

# ESPECIAÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DO SOLO PARA INTERPRETAÇÃO DA ABSORÇÃO DE CÁLCIO E ALUMÍNIO POR RAÍZES DE CAFEIEIRO<sup>1</sup>

JÚLIO C.D. CHAVES<sup>2</sup>, MARCOS A. PAVAN<sup>3</sup> e MÁRIO MIYAZAWA<sup>4</sup>

**RESUMO** - Experimento em casa de vegetação foi conduzido com dois solos ácidos para estudar a absorção de Ca e Al pelas raízes do cafeeiro utilizando-se as fontes:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{MgCO}_3$ . A especiação química dos íons no solo foi realizada através de um programa de computador GEOCHEM. A concentração do cálcio total ( $\text{Ca}_t$ ) solúvel no solo aumentou com a adição dos sais de cálcio.  $\text{CaCO}_3$  aumentou a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e eliminou  $\text{Al}^{3+}$  no solo.  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  aumentaram  $\text{Al}^{3+}$  sem a formação de pares de íons com  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  e diminuíram a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  em relação ao  $\text{CaCO}_3$ , devido à formação dos pares de íons  $\text{CaCl}^+$  e  $\text{CaNO}_3^+$ .  $\text{CaSO}_4$  proporcionou a formação dos pares de íons  $\text{AlSO}_4^+$  e  $\text{CaSO}_4^0$ , diminuindo as formas livres  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  na solução do solo. O peso da matéria seca das plantas aumentou proporcionalmente com a elevação de  $\text{Ca}^{2+}$  e diminuição de  $\text{Al}^{3+}$  na solução do solo. A absorção de Ca pelas raízes diminuiu com a redução da valência do íon:  $\text{Ca}^{2+} > \text{CaNO}_3^+ \cong \text{CaCl}^+ > \text{CaSO}_4^0$ .

**Termos para indexação:** *Coffea arabica*, nutrição de plantas, absorção de íons, calagem, gessagem, carbonato de cálcio, nitrato de cálcio, cloreto de cálcio, sulfato de cálcio, solos ácidos.

## CHEMICAL SPECIATION OF SOIL SOLUTION TO ASSESS CALCIUM AND ALUMINUM UPTAKE BY COFFEE ROOTS

**ABSTRACT** - A greenhouse experiment was conducted with two acid soils to study Ca and Al uptake by coffee roots using the following salts:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , and  $\text{MgCO}_3$ . Saturation extracts of the soil samples were analyzed for all major cations and anions to have input data for chemically speciating Al and Ca in the soil solution phase using a computer program GEOCHEM. All Ca-salts increased the concentration of total  $\text{Ca}_t$  in solution.  $\text{CaCO}_3$  increased the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and neutralized  $\text{Al}^{3+}$ .  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  increased the concentration of  $\text{Al}^{3+}$  and decreased  $\text{Ca}^{2+}$  in relation to  $\text{CaCO}_3$ . No significant ionic complexation of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  with Al was computed, but some with Ca as  $\text{CaCl}^+$  and  $\text{CaNO}_3^+$ . Gypsum resulted in  $\text{SO}_4^{2-}$  ion-pairing with Al and Ca to form  $\text{AlSO}_4^+$  and  $\text{CaSO}_4^0$ , thereby decreasing  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in soil solution. Coffee dry matter increased with increasing  $\text{Ca}^{2+}$  and decreasing  $\text{Al}^{3+}$  in soil solution. The Ca uptake by roots decreased by lowering the valence of Ca in soil solution through complex formations:  $\text{Ca}^{2+} > \text{CaNO}_3^+ \cong \text{CaCl}^+ > \text{CaSO}_4^0$ .

**Index terms:** *Coffea arabica*, plant nutrition, ion uptake, liming, gypsum, calcium carbonate, calcium nitrate, calcium chloride, calcium sulfate, acid soil.

## INTRODUÇÃO

A disponibilidade dos íons para as raízes das plantas é controlada por várias reações,

tais como: equilíbrio entre ácido e base, complexação iônica, precipitação e dissolução de sólidos, oxidação, redução e trocas iônicas. A cinética dessas reações e a taxa de absorção biológica controlam a concentração do íon na solução do solo. Com relação à formação de complexos de um íon com outro de valência oposta (pares de íons), vários trabalhos têm demonstrado que esta reação altera a função biológica do elemento químico (Hodges 1973, Silva & Williams 1976, Pavan & Bingham

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 27 de dezembro de 1990

<sup>2</sup> Eng.-Agr., M.Sc., Fundação Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), Caixa Postal 1331, CEP 86001 Londrina, PR.

<sup>3</sup> Eng.-Agr., Ph.D., IAPAR.

<sup>4</sup> Químico, IAPAR.

1982, Pavan et al. 1982, Tanaka et al. 1987). Pavan & Bingham (1982) e Tanaka et al. (1987), demonstraram que as espécies  $Al^{3+}$  e  $Al(OH)^{2+}$  são mais tóxicas do que  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3$ , e Al-F-complexos. Estes trabalhos são alguns exemplos que demonstraram a importância da especiação química na interpretação da disponibilidade dos íons para as raízes das plantas.

Embora o cálcio seja um dos nutrientes de maior importância na nutrição das plantas no Brasil (Malavolta et al. 1979, Ritchey et al. 1982), nenhuma informação está disponível sobre a influência das espécies químicas na sua absorção pelas raízes das plantas. Na solução dos solos agrícolas, o cálcio pode ocorrer principalmente como  $Ca^{2+}$  (livre) ou pares de íons  $CaNO_3^+$ ,  $CaCl^+$ ,  $CaSO_4^0$  cujo equilíbrio depende do pH, da força iônica e da atividade dos íons (Fuoss 1958, Wilkins & Eigen 1965). O  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$  são os principais ligantes inorgânicos do cálcio na solução do solo, porque estão presentes na composição da maioria dos fertilizantes agrícolas.

O objetivo do experimento foi avaliar a absorção do Ca e Al pelas raízes do cafeeiro em dois solos ácidos do Paraná, após edições de  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $CaCl_2$  e  $CaSO_4$ .

## MATERIAL E MÉTODOS

Foi conduzido um experimento em casa de vegetação com mudas de cafeeiros da cultivar Catuai Vermelho CH-20-77-2-5-81, com dois solos do Norte do Paraná: Latossolo Roxo distrófico (LRd) e Latossolo Vermelho-Escuro distrófico (LEd).

**Tratamentos** - (1) sem aplicações de sais de Ca e Mg; (2)  $CaCO_3$  pH 6,0; (3)  $Ca(NO_3)_2$ ; (4)  $CaCl_2$ ; (5)  $CaSO_4$  e (6)  $MgCO_3$ . A necessidade de calagem (NC) para pH 6,0 foi determinada através de um experimento preliminar de incubação dos solos com  $CaCO_3$ . Após a incubação efetuou-se a análise química e calcularam-se as regressões para os dois solos:  $Y_1 = 4,40 + 0,00074X$   $r = 0,988^{***}$  (LEd),  $Y_2 = 4,39 + 0,00037X$   $r = 0,981^{***}$  (LRd) sendo  $Y = pH$  e  $X = mg CaCO_3/kg$  de solo.

Os sais:  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $CaSO_4$  e  $MgCO_3$  foram adicionados em doses equivalentes a NC- $CaCO_3$  pH 6,0.

Os sais de Ca e Mg foram misturados com os solos, homogeneizados e incubados em sacos de plástico por um período de 90 dias, com a umidade mantida próxima à capacidade de campo. Após o período de incubação, foram coletadas amostras para análise química (Tabela 1), e transferidos os solos para vasos de argila com capacidade para dez litros. A seguir, colocou-se no centro de cada vaso uma muda de cafeeiro em estágio de "palito de fósforo", conduzindo-se o experimento por um período de dez meses.

No final do experimento, coletaram-se separadamente as raízes, ramos e folhas. As raízes foram separadas do solo, lavadas em água destilada e utilizadas para determinações do comprimento (Tennant 1975) e do volume radicular (Pinkas 1964). A seguir, as raízes, folhas e ramos foram secados em estufa a 65°C por 48 horas, esfriados à temperatura ambiente, registrados os pesos da matéria seca, moídos e armazenados em frascos de plástico para análise química. A extração dos elementos nos tecidos foi realizada pelo método descrito por Miyazawa et al. (1984).

Foram coletadas amostras dos solos, secadas ao ar, moídas, e armazenadas em caixas de papelão para análise química. Os elementos trocáveis Ca, Mg e Al foram extraídos com a solução  $KCl$  1M; K e P, com a mistura de ácidos  $HCl$  0,05N e  $H_2SO_4$  e 0,025N; e a acidez total (H + Al), com  $Ca(OAc)_2$  1N pH 7,0. As extrações foram realizadas na relação solo: solução de 1:10 com dez minutos de agitação. O pH do solo foi determinado em uma solução de  $CaCl_2$  0,01M (solo: solução, 1:2,5).

Os elementos solúveis Ca, Mg, K, Al, Fe, Zn, Mn, Cu,  $NH_4$ ,  $NO_3$ , Cl,  $SO_4$ , P e  $HCO_3$  foram avaliados pelo método de saturação do solo com água destilada (pasta de saturação), seguido de extração da solução a vácuo, de acordo com o método descrito por Rhoades (1982).

**Determinações** - Ca, Mg, Fe, Zn, Mn e Cu foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica; K, por fotometria de chama; Al, pelo método modificado de ferron (Kubota et al. 1986);  $NO_3$ , por espectrofotometria de absorção ultravioleta (Miyazawa et al. 1985);  $SO_4$ , pelo método indireto, por espectroscopia de absorção de Ba (Hue & Adams 1979); P, por colorimetria com azul de molibdênio; Cl, por titulação com nitrato de prata;  $NH_4$ , por colorimetria, e  $HCO_3$ , por colorimetria, utilizando-se laranja de metila como indicador.

**Especiação química** - A concentração de cada íon na solução do solo, determinada pelo método

TABELA 1. Análise química dos solos após o período de incubação.

Tratamento	pH (CaCl <sub>2</sub> 0,01M)	Cátions trocáveis, meq/100 ml				(H + Al) meq/100 ml	C. org. %	P ppm
		Al	Ca	Mg	K			
				LRd				
Testemunha	4,6	1,50	0,80	0,33	0,70	11,64	2,0	8
CaCO <sub>3</sub>	6,2	0,00	7,12	0,41	0,30	3,56	1,9	14
CaSO <sub>4</sub>	4,5	1,16	1,30	0,20	0,60	13,40	2,0	6
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,2	1,88	4,85	0,30	0,37	16,82	1,9	8
CaCl <sub>2</sub>	4,2	1,82	5,67	0,21	0,37	16,17	2,0	6
MgCO <sub>3</sub>	6,0	0,00	0,90	6,75	0,30	4,20	1,9	12
				LEd				
Testemunha	5,0	0,10	0,37	0,15	0,30	4,26	0,50	50
CaCO <sub>3</sub>	6,2	0,00	4,02	0,12	0,20	1,39	0,70	21
CaSO <sub>4</sub>	5,2	0,03	4,60	0,12	0,17	3,93	0,68	28
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	0,40	1,55	0,10	0,10	5,25	0,58	33
CaCl <sub>2</sub>	4,5	0,45	1,60	0,16	0,12	5,43	0,56	23
MgCO <sub>3</sub>	6,2	0,00	0,40	3,03	0,20	1,46	0,49	40

análítico correspondente, foi considerada como o total solúvel sem referência à valência do íon. A especiação química da solução do solo foi realizada através de um programa de computação GEOCHEM (Sposito & Mattigod 1980), utilizando-se as concentrações molares dos nove metais e dos cinco ligantes analisados na pasta de saturação.

O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso, com quatro repetições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da força iônica (I) e concentrações de cálcio total solúvel (Ca<sub>t</sub>), cálcio livre (Ca<sup>2+</sup>) e dos pares de íons CaCl<sup>+</sup>, CaNO<sub>3</sub><sup>+</sup> e CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup>. As concentrações das demais espécies de cálcio (CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>, CaHPO<sub>4</sub><sup>0</sup>, CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup> etc.) não são apresentadas, porque foram extremamente baixas nas condições do experimento. O Ca<sub>t</sub> foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica; a força iônica e a especiação química do cálcio na solução do solo foram calculadas através do programa de computação GEOCHEM. Os resultados demonstraram aumentos nas concentrações de Ca<sub>t</sub> e Ca<sup>2+</sup> com as aplicações dos sais de cálcio. A concentra-

ção de Ca<sup>2+</sup> foi sempre inferior ao Ca<sub>t</sub>, devido à presença dos ligantes inorgânicos na solução do solo, principalmente SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A formação dos pares iônicos do cálcio com NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram em função das constantes de estabilidade dos complexos Ca-ligantes. Assim, a maior concentração de CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup> em relação ao CaCl<sup>+</sup> e CaNO<sub>3</sub><sup>+</sup> deveu-se ao maior valor da sua constante de estabilidade de associação iônica utilizada no programa de computação GEOCHEM (Sposito & Mattigod 1980).

de dos complexos Ca-ligantes. Assim, a maior concentração de CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup> em relação ao CaCl<sup>+</sup> e CaNO<sub>3</sub><sup>+</sup> deveu-se ao maior valor da sua constante de estabilidade de associação iônica utilizada no programa de computação GEOCHEM (Sposito & Mattigod 1980).

No tratamento com sulfato de cálcio, embora a concentração de Ca<sub>t</sub> tenha sido superior no LEd em reação ao LRd, o Ca<sup>2+</sup> foi inferior, em face das condições termodinâmicas favoráveis à formação do par de íon CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup>. O resultado obtido no LEd pode ser atribuído a dois fatores importantes: maior concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e ausência do Al na solução. A presença do Al<sup>3+</sup> na solução do LRd proporcio-

TABELA 2. Especificação química do cálcio na solução do solo.

Tratamento	I* x10 <sup>-2</sup> mol/l	Ca <sub>t</sub> mmol/l	Ca <sup>2+</sup> mmol/l	CaCl <sup>+</sup> mmol/l	CaNO <sub>3</sub> <sup>+</sup> mmol	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> mmol/l
LRd						
Testemunha	0,203	0,251	0,247	-	-	0,004
CaCO <sub>3</sub>	1,020	0,447	0,440	-	0,002	0,005
CaSO <sub>4</sub>	1,234	0,427	0,373	-	-	0,054
CaCl <sub>2</sub>	0,981	0,419	0,380	0,039	-	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,155	0,479	0,407	-	0,072	-
MgCO <sub>3</sub>	1,385	0,263	0,261	-	0,001	0,001
LEd						
Testemunha	0,122	0,141	0,139	-	-	0,002
CaCO <sub>3</sub>	1,171	0,501	0,495	-	0,002	0,004
CaSO <sub>4</sub>	1,279	0,549	0,165	-	-	0,384
CaCl <sub>2</sub>	1,271	0,537	0,434	0,103	-	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,126	0,468	0,401	-	0,067	-
MgCO <sub>3</sub>	1,219	0,141	0,139	-	0,001	0,001

\* Força iônica

nou uma competição com o Ca<sup>2+</sup> pelo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e, conseqüentemente, a formação do par de íons AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, e liberação do Ca<sup>2+</sup>, de acordo com a seguinte reação: Al<sup>3+</sup><sub>(sol.)</sub> + Ca<sup>2+</sup><sub>(sol.)</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>(sol.)</sub> = AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>(sol.)</sub> + Ca<sup>2+</sup><sub>(sol.)</sub>.

O princípio químico que explica esta reação é conhecido como a teoria dos ácidos e bases (Pearson 1963 e 1966); nele, os íons metálicos (ácidos de Lewis) e os ligantes (bases de Lewis) são classificados como duros e moles e intermediários, dependendo da polaridade, eletronegatividade e potencial de oxidação. A teoria define uma escala de preferência pela ligação iônica, onde os ácidos duros preferem as bases duras e os ácidos moles preferem as bases moles. Assim, no caso do presente experimento, há uma maior preferência do Al<sup>3+</sup> pelo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (base dura) porque o Al<sup>3+</sup> é um ácido mais duro do que o Ca<sup>2+</sup> (de acordo com a classificação de Lewis).

A análise termodinâmica da solução do LRd também demonstrou a influência dos tratamentos na distribuição relativa das principais espécies químicas de alumínio (Tabela 3). Os resultados da computação indicaram que, embora os sais de cálcio contendo Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> te-

nham proporcionado aumentos na concentração de Al<sub>t</sub> em relação à testemunha, o Al<sup>3+</sup> foi inferior no tratamento com sulfato de cálcio. Este resultado deveu-se à formação do par de íons AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, diminuindo a concentração da forma livre (Al<sup>3+</sup>). Nos tratamentos com cloreto e nitrato de cálcio, a maior proporção do Al<sub>t</sub> estava na forma livre (Al<sup>3+</sup>), devido ao princípio da não-preferência do Al<sup>3+</sup> (ácido duro) pelas bases moles e intermediárias (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>). A presença dos pares de íons AlOH<sup>2+</sup> e Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> foi em função do pH da solução.

A análise da variância demonstrou efeito significativo dos tratamentos no volume e comprimento radicular, peso da matéria seca das raízes, ramos, folhas e total das plantas (Tabela 4). No LED textura média, os tratamentos proporcionaram a seguinte ordem decrescente no peso total das mudas dos cafeeiros: CaCO<sub>3</sub> > Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > CaSO<sub>4</sub> > CaCl<sub>2</sub> > testemunha > MgCO<sub>3</sub>. No LRd textura argilosa, a ordem foi a seguinte: CaCO<sub>3</sub> > CaSO<sub>4</sub> > Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > testemunha > CaCl<sub>2</sub> > MgCO<sub>3</sub>. O fato de o tratamento MgCO<sub>3</sub> pH 6,0 ter causado um desenvolvimento das mudas inferior ao do tratamento CaCO<sub>3</sub> pH 6,0 demonstra que,

além de o cálcio limitar, nestes dois solos, o crescimento das plantas, prioritariamente em relação ao magnésio, provocou um estreitamento da relação Ca/Mg (Tabela 1), contribuindo para a diminuição da absorção de cálcio. O maior efeito do CaSO<sub>4</sub> no LRd em relação ao LEd deveu-se aos aumentos nas concentrações de Ca<sup>2+</sup> e AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, e à conseqüente

diminuição do Al<sup>3+</sup>. Tem sido documentado que a formação do par iônico AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup> diminui a toxidez de Al para as raízes dos cafeeiros (Pavan & Bingham 1982, Pavan et al. 1982). Este efeito do gesso em solos contendo Al foi também observado em trabalhos com árvores frutíferas (Pavan et al. 1987). Por outro lado, o menor desenvolvimento das mudas de cafe-

TABELA 3. Especificação química do alumínio na solução do LRd.

Tratamento	I* $\times 10^{-2}$ mol/l	Al <sub>t</sub> mmol/l	Al <sup>3+</sup> mmol/l	AlOH <sup>2+</sup> mmol/l	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> mmol/l	AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> m/mol/l
Testemunha	0,203	0,096	0,056	0,023	0,008	0,004
CaCO <sub>3</sub>	1,020	-	-	-	-	-
CaSO <sub>4</sub>	1,234	0,105	0,021	0,014	0,008	0,061
CaCl <sub>2</sub>	0,981	0,105	0,080	0,017	0,003	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,155	0,093	0,068	0,017	0,004	0,001
MgCO <sub>3</sub>	1,385	-	-	-	-	0,002

\* Força iônica

TABELA 4. Influências dos tratamentos no volume, comprimento e no peso da matéria seca das raízes, ramos e folhas das mudas de cafeeiros.

Tratamento	Volume raízes cm <sup>3</sup> /pl.	Comprimento raízes cm/pl.	Peso da matéria seca (g/pl.)			
			Raízes	Ramos	Folhas	Total
LRd						
Testemunha	7,60 b	1.980,0 a	1.430 b	1.969 bc	5,5	8.939 c
CaCO <sub>3</sub>	19,81 e	5.894,3 d	2.687 d	2.575 d	7.710 e	12.972 e
CaSO <sub>4</sub>	20,61 e	4.887,8 c	2.480 cd	2.358 cd	7.038 d	11.876 d
CaCl <sub>2</sub>	9,09 c	2.855,2 b	1.387 b	1.317 b	4.220 b	6.924 b
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,80 d	2.741,3 b	2.035 c	2.030 c	7.001 d	11.066 d
MgCO <sub>3</sub>	5,81 a	1.232,9 a	0.876 a	0.476 a	2.187 a	3.539 a
C.V. (%)	12,2	24,0	14,1	10,3	11,6	11,0
LEd						
Testemunha	6,90 b	2.302,9 b	0.682 b	0.366 b	1.669 b	2.717 b
CaCO <sub>3</sub>	23,24 e	5.145,5 d	4.887 e	3.438 e	8.141 d	16.466 b
CaSO <sub>4</sub>	15,37 c	3.142,8 c	2.289 c	1.572 c	4.449 c	8.310 c
CaCl <sub>2</sub>	15,48 c	2.576,3 b	2.035 c	1.169 c	4.306 c	7.510 c
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,73 d	3.447,6 c	3.535 d	2.771 d	6.520 d	12.826 d
MgCO <sub>3</sub>	2,97 a	814,3 a	0.256 a	0.163 a	0.300 a	0.719 a
C.V. (%)	15,2	25,9	16,8	14,2	13,0	15,3

Comparação de médias pelo teste de Tukey (5%).

eiros no LRd tratado com  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  deveu-se, provavelmente, à toxidez causada pelo  $\text{Al}^{3+}$  presente na solução do solo (Tabela 3).

Tem-se constatado que o primeiro sintoma de deficiência de cálcio é semelhante à toxidez causada pelo alumínio, caracterizando-se por uma diminuição no sistema radicular (Foy 1974). Na Tabela 4 são também apresentados os resultados dos três métodos de avaliações do sistema radicular: peso da matéria seca, volume e comprimento. Os três métodos mostraram-se sensíveis para detectar alterações no sistema radicular. A determinação do comprimento das raízes, além de ser uma avaliação demorada, apresentou maior coeficiente de variação, principalmente em decorrência da alta ramificação e da presença de raízes pequenas e finas que causam erros na contagem. As análises do volume e peso da matéria seca das raízes foram precisas e sensíveis, podendo ser facilmente adaptadas para trabalhos de rotina em laboratório com menores variações e erros metodológicos.

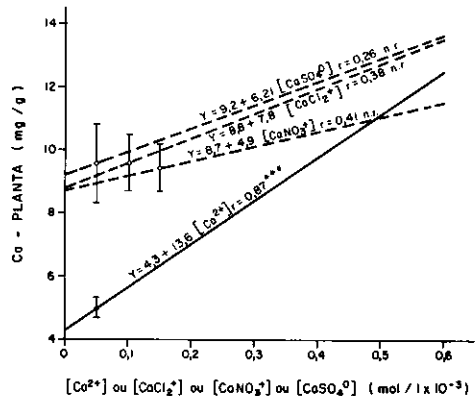
Na Tabela 5 é demonstrada a influência dos tratamentos na concentração de alumínio nas folhas das mudas dos cafeeiros no LRd. Os resultados refletem a importância da especiação química na interpretação da absorção de Al pelas raízes das plantas. Por exemplo, os aumentos nas concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  nos tratamentos com  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e do  $\text{AlSO}_4^+$ , no tratamento com  $\text{CaSO}_4$  (Tabela 3) proporcionaram, respectivamente, aumentos e diminuições na absorção de alumínio pelas raízes das plantas. Estes resultados são coerentes com os publicados anteriormente (Pavan & Bingham 1982, Pavan et al. 1982, Tanaka et al. 1987).

Os resultados da especiação química do cálcio apresentados na Tabela 2 foram utiliza-

**TABELA 5. Influência dos tratamentos na concentração de Al nas folhas das mudas de cafeeiros.**

Análise foliar	Tratamentos					
	Testemunha	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CaCl}_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{MgCO}_3$
Al ( $\mu\text{g/g}$ )	68 ± 6	30 ± 4	44 ± 6	225 ± 8	180 ± 6	56 ± 5

dos para interpretar a absorção de cálcio pelas mudas de cafeeiro (Fig. 1). Os resultados demonstram uma relação entre a concentração molar das espécies de cálcio na solução do solo com o teor total de cálcio absorvido pelas plantas. A absorção de cálcio pelas raízes apresentou alta correlação com a concentração da forma livre de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Os pares de íons  $\text{CaCl}^+$ ,  $\text{CaNO}_3^+$  e  $\text{CaSO}_4^0$  não apresentaram correlação significativa com o teor de cálcio na planta. Os resultados sugerem que a absorção de cálcio pelas raízes diminuiu com a redução da valência:  $\text{Ca}^{2+} > \text{CaNO}_3^+ \cong \text{CaCl}_2^+ > \text{CaSO}_4^0$ .



**FIG. 1. Influência dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaCl}_2^+$ ,  $\text{CaNO}_3^+$  e  $\text{CaSO}_4^0$  no teor de Ca-total absorvido pelas mudas de café.**

## CONCLUSÕES

1.  $\text{CaCO}_3$  pH 6,0 aumentou  $\text{Ca}^{2+}$  e eliminou  $\text{Al}^{3+}$  a solução do solo.
2.  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{CaNO}_3$  aumentaram  $\text{Al}^{3+}$  e diminuíram  $\text{Ca}^{2+}$  a solução do solo, em decorrência da formação dos íons  $\text{CaCl}^+$  e  $\text{CaNO}_3^+$ .
3.  $\text{CaSO}_4$  iminuiu  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  na solução do solo, em face da formação dos íons  $\text{AlSO}_4^+$  e  $\text{CaSO}_4^0$ .
4. A absorção de Ca pelas raízes de cafeeiro diminuiu com a redução da valência do íon:  $\text{Ca}^{2+} > \text{CaNO}_3^+ \cong \text{CaCl}^+ > \text{CaSO}_4^0$ .
5. O peso da matéria seca das plantas aumentou com a elevação de  $\text{Ca}^{2+}$  e diminuição de  $\text{Al}^{3+}$  a solução do solo.

## REFERÊNCIAS

- FOY, D.C. Effect of soil calcium availability on plant growth. In: CARSON, E.W. (ed.) **The plant root and its environment**. Charlottesville: Univ. Press of Virginia, 1974. p.565-600.
- FUOSS, R.M. Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions. **Journal of the American Chemical Society**, v.80, p.5059-5061, 1958.
- HODGES, T.K. Ion absorption by plant roots. **Advances in Agronomy**, v.25, p.163-207, 1973.
- HUE, N.V.; ADAMS, F. Indirect determination of microgram of sulfate by barium absorption spectroscopy. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.10, p.341-351, 1979.
- KUBOTA, L.T.; MIYAZAWA, M.; ISHIKAWA, D.N.; PAVAN, M.A. Método modificado de determinação de alumínio por ferron. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.21, n.12, p.1297-1302, 1986.
- MALAVOLTA, E.; DANTAS, J.P.; MORIAS, R.S.; NOGUEIRA, F.D. Calcium problem in Latin America. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.10, p.29-40, 1979.
- MIYAZAWA, E.; PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.M. Determinação espectrofotométrica de nitrato em extratos de solo sem redução química. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.20, p.129-133, 1985.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.M. Determination of Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, Fe and P in coffee, soybean, corn, sunflower, and pasture grass leaf tissues by HCl extraction method. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.15, p.141-148, 1984.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T. Toxicity of aluminum to coffee seedlings grown in nutrient solution. **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p.993-997, 1982.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PERYEA, F.J. Influence of calcium and magnesium salts on acid soil chemistry and calcium nutrition of apple. **Soil Science Society of America Journal**, v.51, p.1526-1530, 1987.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. Toxicity of aluminum to coffee in ultisols and oxisols amended with  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p.1201-1207, 1982.
- PEARSON, R.G. Acids and bases. **Soil Science**, v.151, p.1721-1727, 1963.
- PEARSON, R.G. Hard and softacids and bases. **Journal of American Chemical Society**, v.85, p.3533-3539, 1966.
- PINKAS, L.L.H. A method of measuring the volume of small root system. **Agronomy Journal**, v.56, p.90-91, 1964.
- RHOADES, J.R. Soluble salts. In: PAGE, A.L. (ed.). **Methods of soil analysis chemical and microbiological properties**. 2. Madison: American Society of Agronomy, 1982. Part 2. p.167-179. (Agronomy, 9).
- RITCHEY, K.D.; SILVA, J.E.; COSTA, V.F. Calcium deficiency in clayed B horizons of savannah oxisols. **Soil Science**, v.133, p.328-333, 1982.
- SILVA, J.J.R.F. da; WILLIAMS, R.J.P. The uptake of elements by biological systems. **Structure Bonding**, v.29, p.67-212, 1976.
- SPOSITO, G.; MATTIGOD, S.V. **GEOCHEM. A computer program for the calculation of chemical equilibrium in soil solution and other natural water systems**. Riverside: Kearney Foundation of Soil Science, University of California, 1980. 110p.
- TANAKA, A.; TADANO, T.; YAMAMOTO, K.; KAMURA, N. Comparison of toxicity to plants among  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlSO}_4^+$ , and Al-F complex ions. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.33, p.43-56, 1987.
- TENNANT, D. A test of a modified line intersect method of estimating root length. **Journal of Ecology**, v.63, p.995-1001, 1975.
- WILKINS, R.G.; EIGEN, M. The kinetics and mechanism of formation of metal complexes. In: GOUD, R.F. (ed.). **Mechanisms of inorganic reactions**. Washington: American Chemistry Society, 1965. p.55-56. (Adv. Chem. Ser., 49).