtidas das três concentrações de ácido, após 4.530 horas de extração.