

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**MÉTODOS QUÍMICOS PARA A ESTIMATIVA DO
NITROGÊNIO DISPONÍVEL DO SOLO**

Renato Yagi

Orientador: Prof. Dr. Manoel Evaristo Ferreira

Co-orientadora: Profa. Dra. Mara Cristina Pessôa da Cruz

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Produção Vegetal).

JABOTICABAL - SÃO PAULO - BRASIL

Julho de 2008

Y12m Yagi, Renato
Métodos químicos para a estimativa do nitrogênio disponível do solo/ Renato Yagi. -- Jaboticabal, 2008
v, 120 f.; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2008
Orientador: Manoel Evaristo Ferreira
Banca examinadora: José Ricardo Mantovani, Tsuioshi Yamada, Heitor Cantarella, Wanderley José de Melo
Bibliografia

1. Análise química de solo. 2. Seleção de métodos químicos. 3. Calibração de análise de solo. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.416.1

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação –
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

RENATO YAGI – Nascido em 2 de março de 1977, na cidade de Socorro-SP, graduou-se Engenheiro Agrônomo pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Câmpus de Jaboticabal, em julho de 2001. Obteve, em dezembro de 2003, título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo) pela mesma instituição. Em agosto de 2004 iniciou doutoramento em Agronomia (Produção Vegetal). Da iniciação científica, na graduação, ao curso de doutoramento, atuou na área da Fertilidade do Solo, sob orientação do Prof. Dr. Manoel Evaristo Ferreira e da Profa. Dra. Mara Cristina Pessoa da Cruz. Durante a pós-graduação foi bolsista da CAPES, CNPq e FAPESP, obtendo conceitos “A” na totalidade das disciplinas cursadas. Realizou trabalho de conclusão de curso (graduação) e dissertação de mestrado sobre o assunto “matéria orgânica do solo”, os quais resultaram na publicação de dois artigos científicos (*Scientia Agricola*, v.60, p.549-557, 2003; v.62, p.374-380, 2005). Em 2006, junto à disciplina Nutrição de Plantas realizada no curso de doutorado, publicou artigo científico sobre adubação de sorgo com zinco via sementes (*Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.41, p.655-660, 2006). É co-autor de dois artigos científicos ligados à Fertilidade do Solo (*Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.42, p.843-850, 2007; *Acta Scientiarum*, v.30, p.285-291, 2008). Na graduação e pós-graduação participou de 4 congressos, 1 simpósio e 2 reuniões científicas. Durante o mestrado, lecionou química em curso preparatório ao vestibular e realizou estágio docência junto à disciplina Fertilidade do Solo do curso de graduação em Agronomia. Atuou como palestrante na Semana de Ciência e Tecnologia Agropecuária (SECITAP) nos anos de 2005, 2007 e 2008 e na disciplina Fertilidade do Solo (pós-graduação) nos anos de 2005 e 2007. Participou de 5 bancas de avaliação de trabalhos de conclusão de curso em Agronomia e foi assessor científico de dois periódicos científicos (*Revista Brasileira de Fruticultura*; *Bragantia*). Ao final do doutoramento, assumiu, por meio de concurso público, cargo de docente no Centro Tecnológico de Educação Federal (CEFET), unidade de São Roque-SP.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."

Francisco Cândido Xavier

Ao Professor Manoel Evaristo e à Professora Mara,
não somente por terem atuado ativamente nesta pesquisa,
participando de instalações,
colheitas manuais de experimentos a campo,
ou investindo tempo e recursos,
mas principalmente por terem sido os responsáveis
pelas orientações e pelas oportunidades
que culminaram em minha pós-graduação,
e em especial neste doutoramento.
Com a mesma estima e gratidão,

OFEREÇO

Aos meus pais, Yukio e Tomiko, e irmãos, Marcela e Reinaldo,
meus melhores amigos em todos os momentos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – FCAV, Câmpus de Jaboticabal, pela formação profissional recebida nos cursos de graduação e pós-graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela concessão da bolsa de estudos e do auxílio à pesquisa, fundamentais para a concretização do presente trabalho.

À Eng^a. Agr^a. MSc. Milaine Trabuco, pela pronta disposição em disponibilizar e em conceder áreas experimentais para esta pesquisa, por participar efetivamente de instalações e/ou colheitas de experimentos em laboratório, em casa de vegetação e a campo, e, especialmente, pela amizade demonstrada. Os meus sinceros agradecimentos!

Ao Eng. Agr. Leonardo Mella de Godoi, pela ajuda essencial na coleta de solos e na realização de experimentos em laboratório, casa de vegetação e a campo, e, especialmente, pelo cultivo mútuo e incessante do gosto pelas pesquisas feitas. Muito obrigado, mesmo!

Ao Sr. José Roberto Trabuco, pela concessão das áreas experimentais, e aos seus filhos, Ely Roberto Trabuco e José Ricardo Trabuco, pelo auxílio aos experimentos na Fazenda Corcovo.

Ao Eng. Agr. Dr. Luiz Alberto Navarro de Araújo, e sua esposa, Sra. Margarida Araújo, pela concessão de área experimental e pela hospitalidade dispensada nas visitas à Fazenda Lago Azul.

Ao Prof. Dr. José Ricardo Mantovani, grande amigo e incentivador, pelas sugestões apresentadas a esta tese.

Ao Dr. Tsuioshi Yamada, ao Dr. Heitor Cantarella e ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo, pelas críticas e sugestões construtivas dadas a esta tese.

Ao Prof. Dr. José Frederico Centurion, pelas análises granulométricas dos solos empregados.

Ao Prof. Dr. José Carlos Barbosa, pela colaboração sempre prestativa nas análises estatísticas dos trabalhos.

Ao Prof. Vitório Barato Neto, pelas correções gramaticais da tese.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	iii
SUMMARY.....	iv
CAPÍTULO 1 – Considerações gerais.....	1
1.1. Referências.....	10
CAPÍTULO 2 – MINERALIZAÇÃO POTENCIAL E LÍQUIDA DE NITROGÊNIO EM SOLOS	18
2.1. Introdução.....	19
2.2. Material e Métodos.....	22
2.3. Resultados e Discussão.....	26
2.4. Conclusões.....	35
2.5. Referências.....	36
CAPÍTULO 3 – SELEÇÃO DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA ESTIMATIVA DA DISPONIBILIDADE DE NITROGÊNIO DO SOLO.....	40
3.1. Introdução.....	42
3.2. Material e Métodos.....	45
3.3. Resultados e Discussão.....	57
3.4. Conclusões.....	77
3.5. Referências.....	77
CAPÍTULO 4 – CALIBRAÇÃO DE ANÁLISE QUÍMICA DE SOLO PARA RECOMENDAÇÃO DE ADUBAÇÃO NITROGENADA PARA CULTURA DO MILHO.....	84
4.1. Introdução.....	85

4.2. Material e Métodos.....	88
4.3. Resultados e Discussão.....	98
4.4. Conclusão.....	111
4.5. Referências.....	112

MÉTODOS QUÍMICOS PARA A ESTIMATIVA DO NITROGÊNIO DISPONÍVEL DO SOLO

RESUMO – Foram avaliados 16 índices químicos de disponibilidade de N para a cultura do milho em 22 solos do Estado de São Paulo. Os índices químicos de disponibilidade de N foram matéria orgânica, N total, N inorgânico e N extraído com $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}$, tampão fosfato-borato, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ e KCl a quente/MgO ou NaOH. Métodos biológicos de incubação de solo em condições aeróbias (35°C por 30 semanas) e anaeróbias (40°C por 7 dias), e experimento em casa de vegetação tendo o milho como planta-teste foram utilizados como padrões de referência para os índices químicos. Os métodos de extração do N disponível com KCl a quente/MgO e $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ apresentaram as melhores correlações com índices biológicos de mineralização ou disponibilidade de N. Na calibração destes métodos a partir de dois experimentos em vasos e em casa de vegetação, foram obtidos valores de nível crítico (NC) de N disponível que variaram de 33,0 a 35,0 mg dm^{-3} e de 430 a 525 mg dm^{-3} , respectivamente. A partir destes valores de NC foram calculadas doses de N recomendadas (DR), com base em análise de N disponível em amostras de solo iniciais de três experimentos a campo e em experimento de incubação de solo em laboratório. A calibração dos métodos de análise para Nd do solo permitiu a obtenção do nível crítico de 35,0 mg dm^{-3} para o método do KCl a quente, como limite das classes de resposta e não resposta à adubação nitrogenada para a cultura do milho. Não foi possível calibrar o método de determinação de Nd com solução sulfocrômica.

Palavras-Chave: Análise de solo, seleção de métodos químicos, N potencialmente mineralizável, calibração de análise de solo, *Zea mays* L.

CHEMICAL METHODS FOR ESTIMATIVE OF THE SOIL NITROGEN AVAILABLE

SUMMARY – Were evaluated 15 chemical indices for N availability for corn crop in 22 Sao Paulo State soils. The chemical indices of N availability were soil organic matter, total N, inorganic N and N extracted with $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}$, phosphate-borate buffer, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, hot KCl/MgO or NaOH . Biological methods of soil incubation under aerobic conditions (35°C for 30 weeks) and anaerobic (40°C for 7 days), and experiment in a greenhouse taking the corn as test-plant were used as benchmarks for the chemical indices. The methods of extracting the N available with hot KCl/MgO and $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ showed the best correlation with N biological mineralization or availability. In the calibration of these methods from two experiments in pots and in greenhouse, were obtained critical level (CL) values of N available that ranged from 33.0 to 35.0 mg dm^{-3} and 430 to 525 mg dm^{-3} , respectively. From these CL values were recommended N rates (NR), based on N available analysis in initial soil samples from three experiments in the field and in soil incubation in laboratory. In just one of the field experiments was possible to calculate NR of maximum economic efficiency, which were compared with NR. The calibration of the methods of analysis for N available soil allowed the achievement of CL of 35.0 mg dm^{-3} for the hot KCl method, as the limit of the classes of response and no response to nitrogen fertilization to corn cultivation. It was not possible to calibrate the method of determining of N available with sulfocromic solution.

Keywords: Soil analysis, selection of methods, potentially mineralizable N, calibration of soil analysis: *Zea mays* L.

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

A utilização da análise química de solo para predizer as necessidades de corretivos e de adubos das culturas, geralmente, atende a critérios de eficiência, praticidade e precisão, que a tornam fundamental em uma agricultura competitiva e ambientalmente responsável. Apesar disso, no Estado de São Paulo e na maioria dos estados do Brasil, o nitrogênio, nutriente mais caro, exigido em maior quantidade pela maioria das plantas cultivadas, poluente e potencialmente tóxico para plantas e animais, não é recomendado com base em análise química de solo.

No Estado de São Paulo, a recomendação de adubação nitrogenada para culturas anuais é baseada em expectativa de produtividade e histórico de cultivo (RAIJ et al., 1996), enquanto nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina e na região do Cerrado ela é feita com base na expectativa de produtividade, no histórico de cultivo e também nos teores de matéria orgânica do solo (CANTARELLA, 2007). Nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, pesquisas têm demonstrado relações positivas entre a matéria orgânica do solo e o nitrogênio mineralizado em incubação de solo (PÖTTKER & TEDESCO, 1979; REICHMANN SOBRINHO, 1989; CAMARGO et al., 1997; RHODEN et al., 2006a), a absorção do nitrogênio ou a resposta ao nutriente por culturas anuais em casa de vegetação ou a campo (ANGHINONI, 1986; GIANELLO et al., 2000; RHODEN et al., 2006a,b). Experimentos clássicos realizados no Estado de São Paulo, particularmente com a cultura do milho, sustentam, no entanto, a decisão de não utilizar os teores de matéria orgânica para predizer a resposta da cultura ao nitrogênio (RAIJ et al., 1981).

O uso da expectativa de produtividade como critério para aplicar nitrogênio para a cultura do milho deve-se ao fato de que esse nutriente não se acumula no solo em formas prontamente disponíveis, e em solos de boa fertilidade ou devidamente corrigidos, é o nitrogênio que controla os níveis de produtividade da cultura (CANTARELLA, 1993). Em uma primeira aproximação, as doses de

nitrogênio recomendadas são obtidas por meio de curvas de resposta à adubação nitrogenada, em condições de campo, com dados de vários experimentos, em diferentes locais e anos agrícolas (CANTARELLA & RAIJ, 1986; CANTARELLA, 2007). Segundo MULVANEY et al. (2006), esse critério de recomendação de nitrogênio para o milho pressupõe que a mineralização do nitrogênio orgânico do solo seja uma fonte negligenciável, o que, em contrapartida, implica que a produção sem a aplicação de nitrogênio é suprida por uma proporção fixa do nitrogênio absorvido do solo, substancialmente menor do que a proveniente do fertilizante nitrogenado. Contudo, resultados obtidos por GAVA et al. (2006) demonstraram exatamente o contrário: ao aplicarem 100 kg ha^{-1} de ^{15}N -uréia ao milho, cultivado tanto em sistema convencional quanto em plantio direto, observaram que 43 kg ha^{-1} de N na parte aérea foram provenientes do fertilizante marcado (25% do total absorvido), enquanto o restante, cerca de 129 kg ha^{-1} de N, foram absorvidos de outras fontes, principalmente da mineralização do nitrogênio orgânico do solo. Essas informações vêm ao encontro do citado por LORY & SCHARF (2003), de que recomendações de nitrogênio para o milho, com base em expectativa de produtividade, têm pouca habilidade para estimar a dose máxima econômica do nutriente para a cultura devido aos erros implícitos desse procedimento na estimativa do suprimento de nitrogênio pelo solo. Nessa mesma linha de raciocínio, para KHAN et al. (2001), uma recomendação com base em produtividade pode ter méritos a longo prazo, porém sub ou superfertilizações com nitrogênio podem ocorrer em determinada safra se a disponibilidade de nitrogênio do solo não for considerada.

Dessa forma, o nitrogênio inorgânico liberado com a mineralização do nitrogênio orgânico do solo deve ser considerado para o uso eficiente de fertilizantes nitrogenados (MULVANEY et al., 2001; WANG et al., 2001). O processo de mineralização do nitrogênio orgânico do solo envolve a decomposição das formas protéicas em aminoácidos (aminização) e dos aminoácidos em amônio (N-NH_4^+) (amonificação); complementar à mineralização do nitrogênio orgânico, tem-se o processo de nitrificação, que é a oxidação do N-

NH_4^+ às formas nítricas, nitrito (N-NO_2^-) e nitrato (N-NO_3^-) (RAIJ, 1991; CANTARELLA, 2007). Em solos com aeração e drenagem suficientes, existe predominância de N-NO_3^- em relação ao N-NH_4^+ , sendo que o N-NO_2^- possui caráter efêmero no solo e é rapidamente convertido a N-NO_3^- (RAIJ, 1991). As principais formas de nitrogênio absorvidas pelas plantas, N-NO_3^- e N-NH_4^+ , são transportadas para o interior do citoplasma das células vegetais por meio de carregadores específicos, de baixa e de alta afinidade e com gasto de energia para ambos, para, posteriormente, serem assimiladas em aminoácidos e proteínas por via enzimática (BREDEMEIER & MUNDSTOCK, 2001).

Os teores de N-NO_3^- têm sido utilizados para balizar a adubação nitrogenada de cobertura para o milho em duas situações: em amostras coletadas pouco antes do plantio, à profundidade de 0 a 60 ou 90 cm, procedimento conhecido como *Pre Plant Nitrate Test* (PPNT) (BUNDY & MALONE, 1988); e em amostras coletadas na camada de 0 a 30 cm de profundidade, quando as plantas apresentam de 15 a 30 cm de altura (MAGDOFF et al., 1984), procedimento designado *Magdoff Pre-Sidedress Nitrate Test* (PSNT) (MAGDOFF, 1991). O desenvolvimento desses métodos de avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo, segundo revisão feita por MULVANEY et al. (2001), iniciou-se primeiramente com o PPNT em regiões semi-úmidas do Canadá e EUA, visando a contabilizar o carregamento e a contribuição do N-NO_3^- por cultivos antecedentes; em seguida, o procedimento foi aplicado em regiões úmidas dos EUA, em solos de textura argilosa e média, e, finalmente, o PSNT foi proposto para regiões úmidas dos EUA. Ambos os procedimentos têm sido limitados pela possibilidade de ocorrência de condições climáticas adversas antes da adubação de cobertura, e pela grande variabilidade espacial e temporal nos teores de N-NO_3^- do solo decorrente de processos como mineralização, imobilização, desnitrificação e lixiviação (KHAN et al., 2001; MULVANEY et al., 2001).

O N-NO_3^- pode ser lixiviado devido à sua forte repulsão pelas cargas negativas do complexo coloidal do solo. A calagem e a adubação fosfatada podem acentuar as perdas de N-NO_3^- por lixiviação e, em função desse processo, o lençol

freático e os cursos d'água podem ser contaminados (DYNIA & CAMARGO, 1999). A lixiviação de N-NO_3^- também causa o carreamento de cátions em profundidade, resultando em perdas de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ da camada arável (MULVANEY et al., 2006). Quando em excesso no solo e sob condições que o impedem de ser assimilado em aminoácidos, o N-NO_3^- tende a acumular-se nas plantas (MAYNARD et al., 1976). Ingerido pelo homem, é reduzido por microorganismos presentes na saliva a N-NO_2^- , o qual pode levar crianças à morte por metemoglobinemia devido ao impedimento do transporte de oxigênio no sangue, ou o mesmo pode reagir com aminas e originar compostos nitrosos, como as nitrosaminas, que são carcinogênicos (SWANN, 1975). Problemas ambientais com o excesso de NO_3^- também ocorrem em solos sob condições redutoras, que resultam na liberação de óxido nitroso (N_2O), um dos gases potencialmente mais danosos para o aquecimento global (CANTARELLA, 2007). A contaminação das águas sub e superficiais por N-NO_3^- tem sido freqüentemente usada como uma das principais justificativas da busca por métodos químicos de avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo para recomendação de adubação para as plantas (MAGDOFF et al., 1984; GIANELLO & BREMNER, 1988; HONG et al., 1990; SMITH & LI, 1993; KHAN et al., 2001; MULVANEY et al., 2001; WANG et al., 2001).

Em trabalhos de seleção ou de desenvolvimento de métodos químicos para a avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo, métodos biológicos de incubação para estimar a mineralização de nitrogênio são utilizados como referência (KEENEY & BREMNER, 1966; NÔMMIK, 1976; STANFORD, 1978; SAHRAWAT, 1980, 1982a; GIANELLO & BREMNER, 1986a,b, 1988; OLIVEIRA, 1989; ILA'AVA & WARING, 1992; CANTARELLA et al., 1994; JALIL et al., 1996; ELKARIM & USTA, 2001; WANG et al., 2001). De maneira geral, os métodos biológicos de incubação consistem no condicionamento de amostras de solo em condições aeróbias ou anaeróbias, sob temperatura controlada, para a determinação das quantidades de nitrogênio mineralizadas em determinados períodos de tempo (CANTARELLA, 2007). Em trabalhos de seleção de métodos

para a estimativa do nitrogênio disponível do solo, utiliza-se tradicionalmente o procedimento proposto por STANFORD & SMITH (1972), em que misturas de solo e areia lavada, acondicionadas em tubos percoladores, são mantidas sob incubação em condições aeróbias à temperatura constante de 35°C. São feitas extrações e determinações do nitrogênio mineralizado em 2; 4; 8; 12; 16; 22 e 30 semanas do início da incubação, fazendo-se a aplicação de solução nutritiva sem nitrogênio em cada período. A partir das quantidades de nitrogênio mineralizadas, acumuladas ao final das 30 semanas do início da incubação, calcula-se o valor do nitrogênio potencialmente mineralizável (N_0) do solo, o qual corresponde à fração do nitrogênio orgânico, a qual seria mineralizada conforme uma cinética exponencial de primeira ordem. O valor de N_0 representa outro padrão de referência em trabalhos de seleção de métodos químicos (GIANELLO & BREMNER, 1986; JALIL et al., 1996). Outro método biológico de incubação de solo comumente utilizado é o de curta duração sob condições anaeróbias (KEENEY & BREMNER, 1966). Com esse procedimento, determina-se a quantidade de $N-NH_4^+$ mineralizada após incubação de solo por período de sete dias à temperatura de 40°C, em condição de anaerobiose obtida com excesso de água (*waterlogged*).

Em trabalhos de seleção de métodos químicos para nitrogênio disponível, talvez o mais correto seja a comparação com a absorção de nitrogênio pelas plantas (CANTARELLA, 1989; GIANELLO et al., 2000). Ambos os métodos, químicos e biológicos, fornecem estimativas dos chamados “índices de disponibilidade de nitrogênio” (CANTARELLA, 2007). Os métodos de incubação de solo para a estimativa da mineralização de nitrogênio podem ser realizados em condições aeróbias ou anaeróbias (*waterlogged*), em períodos de longa ou curta duração (OLIVEIRA, 1989). A mineralização do nitrogênio, nestes casos, refere-se às quantidades líquidas, pois não são contabilizados o consumo e as perdas de nitrogênio por processos de desnitrificação, volatilização, imobilização, etc. (WANG et al., 2001).

Na literatura, os resultados da mineralização líquida do nitrogênio orgânico dos solos são vinculados particularmente ao ajuste a modelos matemáticos, que, por sua vez, são utilizados para interpretar a resposta microbiológica (CAMARGO et al., 1997). Provavelmente, o ajuste mais utilizado é o que fornece o valor do nitrogênio potencialmente mineralizável (N_0), conceito preconizado por STANFORD & SMITH (1972), o qual parte da premissa de que o processo de mineralização do nitrogênio pode ser descrito por uma equação exponencial de primeira ordem. No entanto, muitos outros modelos têm sido avaliados, como variações do modelo exponencial simples, modelos exponenciais duplos e suas variações, além de modelos hiperbólicos e parabólicos (CAMARGO et al., 2002; PEREIRA et al., 2005). Com o aumento do número de variáveis, os modelos matemáticos têm apresentado bons ajustes aos resultados dos métodos de incubação. Contudo, há um aumento do grau de indefinição dessas variáveis, dificultando a compreensão de suas implicações teóricas e biológicas (WANG et al., 2003).

Há consenso quanto ao fato de que, embora os métodos biológicos de incubação de solo forneçam resultados mais confiáveis, eles são menos simples e rápidos que os métodos químicos, características que credenciam estes últimos para um possível uso em rotina (KEENEY & BREMNER, 1966; GIANELLO & BREMNER, 1986a; ILA'AVA & WARING, 1992; ECIOLAZA & OLIVEIRA, 1993; JALIL et al., 1996; SMITH & LI, 1993; ELKARIM & USTA, 2001). Muitos métodos químicos têm sido avaliados para a estimativa da disponibilidade de nitrogênio do solo, utilizando como extratores soluções ácidas, alcalinas e salinas diluídas (CANTARELLA & RAIJ, 1986; OLIVEIRA, 1989; REICHMANN SOBRINHO, 1989), com alta, média ou baixa intensidade de extração (STANFORD, 1982; GIANELLO et al., 2000).

Os métodos de intensidade alta de extração são assim classificados porque removem quantidades grandes de nitrogênio, as quais se correlacionam estreitamente ao N total; os métodos de intensidade média ou intermediária não têm sido definidos por quaisquer quantidades de nitrogênio extraídas, sendo

apenas identificados por princípios de extração por hidrólise alcalina ou oxidação ácida; já os métodos de intensidade baixa de extração ou brandos extraem, supostamente, quantidades de nitrogênio que podem ser derivadas do compartimento biologicamente ativo do solo (STANFORD, 1982).

Os teores de matéria orgânica e de N total do solo são exemplos de índices de disponibilidade de extração intensa (GIANELLO et al., 2000). Tem sido demonstrado repetidamente que o N total não é índice confiável de disponibilidade de nitrogênio para muitos solos (STANFORD, 1982). De acordo com WANG et al. (2001), o N total do solo representa um compartimento dezenas ou centenas de vezes maior que o compartimento do nitrogênio prontamente disponível para as plantas, e a sua disponibilidade, por ser regida por diversos fatores seria demasiadamente simplificada pela medida do N total. MAGDOFF (1991) já havia citado que os teores de N total, ou variáveis que se correlacionam a ele, não são adequadas para predizer a disponibilidade de nitrogênio para as plantas em muitos tipos de solos e condições de manejo.

Embora o N total não seja considerado índice confiável para a avaliação da disponibilidade do nutriente, tem-se, por outro lado, que eles têm explicado, ao longo do tempo, também repetidamente, as quantidades de nitrogênio orgânico mineralizadas em métodos de incubação de curta e longa duração, em condições aeróbias e anaeróbias (PÖTTKER & TEDESCO, 1979; OLIVEIRA, 1989; REICHMANN SOBRINHO, 1989; GIANELLO & BREMNER, 1986b; CAMARGO et al., 1997; RHODEN et al., 2006a). No próprio trabalho de WANG et al. (2001), em que está a argumentação contrária ao uso do N total como medida de disponibilidade, foi observado que o N total do solo explicou 69% e 91% da mineralização bruta de nitrogênio (^{15}N) em métodos de incubação anaeróbia e aeróbia de solos da Austrália, respectivamente. Portanto, infere-se que as considerações sobre o N total como medida ineficiente da disponibilidade de nitrogênio do solo podem ser caracterizadas como dogmáticas, assim como qualificado por NOVAIS (1996) para outros conceitos considerados como inquestionáveis na área da fertilidade do solo.

CANTARELLA & RAIJ (1986) citam que embora seja pouco provável que métodos de incubação de solo de curta duração e métodos químicos forneçam estimativas seguras da disponibilidade de nitrogênio do solo devido a fatores climáticos pouco previsíveis, os mesmos podem ser úteis se calibrados para solos de uma região e se usados em conjunto com medidas das condições climáticas. Assim, um método químico pode tornar-se uma ferramenta útil para a recomendação de adubação nitrogenada, especialmente se for visto como parte de um sistema de recomendação, e não como um componente único dele (CANTARELLA, 1989).

Dentre os métodos químicos usados para a estimativa da disponibilidade de nitrogênio do solo, muitos poderiam ser citados, porém o objetivo com o presente capítulo não é o de revisar exaustivamente a literatura. Anteriormente, outros autores brasileiros já dedicaram grande parte de suas teses ou dissertações a extensas revisões de literatura sobre o assunto (OLIVEIRA, 1987; REICHMANN SOBRINHO, 1989; PEREIRA, 1993). A pesquisa com métodos químicos para a estimativa da disponibilidade de nitrogênio é contraditória, havendo sucessos e fracassos para um mesmo extrator (CANTARELLA, 1989).

De particular interesse para as condições do Estado de São Paulo é o procedimento de determinação de N com solução sulfocrômica, por aproveitar o preparo da amostra para determinação de matéria orgânica. O procedimento de extração que utiliza solução contendo $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 , é utilizado para a determinação do carbono orgânico do solo (WALKLEY & BLACK, 1934), e é considerado padrão de referência para a determinação dos teores de matéria orgânica do solo por colorimetria com solução contendo $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ e H_2SO_4 , o chamado método da Dakota do Sul modificado (QUAGGIO & RAIJ, 1979). As soluções de dicromato ou cromato ácido também foram propostas para a determinação do N total do solo (FLOWERS & BREMNER, 1991a,b). NÔMMIK (1976) avaliou digestões com dicromatos ou cromatos ácidos (H_3PO_4 com $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$, K_2CrO_4 ou CrO_3), para a estimativa do nitrogênio orgânico mineralizável em solos ácidos de florestas da Suécia, obtendo correlações

múltiplas significativas entre o nitrogênio mineralizado em método de incubação aeróbia de curta duração e as quantidades de amônia (N-NH_3) e dióxido de carbono (C-CO_2) liberadas durante a digestão com as soluções sulfocrômicas. Esses resultados forneceram precedentes para os estudos de SAHRAWAT (1980, 1982a), nos quais foi avaliado o uso da solução contendo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4 para a estimativa de índices de mineralização e disponibilidade de nitrogênio para solos cultivados com arroz inundado nas Filipinas. Posteriormente, SAHRAWAT (1982b) modificou o método de WALKLEY & BLACK (1934), para a determinação conjunta dos teores de carbono orgânico e de nitrogênio mineralizável, obtendo correlação ($r = 0,98^{**}$) entre este último e as quantidades de nitrogênio mineralizadas em método de incubação anaeróbia de curta duração. Outros estudos envolvendo a digestão com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4 têm sido feitos para a determinação conjunta de carbono e nitrogênio totais em solo (DOYLE & SCHIMEL, 1998; PÉREZ et al., 2001).

Os métodos químicos que utilizam solução de KCl 2 mol L^{-1} , com aquecimento a 100°C por 4 horas (GIANELLO & BREMNER, 1986a), e o tampão fosfato-borato a pH 11,2 (GIANELLO & BREMNER, 1988), adaptados de procedimentos preexistentes, resultaram em boas correlações com métodos de incubação utilizando solos do Brasil, e receberam atenção especial da pesquisa nas duas últimas décadas. Quando comparados entre si e com mais dez outros métodos químicos, utilizando como referência métodos biológicos de incubação de solo, em condições aeróbias e anaeróbias, os resultados indicaram a eficácia, a praticidade e a precisão do método que utiliza KCl a quente para a estimativa da mineralização do nitrogênio orgânico de solos dos EUA (GIANELLO & BREMNER, 1986b). Após esses trabalhos, muitos outros atestaram a eficiência do método que utiliza KCl a quente, dentre os quais podem ser citados os trabalhos de OLIVEIRA (1989), de ILA´AVA & WARING (1992), de ECIOLAZA & OLIVEIRA (1993), de JALIL et al. (1996), de CANTARELLA et al. (1994), de CURTIN & WEN (1999), de ELKARIM & USTA (2000), de GIANELLO et al. (2000), de WANG et al. (2001) e de PICONE et al. (2002).

Por outro lado, não foram observados resultados satisfatórios entre os resultados obtidos com o método que utiliza KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986a) e a absorção de nitrogênio por culturas de cereais em condições de campo (HONG et al., 1990; McTAGGART & SMITH, 1993; WALLEY et al., 2002; CANTARELLA, 2007). Este não é apenas um caso isolado, pois diversos levantamentos da literatura têm indicado que índices biológicos ou químicos que têm apresentado bons resultados em condições de laboratório ou casa de vegetação, não têm sido eficientes para predizer a disponibilidade de nitrogênio em condições de campo (FOX & PIEKIELEK, 1984). Por outro lado, a utilização de um método químico para fins de avaliação da fertilidade do solo e recomendação de adubação deve ser feita somente após ser observada existência de correlação entre seus resultados e a resposta de determinada cultura à adubação (RAIJ, 1991). No caso específico da cultura do milho, uma quantidade limitada de pesquisas tem sido publicada a respeito de correlação e calibração de métodos químicos para a estimativa da disponibilidade de nitrogênio do solo para as plantas (BARKER et al., 2006).

Nos capítulos subseqüentes, serão apresentados os resultados da presente pesquisa, na seguinte seqüência: Mineralização potencial e líquida de nitrogênio em solos (Capítulo 2). Seleção de métodos químicos para a avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo (Capítulo 3). Calibração de análise química de solo para recomendação de adubação nitrogenada para cultura do milho (Capítulo 4).

1.1. Referências

ANGHINONI, I. ADUBAÇÃO NITROGENADA NOS ESTADOS DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA. In: SANTANA, N.B.M. (Ed). **Adubação nitrogenada no Brasil**. Ilhéus, CEPLAC-SBCS, 1986. p.1-18.

- BARKER, D.W.; SAWYER, J.E.; AL-KAISI, M.M.; LUNDVALL, J.P. Assesment of the Amino Sugar-Nitrogen Test on Iowa soils: II. Field correlation and calibration. **Soil Science Society of America Journal**, v.98, p.1352-1358, 2006.
- BUNDY, L.G.; MALONE, E.S. Effect of residual profile nitrate on corn response to applied nitrogen. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, p.1377-1383, 1988.
- BREDEMEIR, C.; MUNDSTOCK, C. R. Regulação da absorção e assimilação de nitrogênio nas plantas. **Ciência Rural**, v.30, p.365-372, 2001.
- CAMARGO, F.A.O.; GIANELLO, C.; VIDOR, C. Potencial de mineralização do nitrogênio em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.575-579, 1997.
- CAMARGO, F.A.O.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M.J.; RIBOLDI, J.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. Empirical models to predict soil nitrogen mineralization. **Ciência Rural**, v.32, p.393-399, 2002.
- CANTARELLA, H. Matéria orgânica e nitrogênio do solo. In: BÜLL, L.T.; ROSOLEM, C.A. (Eds.) **Interpretação de análise química de solo e planta para fins de adubação**. Botucatu, Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais. 1989. p.37-74.
- CANTARELLA, H. Calagem e adubação do milho. In: BÜLL, L.T.; CANTARELLA, H. (Eds.) **Cultura do milho. Fatores que afetam a produtividade**. Piracicaba, POTAFOS, 1993. p.147-196.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, SBCS, 2007. p.375-470.
- CANTARELLA, H.; MATTOS Jr., D.; RAIJ, B. van. Lime effect on soil N availability indexes as measured by plant uptake. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.989-1006, 1994.

- CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Adubação nitrogenada no Estado de São Paulo. In: SANTANA, N.B.M., (Ed.) **Adubação nitrogenada no Brasil**. Ilhéus, CEPLAC-SBCS, 1986. p.47-79.
- CURTIN, D.; WEN, G. Organic matter fractions contributing to soil nitrogen mineralization potential. **Soil Science Society of America Journal**, v.63, p.410-415, 1999.
- DOYLE, A.; SCHIMEL, P. Dichromate digestion and simultaneous colorimetry of microbial carbon and nitrogen. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, p.937-941, 1998.
- DYNIA, J.F.; CAMARGO, O.A. Retenção de nitrato num solo de carga variável. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, p.141-144, 1999.
- ECIOLAZA, M.C.B.; OLIVEIRA, S.A. Teste de extratores químicos para avaliação da disponibilidade de nitrogênio em solos do Distrito Federal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.28, p.523-532, 1993.
- ELKARIM, A.K.H.A.; USTA, S. Evaluation of some chemical extraction methods used as indices of soil nitrogen availability in Polatli State Farm Soils in Ankara Province. **Turkey Journal of Agriculture and Forestry**, v.25, p. 337-345, 2001.
- FLOWERS, T.H.; BREMNER, J.M. A rapid dichromate procedure for routine estimation of total nitrogen in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.1409-1416, 1991a.
- FLOWERS, T.H.; BREMNER, J.M. Evaluation of a rapid chromic acid method for determination of total nitrogen in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.1417-1422, 1991b.
- FOX, R.H.; PIEKIELEK, W.P. Relationships among anaerobically mineralized nitrogen, chemical indexes, and nitrogen availability to corn. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p.1087-1090, 1984.
- GAVA, G.J.C.; TRIVELIN, P.C.O.; OLIVEIRA, M.W.; HEINRICHS, R.; SILVA, M.A. Balanço do nitrogênio da uréia (^{15}N) no sistema solo-planta na implantação da semeadura direta na cultura do milho. **Bragantia**, v.65, p.477-486, 2006.

GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. A simple chemical method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 17, p.195-214, 1986a.

GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. Comparison of chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.17, p.215-236, 1986b.

GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. A rapid steam distillation method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.19, p.1551-1568, 1988.

GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O.; REICHMANN, E.; TEDESCO, M.J. Avaliação da disponibilidade do nitrogênio do solo estimada por métodos químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.93-101, 2000.

HONG, S.D.; FOX, R.H.; PIEKIELEK, W.P. Field evaluation of several chemical indexes of soil nitrogen availability. **Plant and Soil**, v.123, p. 83-88, 1990.

ILA'AVA, V.P.; WARING, S. Comparison of two chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.23, p.157-164, 1992.

JALIL, A.; CAMPBELL, C.A.; SCHOENAU, J.; HENRY, J.L.; JAME, Y.W.; LAFOND, G.P. Assesment of two chemical extraction methods as indices of available nitrogen. **Soil Science Society of America Journal**, v.60, p.1954-1960, 1996.

KEENEY, D.R.; BREMNER, J.M. Comparison and evaluation of laboratory methods of obtaining an index of soil nitrogen availability. **Agronomy Journal**, v.58, p.498-503, 1966.

KHAN, S.A.; MULVANEY, R.L.; HOEFT, R.G. A simple soil test of detecting sites that are nonresponsive to nitrogen fertilization. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1751-1760, 2001.

LORY, J.A.; SCHARF, P.C. Yield goal versus delta yield for predicting fertilizer nitrogen need in corn. **Agronomy Journal**, v.95, p.994-999, 2003.

- MAGDOFF, F.R. Field nitrogen dynamics: implications for assessing N availability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.1507-1517, 1991.
- MAGDOFF, F.R.; ROSS, D.; AMADON, J. A soil test for nitrogen availability to corn. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p.1301-1304, 1984.
- MAYNARD, D.N.; BARKER, A.V.; MINOTTI, P.L.; PECK, N.H. Nitrate accumulation in vegetables. **Advances in Agronomy**, v.28, p.71-118, 1976.
- McTAGGART, I.P.; SMITH, K.A. Estimation of potentially mineralizable nitrogen in soil by KCl extraction. II. Comparison with soil N uptake in the field. **Plant and Soil**, v.157, p. 175-184, 1993.
- MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A.; HOEFT, R.G.; BROWN, H.M. A soil organic nitrogen fraction that reduces the need for nitrogen fertilization. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1164-1172, 2001.
- MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A.; ELLSWORTH, T.R. Need for a soil-based approach in managing nitrogen fertilizers for corn production. **Soil Science Society of America Journal**, v.70, p.172-182, 2006.
- NÔMMIK, H. Predicting the nitrogen-supplying power of acid forest soils from data on release of CO₂ and NH₃ on partial oxidation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.7, p.569-584, 1976.
- NOVAIS, R.F. A pesquisa em fertilidade do solo (no país) – Como a vejo (e a sinto). In: ALVAREZ, V., V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Eds). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, SBCS, UFV, DPS. 1996. 397-428.
- OLIVEIRA, S.A. **Avaliação da mineralização e disponibilidade de nitrogênio para o trigo (*Triticum aestivum* L.) em solos do Distrito Federal**. 1987. 128p. Tese – (Doutorado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1987.
- OLIVEIRA, S.A. Avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.24, p.131-148, 1989.

PEREIRA, J.P.C.N. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio em solos do Rio de Janeiro**. 1993. 88p. Dissertação – (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, 1993.

PEREIRA, J.M.; MUNIZ, J.A.; SILVA, C.A. Non linear models to predict nitrogen mineralization in an oxisol. **Scientia Agricola**, v.62, p.395-400, 2005.

PÉREZ, D.V.; ALCANTARA, S.; ARRUDA, R.J.; MENEGHELLI, N.A. Comparing two methods for soil carbon and nitrogen determination using selected brazilian soils. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v.32, p.295-309, 2001.

PICONE, L.I.; CABRERA, M.L.; FRANZLUEBBERS, A rapid method to estimate potentially mineralizable nitrogen in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.66, p.1843-1847, 2002.

PÖTTKER, D.; TEDESCO, M.J. Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização da matéria orgânica e nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.3, p.20-24, 1979.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.3, p.184-187, 1979.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo; Piracicaba, Ceres, POTAFOS, 1991. 343p.

RAIJ, B. van.; FEITOSA, C.T.; CANTARELLA, H.; CAMARGO, A.P.; DECHEN, A.R.; ALVES, S.; SORDI, G.; VEIGA, A.A.; CAMPANA, M.P.; PETINELLI, A.; NERY, C. A análise de solo para discriminar respostas à adubação para a cultura do milho. **Bragantia**, v.40, p.57-75, 1981.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Eds.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, IAC, 1996. 285p. (Boletim técnico, 100)

REICHMANN SOBRINHO, E. **Seleção de métodos de laboratório para avaliação do nitrogênio orgânico do solo potencialmente disponível para as**

plantas. 1989. 107p. Dissertação – (Mestrado em Solos). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. 1989.

RHODEN, A.C.; SILVA, L.S.; CAMARGO, F.A.O.; BRITZKE, D.; BENEDETTI, E.L. Mineralização anaeróbia do nitrogênio em solos de várzea do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v.36, p.1780-1787, 2006a.

RHODEN, A.C.; SILVA, L.S.; BRITZKE, D.; RANNO, S.K. Relação entre características de solos de várzea e a absorção de nitrogênio pelo arroz irrigado em dois cultivos sucessivos em casa-de-vegetação. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.12, p.325-331, 2006b.

SAHRAWAT, K.L. Nitrogen supplying ability of some Philippines rice soils. **Plant and Soil**, v.55, p.181-187, 1980.

SAHRAWAT, K.L. Simple modification of the Walkley-Black method for simultaneous determination of organic carbon and potentially mineralizable nitrogen in tropical rice soils. **Plant and Soil**, v. 69, p.73-77, 1982a.

SAHRAWAT, K.L. Assay of nitrogen supplying capacity of tropical rice soils. **Plant and Soil**, v.65, p. 111-121, 1982b.

SMITH, K.A.; LI, S. Estimation of potentially mineralisable nitrogen in soil by KCl extraction. I. Comparison with pot experiments. **Plant and Soil**, v.157, p.167-174, 1993.

STANFORD, G. Evaluation of ammonium release by alkaline permanganate extraction as an index of soil nitrogen availability. **Soil Science**, v.126, p.244-253, 1978.

STANFORD, G. Assessment of soil nitrogen availability. In: STEVENSON, F.J. (Ed.) **Nitrogen in agricultural soils**. Madison, ASA, CSSA, SSSA. 1982. p.651-688.

STANFORD, G.; SMITH, S.J. Nitrogen mineralization potential of soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 36, p.465-472, 1972.

SWANN, P.F. The toxicology of nitrate, nitrite and N-nitrous compounds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.26, p.1761-1770, 1975.

WALKLEY, A.; BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v.63, p.29-38, 1934.

WALLEY, F.; YATES, T.; GROENIGEN, J. van; KESSEL, C. van. Relationships between soil nitrogen availability indices, yield, and nitrogen accumulation of wheat. **Soil Science Society of America Journal**, v.66, p.1549-1561, 2002.

WANG, W.; SMITH, C.J.; CHALK, P.M.; CHEN, D. Evaluation chemical and physical indices of nitrogen mineralization capacity with an unequivocal reference. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.368-376, 2001.

WANG, W.J.; SMITH, C.J.; CHEN, D. Towards a standardized procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. **Biology and Fertility of Soils**, v.37, p.362-374, 2003.

CAPÍTULO 2 – MINERALIZAÇÃO POTENCIAL E LÍQUIDA DE NITROGÊNIO EM SOLOS

RESUMO – Os métodos de incubação de solo fornecem subsídios técnicos para a avaliação da mineralização e disponibilidade de N. O objetivo com o presente trabalho foi avaliar a mineralização potencial e líquida do N orgânico em solos e relacioná-la à disponibilidade de N para plantas de milho. Amostras de 22 solos da camada arável (0 a 20 cm) foram submetidas a incubação em condições anaeróbias a 40°C por 7 dias e aeróbias a 35°C por 30 semanas, com três repetições, e utilizadas em experimento em casa de vegetação, em delineamento inteiramente, ao acaso com quatro repetições, em que o milho foi a planta-teste. Os resultados permitiram concluir que: as quantidades de N potencialmente mineralizável obtidas com a incubação aeróbia superestimam a mineralização líquida de N do solo; o N total do solo foi melhor índice da mineralização potencial e líquida de N orgânico do que a matéria orgânica do solo, principalmente em longo prazo. A não-subtração do N-NH_4^+ “inicial” das quantidades de N mineralizadas com o método de incubação anaeróbia de curta duração contribui para melhorar a estimativa da mineralização e disponibilidade de N.

Palavras-chave: N potencialmente mineralizável, matéria orgânica do solo, milho.

CHAPTER 2 – POTENTIAL AND NET NITROGEN MINERALIZATION IN SOILS

SUMMARY – Soil incubation methods provide technical support for evaluation of N mineralization and availability. The objective with this paper was to evaluate the potential and net soil organic N mineralization, and linking it with the N availability to corn plants. Twenty two soil samples (from 0 to 20 cm depth) were used in soil incubation methods, at 40°C for 7 days in anaerobic conditions and at 35°C for 30 weeks in aerobic conditions, with three replicates per soil, and in an

experiment in greenhouse conditions, in entirely randomized design with four replicates and corn as test plant. The results indicated that: N potentially mineralizable amounts obtained with the aerobic incubation method overestimate the net mineralization of soil N; Soil total N was better index of the potential and net mineralization of organic N than soil organic matter, mainly in long term. The non subtraction of "initial" N-NH_4^+ of N mineralized amounts with anaerobic method of short duration contributes to improve the estimate of the mineralization and availability of soil N.

Keywords: Potentially mineralizable N, soil organic matter, corn

2.1. Introdução

A mineralização mais rápida do N orgânico adicionado ao solo tem sido atribuída mais à labilidade e recalcitrância do que especificamente à estrutura dos compostos, uma vez que as formas recém-adicionadas de N orgânico e as recém-imobilizadas são rapidamente convertidas nas formas presentes na matéria orgânica nativa do solo (ZECH et al., 1997). Além do caráter lábil ou recalcitrante do N orgânico, outros fatores como o tipo de solo, as condições ambientais e a atividade microbiana afetam a capacidade intrínseca de cada solo de fornecer N inorgânico para as plantas (CAMARGO et al., 1997a; RHODEN et al., 2006). Entre as condições edáficas, textura, estrutura, temperatura, umidade, reação, fertilidade do solo e outras interferem na cinética de mineralização do N orgânico (ZECH et al., 1997; GONÇALVES et al., 2001).

Para medir a capacidade de mineralização do N orgânico, são utilizados métodos de incubação de amostras de solo em condições de temperatura, umidade e disponibilidade de nutrientes padronizadas, nos quais a liberação do N inorgânico é mensurada em extratos obtidos por percolação ou agitação de amostras com solução salina diluída (WANG et al., 2003). O potencial de

mineralização líquida do N orgânico dos solos é estimado mediante ajuste a modelos matemáticos, que, por sua vez, são utilizados para interpretar a resposta microbiológica (CAMARGO et al., 1997a). Se, por um lado, a inclusão de diversas variáveis tem resultado em ajustes excelentes dos valores de N mineralizado a modelos matemáticos, por outro lado, observa-se aumento do grau de indefinição dessas variáveis, dificultando a compreensão de suas implicações teóricas e biológicas (WANG et al., 2003). Neste caso, não são raros os trabalhos que utilizam modelagem matemática complexa, mas não exploram a utilização prática e agronômica dos resultados.

Tradicionalmente, o modelo matemático mais estudado é o exponencial de crescimento, também conhecido como modelo exponencial simples, que foi proposto por STANFORD & SMITH (1972) para o ajuste dos resultados obtidos com método de incubação aeróbia de solo de longa duração. Segundo os autores, o modelo pressupõe que a taxa de mineralização do N orgânico é proporcional ao substrato mineralizável do solo, e que tal fenômeno é explicado pela equação: $N_{\text{mac}} = N_0(1 - e^{-kt})$, em que N_{mac} = N mineralizado acumulado; N_0 = N potencialmente mineralizável; k = constante da taxa de mineralização, e t = tempo. Os valores de N_0 dos solos têm sido utilizados como padrão de referência em trabalhos de seleção de métodos químicos para a estimativa do N orgânico mineralizável do solo (GIANELLO & BREMNER, 1986; CURTIN & WEN, 1999). De acordo com GONÇALVES et al. (2001), de posse dos valores de N_0 , de k e das informações das exigências nutricionais de determinada cultura, podem-se também estimar o estoque de N para as plantas e a previsão de resposta à adubação nitrogenada. Outros modelos matemáticos têm sido estudados, como os que supõem que existem duas frações de N orgânico mineralizável, uma lábil e outra recalcitrante, os quais são conhecidos como modelos exponenciais duplos (CAMARGO et al., 2002).

Métodos de incubação de solo de curta duração também são utilizados como índices de disponibilidade de N para as plantas e como padrões de referência para métodos químicos (KEENEY & BREMNER, 1966; GIANELLO &

BREMNER, 1986; CANTARELLA et al., 1994), e são mais simples, rápidos e com custos menores que os de longa duração (BOEIRA & MAXIMILIANO, 2004). Diante dessas vantagens e da correlação ($r = 0,92^{**}$) observada entre as quantidades de N mineralizadas em solos que receberam doses de lodo de esgoto e foram submetidos à incubação de longa e curta duração, os últimos autores propuseram o método de incubação de curta duração em condições anaeróbias para a estimativa da fração de mineralização de N orgânico de lodos de esgoto. Tanto os resultados dos métodos de curta duração quanto os dos métodos de longa duração têm apresentado correlações significativas com o N absorvido por plantas-teste (KEENEY & BREMNER, 1966; CANTARELLA et al., 1994; CAMARGO et al., 1997a; RHODEN et al., 2006).

Um dos métodos de incubação de solo de curta duração mais utilizados é o conduzido em condições anaeróbias (*waterlogged*), proposto por WARING & BREMNER (1964) e adaptado por KEENEY & BREMNER (1966) para reduzir o tempo de incubação de 14 para sete dias, com aumento de temperatura de 30 para 40°C. Nestes métodos de incubação, os autores recomendam subtrair das quantidades de N-NH_4^+ mineralizadas, o N-NH_4^+ “inicial” do solo obtido por meio de destilação da suspensão de solo com solução de KCl. SAHRAWAT & PONNAMPERUMA (1978) verificaram que, com a destilação das suspensões de oito solos das Filipinas, foram extraídos, em média, 33 mg dm^{-3} de N-NH_4^+ a mais do que com a destilação dos extratos filtrados. Segundo esses autores, a destilação de suspensões de solo com KCl e MgO resulta em hidrólise da matéria orgânica do solo (MOS) em valores altos de pH, ocasionando erros na medida do N-NH_4^+ em solos de regiões tropicais. Por outro lado, a não-subtração do N-NH_4^+ “inicial” das quantidades de N-NH_4^+ mineralizadas durante a incubação anaeróbia pode melhorar a estimativa da mineralização e da disponibilidade de N para as plantas.

O objetivo com o presente trabalho foi avaliar a mineralização potencial e líquida de N orgânico de solos e relacioná-la à disponibilidade de N para plantas de milho.

2.2. Material e métodos

Foram utilizados 22 solos do planalto ocidental do Estado de São Paulo, coletados nos municípios de Jaboticabal, Luís Antônio, Monte Alto, Pindorama, Ribeirão Preto, Sertãozinho e Taquaritinga. Cobertos com vegetações diversas, os solos foram classificados de acordo com EMBRAPA (1999) (Tabela 1). Amostras da camada de 0 a 20 cm foram coletadas, espalhadas sobre pedaço de plástico em camadas de, no máximo, 10 cm de espessura e revolvidas periodicamente para secagem rápida e interrupção da atividade microbiana. Depois de secas, as amostras foram destorroadas, passadas por peneira de 4 mm de abertura de malha, homogeneizadas e amostradas para caracterização granulométrica (CAMARGO et al., 1986), química de rotina (RAIJ et al., 2001) e determinação de N total (TEDESCO et al., 1985) (Tabela 1).

Na avaliação da mineralização de N pelo método de incubação aeróbia de longa duração, seguiu-se o procedimento proposto por STANFORD & SMITH (1972), utilizando-se de solo seco ao ar e peneirado em peneira com 2 mm de abertura de malha, três repetições por solo. Em tubo de percolação (18 cm de comprimento x 2 cm de diâmetro), sobre a placa perfurada, colocou-se camada de lã de vidro (cerca de 3 cm de espessura); em seguida, foi adicionada mistura de 15 g de solo com 15 g de areia lavada (diâmetro entre 0,297 e 0,500 mm). Por último, adicionou-se camada de lã de vidro com cerca de 1 cm de espessura.

O nitrogênio mineral presente nas amostras foi removido por meio de percolação de 100 mL de solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ através do sistema contido nos tubos percoladores (lã de vidro e mistura de solo com areia), os quais foram acoplados em kitassatos com capacidade para 500 mL. Para a percolação da solução salina, foram adicionadas alíquotas de 5 mL da solução até completar 30 mL e, depois, alíquotas de 10 mL até o total de 100 mL. Na determinação do nitrogênio mineral na solução salina percolada considerou-se desprezível a quantidade de nitrito (N-NO_2^-), e, desta forma, contabilizaram-se apenas os teores

de amônio (N-NH_4^+) e nitrato (N-NO_3^-), os quais foram determinados por destilação e titulometria segundo método descrito em CANTARELLA & TRIVELIN (2001).

Tabela 1. Solos submetidos à incubação aeróbia e anaeróbia e utilizados no experimento em casa de vegetação.

Solo	Sigla ¹	Vegetação	Areia	Argila	N total	MOS ²	pH	V ³
			----- g kg ⁻¹ -----			g dm ⁻³	CaCl ₂	%
1	LV1	Seringueira	600	370	0,93	24	4,4	26
2	LV2	Eucalipto	570	380	0,96	35	4,0	16
3	LV3	Pinheiro	590	370	0,79	25	5,0	53
4	LV4	Florestais nativas	240	510	2,82	60	6,2	88
5	LV5	Soja	500	430	0,93	24	5,8	69
6	LV6	Seringueira	170	430	1,82	60	5,2	55
7	LV7	Seringueira	110	570	2,25	61	4,8	42
8	LV8	Eucalipto	120	590	2,07	55	4,6	34
9	LV9	Milho	570	390	0,83	30	5,0	47
10	LV10	Florestais nativas	600	320	1,02	35	5,0	53
11	LV11	Capim braquiária	110	510	2,15	56	5,1	50
12	LV12	Florestais nativas	220	560	2,34	54	4,7	45
13	LV13	Florestais nativas	650	330	0,77	23	4,0	6
14	LV14	Eucalipto	690	290	0,91	34	4,2	18
15	LV15	Pastagem	820	140	0,59	15	5,1	50
16	LV16	Mangueira	760	210	0,54	15	5,3	52
17	PVA1	Eucalipto	860	100	0,59	21	5,0	47
18	PVA2	Seringueira	870	70	0,82	26	5,7	64
19	PVA3	Goiabeira	850	80	0,70	24	5,3	60
20	PVA4	Florestais nativas	740	210	1,41	34	5,0	51
21	PVA5	Cana-de-açúcar	850	100	0,50	17	5,5	67
22	NQ	Florestais nativas	870	110	0,82	44	4,0	5

¹LV: Latossolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; NQ: Neossolo Quartzarênico.

²Matéria orgânica do solo. ³Índice de saturação por bases.

Após a percolação da solução salina, os tubos foram transferidos para outros kitassatos com capacidade para 500 mL, aplicando-se, em seguida, 25 mL de solução nutritiva sem N ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,002 mol L⁻¹; MgSO_4 0,002 mol L⁻¹; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,005 mol L⁻¹ e K_2SO_4 0,0025 mol L⁻¹). Para o ajuste da umidade nos tubos percoladores, alterou-se o procedimento proposto por STANFORD & SMITH (1972), pois, em testes preliminares, constatou-se que a pressão de vácuo de 0,0789 MPa (60 cm de Hg) provocava a compactação da mistura solo+areia e perda de argila dos tubos. Novos testes indicaram que, com aplicação de pressão

de vácuo de 0,0131 MPa (10 cm de Hg), estes problemas não foram observados, e a pressão empregada encontra-se no intervalo de pressão ótima, 0,0098 a 0,0296 MPa (7,5 a 22,5 cm de Hg), descrito por WANG et al. (2003) para o método de mineralização aeróbia com lixiviação. Após o ajuste da umidade, os tubos foram tapados com filme de polietileno contendo orifício de cerca de 0,5 cm de diâmetro no centro e transferidos para câmara tipo BOD à temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Com intervalos de 2; 4; 8; 12; 16; 22 e 30 semanas do início de incubação, foram realizadas percolações, determinações de N mineral no lixiviado, e novas aplicações de solução nutritiva e novos ajustes de umidade do sistema.

Para o método de incubação de solo de curta duração utilizou-se o procedimento descrito em KEENEY & BREMNER (1966), utilizando-se de solo seco ao ar peneirado em peneira de 2 mm de abertura de malha, com três repetições por solo. Para este procedimento, amostras de 5 g de solo foram transferidas para tubos de ensaio contendo 12,5 mL de água deionizada. Os tubos de ensaio foram vedados com filme de polietileno e mantidos sob incubação em câmara do tipo BOD a 40°C , por 7 dias, sendo posteriormente determinadas as quantidades de N-NH_4^{+} mineralizadas, conforme método descrito em CANTARELLA & TRIVELIN (2001). As quantidades de N-NH_4^{+} “iniciais” foram determinadas em suspensões de 5 g de solo (TFSA) e 12,5 mL de água deionizada, com o objetivo de serem subtraídas das quantidades de N-NH_4^{+} mineralizadas durante a incubação. O resultado dessa diferença refere-se às quantidades de N mineralizadas no ensaio de incubação anaeróbia (N_{an}).

Com os mesmos 22 solos, realizou-se experimento em casa de vegetação, em delineamento inteiramente ao acaso, com quatro repetições, no período de dezembro de 2005 a maio de 2006. Os vasos foram preparados a partir de anéis de PVC acoplados a “caps”, cada qual com capacidade para cerca de 12 L (24,5 cm de diâmetro x 25 cm de altura). Para evitar o escoamento preferencial da água, as paredes internas dos anéis de PVC foram lixadas, revestidas com resina líquida própria para tubos de PVC, e sobre elas foi aplicada mistura de areia grossa (diâmetro entre 1,5 mm a 4 mm) e areia fina (diâmetro entre 0,5 a 1,5 mm), na

proporção de 3:1 (v:v), lavada com solução de HCl 500 mL L⁻¹ e água deionizada. Na parte inferior interna dos vasos, na região dos “caps”, foi instalado sistema de drenagem com cerca de 3 cm de espessura, constituído por mangueira de plástico com diâmetro de cerca de 0,79 cm e 15 cm de comprimento (3 cm para fora do vaso) na parte inferior, e, logo acima, por camada de bolinhas de isopor de 0,25 cm e mistura de areia lavada preenchendo os espaços. A extremidade interna da mangueira de plástico foi recoberta com tela de plástico do tipo “sombrite”, de modo a se evitem perdas de partículas.

Os vasos foram preenchidos com 10 dm³ de solo previamente tratado com corretivos de acidez e adubos. Exceção feita aos solos 5; 9 e 10, os demais receberam mistura de CaCO₃ p.a. e 4MgCO₃.Mg(OH)₂.H₂O p.a., na proporção de Ca:Mg de 3:1, em quantidades para elevar o V% a 70% e o teor de Mg²⁺ a um mínimo de 8 mmol_c dm⁻³, conforme recomendações de RAIJ & CANTARELLA (1996) para a cultura do milho. A adubação foi feita com: 150; 100 e 50 mg dm⁻³ de P, conforme classes de teores de P no solo para culturas anuais de < 15; 16 a 40 e > 40 mg dm⁻³, respectivamente (RAIJ et al., 1996); 20 mg dm⁻³ de S; 0,25 mg dm⁻³ de B; 1,00 mg dm⁻³ de Cu; 1,50 mg dm⁻³ de Zn e 0,02 mg dm⁻³ de Mo. Os sais p.a. empregados foram Ca(H₂PO₄)₂.H₂O, K₂SO₄, H₃BO₃, CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O e (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, respectivamente. Nos solos 18 e 20, foram aplicados 2 mg dm⁻³ de Mn na forma de MnCl₂.2H₂O. Aplicou-se, também, KCl em quantidade para balancear o teor de K trocável dos solos a 6,4 mmol_c dm⁻³, obtida após a adição de K₂SO₄.

O tempo de reação dos corretivos e adubos com os solos foi de 32 dias, período em que a umidade dos solos foi mantida a 60% da capacidade de retenção de água, com água deionizada.

Cinco plantas de milho (Agromen 2012) cresceram por 50 dias, em cada vaso, mantendo-se a umidade dos solos por meio de pesagens e reposição da água perdida com água deionizada. Visando a simular precipitação pluvial, foram feitas percolações com água deionizada aos 30 e 40 dias após a semeadura do milho, de modo a obter 250 mL de solução percolada por aplicação em cada vaso.

Um dia após cada percolação de água, foram feitas aplicações de 150 mg dm^{-3} de K e 20 mg dm^{-3} de S em todos os vasos, utilizando soluções contendo KCl e K_2SO_4 . Por ocasião da colheita, as plantas foram cortadas a 1 cm da superfície do solo. A parte aérea das plantas de milho foi lavada em solução de detergente a 1 mL L^{-1} , em água deionizada, e secas em estufa com circulação forçada de ar acerca de 65°C até peso constante, para obter a matéria seca da parte aérea (BATAGLIA et al., 1983). As amostras foram moídas em moinho tipo Wiley e analisadas quanto a N total conforme método descrito em SARRUGE & HAAG (1974).

A partir dos resultados de N mineralizado acumulado (N_{mac}) em 30 semanas de incubação aeróbia, foram calculados os valores de N potencialmente mineralizável (N_0) de cada solo, por meio do modelo exponencial de primeira ordem ou de crescimento: $N_{\text{mac}} = N_0(1 - e^{-kt})$, em que N_{mac} = N mineralizado acumulado; N_0 = N potencialmente mineralizável; k = constante da taxa de mineralização, e t = tempo (STANFORD & SMITH, 1972). Avaliou-se também o ajuste dos resultados de N_{mac} a modelos exponenciais duplos (CAMARGO et al., 2002) e de N_m a modelo exponencial de decréscimo ($N_m = N_{\text{eq}} + Ae^{-t/k}$; em que N_m = N mineralizado no tempo t , N_{eq} = N mineralizado no equilíbrio, A = amplitude e k = constante de decréscimo). Foram também realizadas análises de correlação linear entre atributos do solo e as quantidades de N_{mac} obtidas nos períodos de avaliação da incubação aeróbia, e entre os resultados de N_{mac} , N_0 e de N_{an} e a concentração e acúmulo de N na matéria seca da parte aérea das plantas de milho.

2.3. Resultados e discussão

Para todos os solos, foi observado aumento abrupto de N mineral nos períodos iniciais da incubação, havendo subsequente diminuição e estabilização a partir da quarta semana (Figura 1a). Essa cinética de mineralização do N é típica

em estudos de incubação de longa duração com amostras deformadas de solo, seja em condições aeróbias, seja em meio anaeróbio (STANFORD & SMITH, 1972; PÖTTKER & TEDESCO, 1979; CAMARGO et al., 1997a; GONÇALVES et al., 2001; WANG et al., 2003; RHODEN et al., 2006). A maior quantidade de N mineralizada nos períodos iniciais é atribuída às frações orgânicas de fácil mineralização (PÖTTKER & TEDESCO, 1979; WANG et al., 2003; RHODEN et al., 2006), provenientes, possivelmente, da reciclagem da biomassa microbiana (MENGEL, 1996), ou da indução da atividade microbiana pelo preparo e manuseio das amostras de solo (STANFORD & SMITH, 1972; CAMARGO et al., 1997a; RHODEN et al., 2006). CABRERA & KISSEL (1988), ao compararem a mineralização do N orgânico em amostras deformadas e indeformadas de solo, não observaram quantidades iniciais elevadas de N_m nestas últimas.

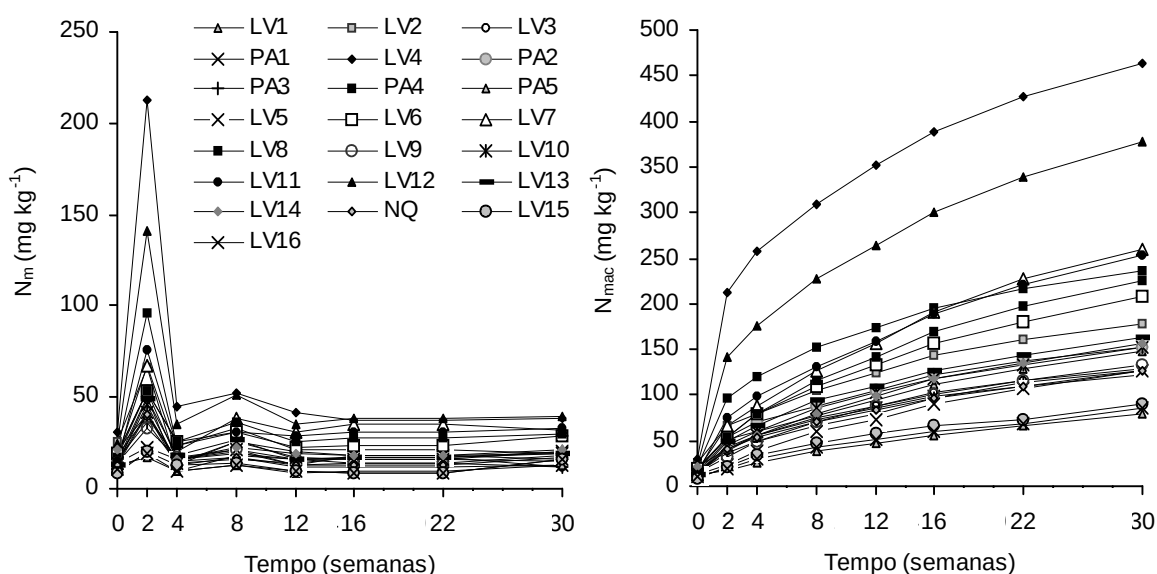


Figura 1. Quantidades de N mineralizadas (N_m) (a) e mineralizadas acumuladas (N_{mac}) (b) em 22 solos com o método de incubação aeróbia de longa duração.

A partir da tendência obtida para os resultados de N_m (aumento inicial com posterior diminuição e estabilização), em 20 (91%) dos 22 solos estudados, a mineralização do N ajustou-se a modelo exponencial simples de decrescimento, com coeficientes de determinação variando de 0,41** a 0,99** (Tabela 2). Neste caso, pode-se associar a cinética de mineralização do N orgânico em amostras de

solo deformadas à cinética de mineralização da MOS em sistemas convencionais de cultivo. Medindo a liberação de dióxido de carbono (C-CO₂) do solo em câmara portátil, SCALA Jr. et al. (2001) observaram que as quantidades de C-CO₂ liberadas em 1; 2; 3; 4; 8,5 e 15,5 dias após operações com arado escarificador ou arado de disco seguido de grade niveladora ajustaram-se ao modelo exponencial de decrescimento ($R^2 = 0,97^{**}$ a $0,99^{**}$).

Tabela 2. Nitrogênio mineralizado em amostras de solos submetidas à incubação aeróbia e anaeróbia, matéria seca, concentração de N e N acumulado na parte aérea de plantas de milho.

Solo ⁽¹⁾	MESC ⁽²⁾	MESD ⁽³⁾	N _{mac} ⁽⁴⁾	N ₀ ⁽⁵⁾	N _{an} ⁽⁶⁾	MSPA ⁽⁷⁾	N _{conc} ⁽⁸⁾	N _{acum} ⁽⁹⁾
						g por vaso	g kg ⁻¹	g por vaso
LV1	0,95**	0,88**	149	143	21,1	85,11	8,64	0,74
LV2	0,96**	0,89**	178	180	12,0	87,50	8,87	0,77
LV3	0,93**	0,89**	129	131	23,6	46,30	8,68	0,40
LV4	0,99**	0,89**	465	426	135,5	47,98	21,68	1,04
LV5	0,41**	0,78**	127	153	14,8	38,99	6,88	0,27
LV6	0,92**	0,89**	209	231	52,2	72,37	9,30	0,67
LV7	0,86**	0,94**	259	310	50,5	68,72	13,14	0,90
LV8	0,85**	0,86**	226	271	18,3	49,77	11,34	0,56
LV9	0,82**	0,97**	134	152	7,9	55,58	7,23	0,40
LV10	0,87**	0,98**	153	162	31,6	79,92	7,32	0,58
LV11	0,97**	0,94**	254	289	48,4	67,08	9,60	0,64
LV12	0,98**	0,96**	378	374	51,7	80,46	17,15	1,37
LV13	0,92**	0,97**	164	163	4,2	49,20	11,34	0,56
LV14	0,93**	0,96**	157	169	2,3	89,44	7,57	0,68
LV15	0,61*	0,94**	90	89	15,6	53,88	5,81	0,31
LV16	0,01 ^{NS}	0,92**	85	93	6,7	49,47	6,65	0,33
PVA1	0,97**	0,87**	123	121	14,2	85,11	7,70	0,65
PVA2	0,99**	0,94**	152	164	21,6	104,11	7,69	0,80
PVA3	0,95**	0,96**	126	122	42,0	89,32	7,07	0,63
PVA4	0,98**	0,91**	237	221	54,0	137,07	8,69	1,19
PVA5	0,05 ^{NS}	0,96**	79	87	6,4	47,08	5,80	0,27
NQ	0,95**	0,97**	126	118	4,8	49,83	11,90	0,59

¹LV: Latossolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; NQ: Neossolo Quartzarênico. ²Modelo exponencial simples de decrescimento. ³Modelo exponencial simples de crescimento. ⁴N_{mac}: N mineralizado acumulado em 30 semanas de incubação aeróbia. ⁵N₀: N potencialmente mineralizável. ⁶N_{an}: N mineralizado em incubação anaeróbia. ⁷MSPA: matéria seca da parte aérea das plantas de milho. ⁸N_{conc}: Concentração de N na MSPA. ⁹N_{acum}: Acúmulo de N na MSPA. **, * e ^{NS}: significativo a 1 e a 5%, e não significativo, respectivamente.

Em todos os solos, houve ajuste dos resultados de N_{mac} (Figura 1b) à equação exponencial de primeira ordem ou de crescimento (STANFORD & SMITH, 1972), com valores de R² que variaram de 0,41* a 0,99** (Tabela 2). O

percentual de N_0 em relação ao N total dos solos foi calculado a partir dos resultados das Tabelas 1 e 2, e variou de 12,7 a 21,2%, com média de 16,5%, valores próximos à média real obtida (N_{mac}/N total), que foi de 15,1% em média, considerando-se as 30 semanas de avaliações e descontando-se as quantidades de N_m iniciais.

Por meio da determinação em triplicata das densidades globais ($g\ cm^{-3}$) de cada solo, estimou-se que as quantidades de N_0 extrapoladas para a profundidade de 0 a 20 cm de um hectare seriam de 240 a 959 $kg\ ha^{-1}$ de N, com média de 479 $kg\ ha^{-1}$ de N. A extrapolação do potencial de mineralização de N dos solos a campo, provavelmente, não será adequada se for considerada a liberação das quantidades líquidas de N mineralizado nas 30 semanas do método de incubação aeróbia. Por exemplo, latossolos de textura média e arenosa com teores baixos de MOS ($15\ g\ dm^{-3}$) e de N total ($< 0,60\ g\ kg^{-1}$) apresentaram quantidades de N_0 próximas de 250 $kg\ ha^{-1}$ em 30 semanas (Tabela 2). Apenas a título de comparação, um percentual de mineralização teórico de 2% indicaria para estes solos quantidades líquidas de até 30 $kg\ ha^{-1}\ ano^{-1}$ de N mineralizado. Assim, infere-se que o potencial de mineralização de N superestime a mineralização líquida de N dos solos, o que pode ser atribuído à temperatura constante de 35°C e ao aumento da aeração dos sistemas a partir da mistura do solo com igual quantidade de areia lavada. Além destes, outros aspectos, como as aplicações de solução nutritiva, a remoção de substâncias tóxicas inibidoras da mineralização, as mudanças no pH no decorrer da incubação e, principalmente, a menor imobilização do N devido à remoção de C do sistema, conforme citado por WANG et al. (2003), justificam as altas quantidades líquidas de N mineralizado com o método de incubação aeróbia de solo com lixiviação. Por outro lado, apesar das altas quantidades líquidas de N mineralizado, as percolações de solução salina no método de incubação aeróbia podem ainda remover quantidades substanciais de N orgânico solúvel, o qual também faria parte da ciclagem do nutriente no solo (CAMARGO et al., 1997b).

Foram observadas correlações significativas entre os teores de N_{mac} e os de MOS e de N total do solo, com coeficientes de correlação (r) maiores entre N_{mac} e N total do solo (Tabela 3), indicando que os teores de N total do solo são índices mais confiáveis do que os de MOS para prever a mineralização líquida do N orgânico. Por meio da correlação entre os teores de MOS e de N total do solo, calculou-se que estes atributos explicam 62 e 86% da variação das quantidades de N_{mac} ao final de 30 semanas, respectivamente (Tabela 3). Na predição da mineralização líquida do N orgânico em solos do Rio Grande do Sul, PÖTTKER & TEDESCO (1979) e GIANELLO & BREMNER (1986) observaram superioridade dos teores de N total em relação à MOS, enquanto CAMARGO et al. (1997a) e RHODEN et al. (2006) observaram superioridade da MOS em relação ao N total do solo. Os valores de r para as correlações de N_{mac} com MOS e N total do solo aumentaram no decorrer das avaliações do método de incubação de solo, de 0,54** a 0,79** e de 0,61** a 0,93**, respectivamente (Tabela 3), sugerindo que tais índices podem prever a mineralização líquida do N orgânico em longo prazo. Nos intervalos de 0; 2; 4; 8; 12; 16; 22 e 30 semanas, os percentuais de N_{mac} em relação ao N total do solo foram de 1,4; 4,8; 6,3; 8,5; 10,0; 11,7; 13,3 e 15,1%, respectivamente. Assim, aumentou a participação do N_{mac} em relação ao N total do solo, estreitando as correlações entre os teores de N total e de MOS com o N_{mac} ao longo do tempo (Tabela 3). Foram observadas correlações significativas entre os valores de N_0 (y) e os teores (x) de MOS ($y = 13,016 + 5,03x$; $r = 0,86^{**}$) e de N total do solo ($y = 33,195 + 129,47x$; $r = 0,97^{**}$). As correlações estreitas e significativas entre os teores de MOS e de N total e os valores de N_0 são justificáveis, uma vez que estes últimos foram calculados a partir dos resultados de N_{mac} em 30 semanas de incubação aeróbia.

A partir dos resultados de N_m (Figura 1a), foram calculadas as taxas de mineralização de N orgânico em cada período de avaliação, dividindo a quantidade de N_m pelo respectivo período de tempo (em semanas). Os resultados médios para os 22 solos nas 2; 4; 8; 12; 16; 22 e 30 semanas de incubação foram de 29; 9; 6; 5; 5; 4 e 3 mg kg^{-1} por semana, respectivamente. As condições de

temperatura e umidade constantes durante a incubação aeróbia provavelmente favoreceram a liberação intensa e gradativa de N inorgânico das frações orgânicas mais lábeis, seguidas da mineralização constante das frações de maior recalcitrância. No entanto, os resultados de N_m não diminuíram ao final da incubação aeróbia, mas estabilizaram (Figura 1a), resultando em quantidades de N_{mac} crescentes (Figura 1b), que impossibilitaram o ajuste dos resultados de mineralização do N orgânico aos modelos exponenciais duplos, os quais caracterizam dois compartimentos do N orgânico com taxas de mineralização distintas (CAMARGO et al., 2002). Não se observando ajuste para estes modelos, os resultados não foram apresentados.

Tabela 3. Coeficientes de correlação (r) entre atributos do solo, matéria seca da parte aérea (MSPA) de plantas de milho e concentração (N_{conc}) e acúmulo de N (N_{acum}) na MSPA e as quantidades de N mineralizadas acumuladas obtidas em incubação aeróbia de longa duração.

Variável	Tempo (semanas)							
	0	2	4	8	12	16	22	30
	r^1							
MOS ²	0,54**	0,64**	0,66**	0,70**	0,73**	0,75**	0,77**	0,79**
N total	0,61**	0,80**	0,83**	0,86**	0,88**	0,90**	0,91**	0,93**
Areia	-0,40 ^{NS}	-0,50*	-0,54**	-0,59**	-0,62**	-0,66**	-0,68**	-0,71**
Silte	0,30 ^{NS}	0,45*	0,48*	0,53**	0,56**	0,59**	0,61**	0,64**
Argila	0,42*	0,48*	0,51*	0,56**	0,59**	0,62**	0,64**	0,66**
N_{conc}	0,67**	0,90**	0,90**	0,91**	0,91**	0,91**	0,91**	0,91**
N_{acum}	0,74**	0,79**	0,66**	0,75**	0,75**	0,73**	0,73**	0,59**

¹ NS, ** e *: Não significativo e significativo a 1% e a 5% de probabilidade, respectivamente.

² Matéria orgânica do solo.

As correlações entre N_{mac} e os teores de areia foram negativas e significativas a partir da 2ª semana de incubação, enquanto as correlações entre N_{mac} e os teores de argila e silte foram positivas e significativas a partir do início (tempo 0) e da 2ª semana de incubação, respectivamente. Em todos os casos, os valores de r aumentaram no decorrer das avaliações (Tabela 3). A correlação positiva entre as quantidades de N_{mac} e as frações texturais mais finas ($\phi < 0,02$ mm) pode ser atribuída à maior quantidade de compostos nitrogenados em complexos organo-minerais estáveis, que liberariam N inorgânico proporcionalmente para a solução do solo, principalmente em médio e longo

prazos. Para solos de clima temperado, MENGEL (1996) cita que as argilas protegem proteínas e peptídeos da ação enzimática microbiana, estocando N orgânico que pode contribuir para o aumento do potencial de mineralização dos solos. Por outro lado, o aumento dos valores de r entre N_{mac} e os teores de areia ao longo do tempo pode ter sido consequência indireta dos menores teores de MOS em solos com maiores teores de areia, cuja correlação, utilizando-se dos solos avaliados no presente trabalho, também foi negativa ($r = -0,85^{**}$).

A concentração de N (N_{conc}) e o acúmulo de N (N_{acum}) na matéria seca da parte aérea das plantas de milho correlacionaram-se significativamente às quantidades de N_{mac} em todos os períodos de avaliação, com valores de r variando de $0,67^{**}$ a $0,91^{**}$ e de $0,59^{**}$ a $0,74^{**}$, respectivamente (Tabela 3). Da mesma forma, as quantidades de N_0 (y) correlacionaram-se significativamente aos valores obtidos (x) de N_{conc} ($-10,943 + 20,993x$; $r = 0,86^{**}$) e de N_{acum} ($35,875 + 235,43x$; $r = 0,73^{**}$). Esses resultados concordam com os obtidos por CAMARGO et al. (1997a) e RHODEN et al. (2006), os quais observaram que os valores de N_0 caracterizam adequadamente a disponibilidade de N para o milho e o arroz inundado, respectivamente. Os valores de r entre N_{conc} e N_{mac} foram maiores do que os valores de r entre N_{conc} e N_0 a partir da 2ª semana de incubação, em sete avaliações, e os valores de r entre N_{acum} e N_{mac} foram maiores que os de N_{acum} e N_0 em quatro avaliações (tempo 0; 2ª; 8ª e 12ª semanas), iguais em duas avaliações (16ª e 22ª semanas) e menores em duas avaliações (4ª e 30ª semanas). Ademais, as correlações mais estreitas entre as quantidades de N_{mac} e os valores de N_{conc} ($r = 0,91^{**}$) e N_{acum} ($r = 0,79^{**}$) foram observadas em 2 e 8 semanas de incubação, respectivamente (Tabela 3). Assim, a maior parte das correlações envolvendo os valores reais obtidos (N_{mac}) foi mais estreita do que as correlações que envolveram os valores obtidos a partir de modelagem matemática dos resultados (N_0). Este resultado pode ser atribuído ao fato de que nem todo N mineralizado foi absorvido pelas plantas de milho devido às lixiviações de N provocadas, à imobilização microbiana de N e às perdas de N por desnitrificação.

As quantidades de N obtidas com o método de incubação anaeróbia de curta duração (N_{an}) variaram de 2,3 (LV14) a 135,5 mg kg^{-1} (LV4), com média de 29,1 mg kg^{-1} (Tabela 2). As correlações entre as quantidades de N-NH_4^+ mineralizadas no método de incubação anaeróbia e os teores de MOS e de N total do solo foram significativas a 1% de probabilidade, com valores de r iguais a 0,62 e 0,79, respectivamente. Para as correlações com estas mesmas variáveis, GIANELLO & BREMNER (1986) observaram valores de r iguais a 0,75 e 0,79 (0,1% de probabilidade), respectivamente, em 33 solos do Rio Grande do Sul, enquanto CANTARELLA et al. (1994) não observaram significância para estas correlações em 20 solos do Estado de São Paulo.

As quantidades de N_{an} obtidas com o método de incubação anaeróbia de curta duração correlacionaram-se significativamente aos valores de N_{mac} ($r = 0,85^{**}$) e de N_0 ($r = 0,79^{**}$), obtidos com o método de incubação aeróbia de longa duração (Figuras 2a e 2b), e com os valores de N_{conc} ($r = 0,73^{**}$) e de N_{acum} ($r = 0,61^{**}$) obtidos no experimento em casa de vegetação (Figuras 2c e 2d). Nas Figuras 2a, b, c e d, o resultado referente ao solo LV4 está isolado, e sua exclusão nos testes de correlação resultou em valores de r menores, de 0,76^{**}; 0,73^{**}; 0,46^{**} e 0,72^{**} para as correlações entre os valores de N_{an} (sem a subtração do N “inicial”) e os de N_{mac} , N_0 , N_{conc} e N_{acum} , respectivamente. No entanto, por meio de cálculo descrito em GOMES (1981), observou-se que a exclusão do referido ponto não gerou valores de r estatisticamente diferentes dos valores de r das correlações originais. KEENEY & BREMNER (1966), ao adaptarem e proporem o método de incubação anaeróbia que foi utilizado no presente trabalho, observaram correlação significativa ($r = 0,76^{***}$) entre as quantidades de N-NH_4^+ mineralizadas e o N absorvido por plantas de azevém. Da mesma forma, CANTARELLA et al. (1994) observaram correlação ($r = 0,73^{**}$) entre o N-NH_4^+ mineralizado e as quantidades de N na MSPA de plantas de milho em 20 solos do Estado de São Paulo.

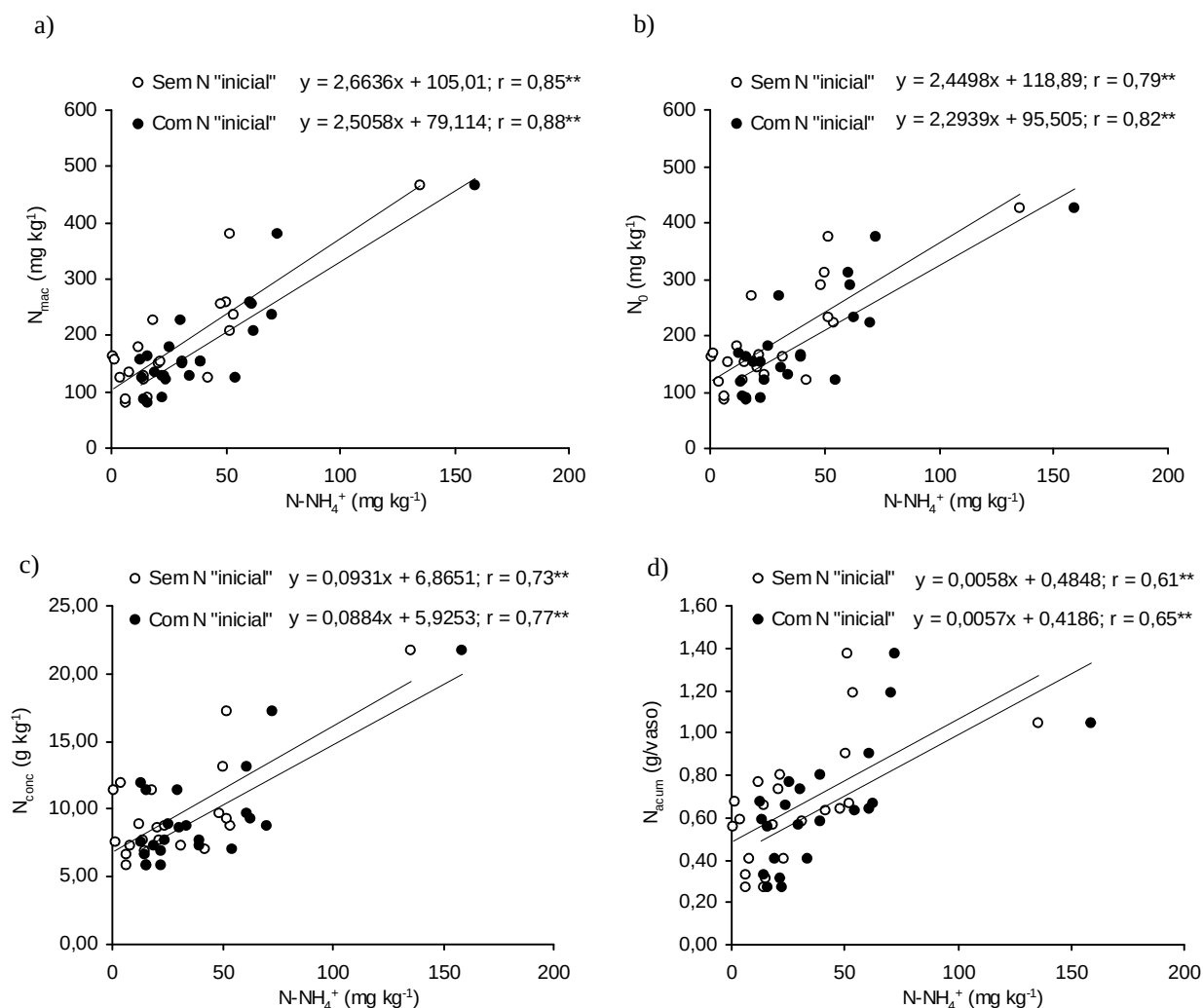


Figura 2. Correlações entre quantidades de $N-NH_4^+$ obtidas após incubação anaeróbia por 7 dias e N mineralizado acumulado em 30 semanas de incubação aeróbia (N_{mac}) (a), N potencialmente mineralizável (N_0) (b), concentração (N_{conc}) (c) e acúmulo de N (N_{acum}) (d) na matéria seca da parte aérea das plantas de milho. **: significativo a 1% de probabilidade.

Considerando que o $N-NH_4^+$ "inicial" determinado nas suspensões de solo com solução de KCl 4 mol L⁻¹ e 0,2 g de MgO poderia representar melhor a mineralização e a disponibilidade de N dos solos para as plantas, foram avaliadas as correlações entre as quantidades de $N-NH_4^+$ mineralizadas no ensaio de incubação anaeróbia de curta duração, incluindo o $N-NH_4^+$ "inicial", e os valores de N_{mac} e de N_0 , obtidos na incubação aeróbia de longa duração (Figuras 1a,b), e de

N_{conc} e de N_{acum} , obtidos no experimento em casa de vegetação (Figuras 1c e 1d). Foi verificado em todos os casos que, quando não se subtraiu o $N-NH_4^+$ “inicial” das quantidades de $N-NH_4^+$ mineralizadas, avaliadas após incubação anaeróbia, as correlações com os valores de N_{mac} , N_0 , N_{conc} e de N_{acum} aumentaram. Assim, pode-se supor que os teores de $N-NH_4^+$ “inicial” determinados no presente trabalho sejam provenientes não somente da hidrólise alcalina da MOS com MgO durante a destilação, conforme citaram SAHRAWAT & PONNAMPERUMA, (1978), mas também, e principalmente, devido à mineralização da MOS com a secagem e o manuseio das amostras de solo. Assim, a não-subtração dos teores de $N-NH_4^+$ “inicial”, os quais representaram 14,8 (LV4) a 96,6% (LV13) (média de 40,7%) das quantidades de $N-NH_4^+$ mineralizadas (Tabela 2), resultou em melhor estimativa da mineralização e da disponibilidade de N para as plantas, além de agregar maior precisão ao procedimento de incubação anaeróbia de solo, cujo CV passou de 14,2 para 7,4%.

Por meio da equação apresentada na Figura 1b, podem-se estimar os valores de N_0 a partir dos resultados obtidos com o método de incubação anaeróbia de solo de curta duração, a partir da equação: $N_0 = 2,2939 \cdot N_{an} + 95,505$ ($r = 0,82^{**}$). Aplicando cinco doses de lodos de esgoto, provenientes de Franca e de Barueri, em um Latossolo Vermelho de textura argilosa, BOEIRA & MAXIMILIANO (2004) também observaram correlação ($r = 0,92^{**}$) entre o $N-NH_4^+$ mineralizado avaliado em incubação anaeróbia por sete dias e o N_{mac} obtido com 105 dias de incubação aeróbia de solo, sem lixiviação.

2.4. Conclusões

1. As quantidades de N potencialmente mineralizável obtidas com a incubação aeróbia superestimam a mineralização líquida de N do solo.
2. O N total do solo foi melhor índice da mineralização potencial e líquida de N orgânico do que a matéria orgânica do solo, principalmente em longo prazo.

3. A não-subtração do N-NH_4^+ “inicial” das quantidades de nitrogênio mineralizadas com o método de incubação anaeróbia de curta duração contribui para melhorar a estimativa da mineralização e disponibilidade de N.

2.5. Referências

BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas, Instituto Agronômico, 1983. 48p. (Boletim técnico, 78).

BOEIRA, R.C.; MAXIMILIANO, V.C.B. **Determinação da fração de mineralização de nitrogênio de lodos de esgoto: um método alternativo**. Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 2004. 3p. (Comunicado técnico, 13)

CABRERA, M.L.; KISSEL, D.E. Potentially mineralizable nitrogen in disturbed and undisturbed soil samples. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, p. 1010-1015, 1988.

CAMARGO, F.A.O.; GIANELLO, C.; VIDOR, C. Potencial de mineralização do nitrogênio em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.575-579, 1997a.

CAMARGO, F.A.O.; GIANELLO, C.; VIDOR, C. Erros potenciais na estimativa da mineralização do nitrogênio do solo. **Ciência Rural**, v.27, p.151-152, 1997b.

CAMARGO, F.A.O.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M.J.; RIBOLDI, J.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. Modelos empíricos para a predição da mineralização do nitrogênio do solo. **Ciência Rural**, v.32, p.393-399, 2002.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solo do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106)

CANTARELLA, H.; MATTOS Jr., D.; RAIJ, B. van. Lime effect on soil N availability indexes as measured by plant uptake. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.989-1006, 1994.

- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P.C.O. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A., (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. p.270-276.
- CURTIN, D.; WEN, G. Organic matter fractions contributing to soil nitrogen mineralization potential. **Soil Science Society of America Journal**, v.63, p.410-415, 1999.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. Comparison of chemical assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.17, p.215-236, 1986.
- GOMES, F.P. **Curso de estatística experimental**. Piracicaba, Nobel, 1981. 430p.
- GONÇALVES, J.L.M.; MENDES, K.C.F.S.; SASAKI, C.M. Mineralização de nitrogênio em ecossistemas florestais naturais e implantados do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, p.25, p.601-616, 2001.
- KEENEY, D.R.; BREMNER, J.M. Comparison and evaluation of laboratory methods of obtaining an index of soil nitrogen availability. **Agronomy Journal**, v.58, p.498-503, 1966.
- MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Manuseio e conservação de amostras de solo para preservação do nitrogênio inorgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, p.423-431, 1995.
- MENGEL, K. Turnover of organic nitrogen in soil and its availability to crops. **Plant and Soil**, v.181, p.83-93, 1996.
- PÖTTKER, D.; TEDESCO, M.J. Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização da matéria orgânica e nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.3, p.20-24, 1979.

- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A., (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. 285p.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho para grãos e silagem. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C., (Eds.) **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2 ed. Campinas, Instituto Agronômico, Fundação IAC, 1996. p.56-59.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C., (Eds.) **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, IAC, 1996. 285p. (Boletim técnico, 100).
- RHODEN, A.C.; SILVA, L.S.; CAMARGO, F.A.O.; BRITZKE, D.; BENEDETTI, E.L. Mineralização anaeróbia do nitrogênio em solos de várzea do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v.36, p.1780-1787, 2006.
- SAHRAWAT, K.L.; PONNAMPERUMA, F.N. Measurement of exchangeable NH_4^+ in tropical rice soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, p.282-283, 1978.
- SARRUGE, J.R.; HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba, ESALQ, Departamento de Química, 1974. 56p.
- SCALA JUNIOR, N. Ia.; LOPES, A.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G.T. Emissão de CO_2 do solo em função dos sistemas de preparo. **Engenharia Agrícola**, v.21, p.270-275, 2001.
- STANFORD, G.; SMITH, S.J. Nitrogen mineralization potential of soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.36, p.465-472, 1972.
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHNEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre, Depto. de Solos, Faculdade de Agronomia – UFRGS, 1985. 188p.

WANG, W.J.; SMITH, C.J.; CHEN, D. Towards a standardized procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. **Biology and Fertility of Soils**, v.37, p.362-374, 2003.

WARING, S.A.; BREMNER, J.M. Ammonium production in soil under waterlogged conditions as an index of nitrogen availability. **Nature**, v.201, p.951-952, 1964.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGEMBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v.79, p.117-161, 1997.

CAPÍTULO 3 – SELEÇÃO DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA A ESTIMATIVA DA DISPONIBILIDADE DE NITROGÊNIO DO SOLO

RESUMO – Problemas econômicos e ambientais decorrentes da aplicação inadequada de nitrogênio evidenciam a necessidade de se conhecer a sua disponibilidade para as culturas. O objetivo com o presente trabalho foi selecionar método químico para a determinação de índice de disponibilidade de N do solo para a cultura do milho que permita a recomendação de adubação nitrogenada. Para esta finalidade, foram utilizadas soluções extratoras de permanganato de potássio com hidróxido de sódio, de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, de dicromato de sódio com ácido sulfúrico, de tampão fosfato-borato, de cloreto de potássio a quente e a frio, e de peróxido de hidrogênio com óxido de manganês. Os valores obtidos com métodos químicos foram correlacionados às quantidades de N mineralizadas em ensaios de incubação de solo, de longa e de curta duração, com o N potencialmente mineralizável (N_0) e com as concentrações e quantidades de N absorvidas por plantas de milho, cultivadas em casa de vegetação. O método de determinação do N disponível do solo com KCl a quente, sem a correção para os teores de N “inicial”, foi o que proporcionou a melhor estimativa da disponibilidade de N para as plantas de milho. A adaptação do método de determinação dos teores de matéria orgânica do solo, que utiliza solução de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,667 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 5 mol L^{-1} , permite a determinação conjunta do N mineralizável e disponível do solo, de forma eficiente, simples, rápida e precisa. Embora mais morosos e menos precisos, os métodos que utilizam soluções tampão fosfato-borato pH 11,2, peróxido de hidrogênio com óxido de manganês, permanganato de potássio com hidróxido de sódio e dicromato de potássio e ácido sulfúrico podem prever a mineralização e a disponibilidade de N para o milho.

Palavras-chave: Mineralização do N, incubação anaeróbia, N potencialmente mineralizável, dicromato ácido, milho.

CHAPTER 3 – SELECTION OF METHODS TO THE ESTIMATIVE OF SOIL N AVAILABILITY

SUMMARY – Economic and environmental problems arising from the inadequate N application have showed the need to know the soil N availability to crops. The objective of the present paper is to select chemical methods for the determination of soil N availability index, which can be used in laboratories for routine chemical analysis for soil fertility. For this purpose, extractants solutions of potassium permanganate with sodium hydroxide, potassium dichromate, sodium dichromate, phosphate-borate buffer, hot and cold potassium chloride and hydrogen peroxide with manganese oxide were used. The values obtained by chemical methods were correlated with the amounts of N mineralized in long and short term soil incubation methods with the potentially mineralizable N (N_0), and with the N concentrations and absorbed amounts by corn plants, growing in greenhouse conditions. The method of determining N soil available with hot KCl was that provided the best estimation of the N availability for corn plants. The adaptation in the method of determining soil organic matter, which uses solution of $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.667 mol L^{-1} + H_2SO_4 5 mol L^{-1} , allows the joint determination of the mineralizable and available soil N, so efficient, simple, quickly and accurately. Although slower and less precise, the methods that use solutions phosphate-borate buffer pH 11.2, hydrogen peroxide with manganese oxide, potassium permanganate with sodium hydroxide and potassium dichromate and sulfuric acid can predict the N mineralization and availability to corn plants.

Keywords: N mineralization, anaerobic incubation, mineralizable potentially N, acid dichromate, corn.

3.1. Introdução

A eficiência de utilização do nitrogênio (EUN) por culturas produtoras de grãos, que em termos globais é estimada em cerca de 33% em média, pode ser incrementada por práticas agrícolas, como rotação de culturas com leguminosas, sistemas conservacionistas de manejo do solo, uso adequado de irrigação e uso da análise química de solo, dentre outras (RAUN & JOHNSON, 1999). Para a cultura do milho, utiliza-se extensivamente a recomendação de N baseada na expectativa de produtividade, o que pressupõe que a mineralização do N-orgânico seja uma fonte desprezível de N para a cultura e, conseqüentemente, menor que o N fornecido pela adubação (MULVANEY et al., 2006). Os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina e a região dos Cerrados são os únicos a associarem, em suas tabelas de recomendação de adubação nitrogenada, os teores de MOS, a expectativa de produtividade da cultura do milho e o histórico da gleba (CANTARELLA, 2007).

A capacidade de suprimento de N pela matéria orgânica do solo (MOS) não pode ser descartada. Em sistemas convencional e plantio direto, GAVA et al. (2006) observaram que, com a aplicação de 100 kg ha⁻¹ de ¹⁵N-uréia em cobertura na cultura de milho, em solo argiloso com teor médio de 28 g dm⁻³ de MOS, na camada de 0 a 20 cm de profundidade, a EUN foi de 45%, e 25% do N-total na parte área das plantas, em média, foi proveniente do adubo, e 75%, suposta e predominantemente, da mineralização do N-orgânico do solo. Em solo argiloso com teor médio de 31 g dm⁻³ de MOS, ARAÚJO et al. (2004) estimaram que, nas parcelas que não receberam N em cobertura e que apresentaram produtividade de 8.755 kg ha⁻¹ de grãos de milho, o suprimento desse nutriente pelo solo foi de aproximadamente 174 kg ha⁻¹.

Dessa forma, a predição precisa da quantidade de N-inorgânico liberada com a mineralização da MOS é essencial para o desenvolvimento de práticas agrícolas que maximizem a EUN e minimizem os impactos adversos do N no meio ambiente (WANG et al., 2001), como a contaminação por nitrato (N-NO_3^-) de águas sub e superficiais e a poluição atmosférica, principalmente por óxido nitroso ($\text{N-N}_2\text{O}$), um dos gases mais danosos para o aquecimento global (CANTARELLA, 2007). Para a estimativa do N-inorgânico liberado com a mineralização do N-orgânico do solo, são comumente utilizados métodos biológicos e químicos, que eventualmente também podem representar a disponibilidade de N para as plantas.

Os métodos biológicos, especialmente aqueles em que se determina o N-inorgânico mineralizado durante incubação de solo sob condições aeróbias ou anaeróbias, são os mais confiáveis, porém são complexos e mais morosos que os métodos químicos (KEENEY & BREMNER, 1966; GIANELLO & BREMNER, 1986a). Para a adoção de um método químico em um laboratório de análise de solo para fins de avaliação da fertilidade, este deve apresentar capacidade preditiva, além de ser prático, de baixo custo e de boa reprodutibilidade (GIANELLO et al., 2000). No aspecto praticidade, tanto as análises químicas empregadas no Sistema IAC de Análise de Solo para o Estado de São Paulo, quanto as adotadas em outras regiões do Brasil, são feitas com base em medida volumétrica de solo (RAIJ et al., 2001a), técnica que apresenta precisão e que agrega rapidez e simplicidade à análise química de solo (LIEROP, 1989; RAIJ & GROHMANN, 1989). Nos métodos biológicos, tal como estão definidos, emprega-se massa de amostra de solo e, pelo exposto, rapidez e simplicidade são características desejadas e freqüentemente citadas em trabalhos de seleção de métodos químicos para estimativa do N mineralizável ou disponível do solo (KEENEY & BREMNER, 1966; SAHRAWAT, 1982b; GIANELLO & BREMNER, 1986a, b, 1988; GIANELLO et al., 2000; OLIVEIRA, 1989; ECIOLAZA & OLIVEIRA, 1993).

Entre os métodos químicos, os teores de MOS e de N-total do solo representam o fator quantidade de N do solo, e são obtidos por procedimentos de

extração intensa (GIANELLO et al., 2000). A determinação do N-total do solo é morosa e impraticável em laboratórios de análise de solo (CANTARELLA & RAIJ, 1986). A determinação de MOS é de rotina e, ainda, a partir dela, pode-se obter estimativa do N mineralizável. O método de Walkley & Black, considerado padrão para a determinação da MOS, foi modificado por SAHRAWAT (1982b) para incluir a determinação do N-orgânico mineralizável em solos tropicais cultivados com arroz inundado e apresentou alta correlação ($r = 0,98^{**}$) com o amônio (N-NH_4^+) mineralizado em amostras de solo submetidas a incubação anaeróbia. Com base na modificação de SAHRAWAT (1982b) e no estudo realizado por NÔMMIK (1976), que empregou solução de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em H_3PO_4 como extrator de N-orgânico mineralizável, pode-se avaliar a possibilidade de adaptar o método de determinação colorimétrica da MOS usado no Estado de São Paulo (CANTARELLA et al., 2001), que utiliza solução sulfocrômica ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em H_2SO_4), para estimar a disponibilidade de N do solo.

Existem também métodos químicos descritos na literatura que utilizam soluções com força de extração média e baixa, os quais avaliam o fator capacidade de N do solo (GIANELLO et al., 2000). Dentre esses métodos, dois têm-se destacado na literatura nas últimas duas décadas: o que utiliza solução de $\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$, com aquecimento a 100°C por 4 horas (GIANELLO & BREMNER, 1986a), e o que emprega solução tampão fosfato-borato a pH 11,2 (GIANELLO & BREMNER, 1988). A utilização desses métodos para a determinação da disponibilidade de N tem sido subsidiada por correlações significativas com o N mineralizado ou absorvido por plantas-teste (GIANELLO & BREMNER, 1986b; OLIVEIRA, 1989; McTAGGART & SMITH, 1993; JALIL et al., 1996; CANTARELLA et al., 1994; CURTIN & WEN, 1999; ELKARIM & USTA, 2001; GIANELLO et al., 2000).

O objetivo com o presente trabalho foi selecionar método químico para a determinação de índice de disponibilidade de N do solo para a cultura do milho que permita a recomendação de adubação nitrogenada.

3.2. Material e métodos

Solos

Foram coletadas 22 amostras de solo na região abrangida pelo Planalto Ocidental do Estado de São Paulo. A coleta foi feita na camada arável (0 a 20 cm), e os locais foram definidos de forma a obter ampla variação em textura e teores de matéria orgânica (MOS). Imediatamente após a coleta, as amostras foram homogeneizadas e espalhadas sobre pedaços de plástico, coletando-se em seguida subamostras de solo, as quais foram conservadas em freezer acerca de 15°C, visando à manutenção dos teores de N-inorgânico, especialmente os de N-NH_4^+ , conforme recomendação de MATTOS Jr. et al. (1995).

As amostras de solo espalhadas sobre pedaços de plástico foram revolvidas periodicamente para aceleração do processo de secagem ao ar e interrupção da atividade microbiana. Após a secagem, os solos foram destorroados, peneirados em peneira de 4 mm de abertura de malha, homogeneizados e novamente amostrados, para posterior caracterização granulométrica (CAMARGO et al., 1986), química de rotina (RAIJ et al., 2001), determinação de N-total (TEDESCO et al., 1985) (Tabela 1) e para as análises de nitrogênio disponível do solo.

Experimento em casa de vegetação

Com os 22 solos, realizou-se experimento em casa de vegetação, em delineamento inteiramente ao acaso, com quatro repetições. Os vasos foram preparados a partir de anéis de PVC acoplados a “caps”, cada qual com capacidade para cerca de 12 L (24,5 cm de diâmetro x 25 cm de altura). Para evitar o escoamento preferencial da água, as paredes internas dos anéis de PVC foram lixadas, revestidas com resina líquida, e sobre elas foi aplicada mistura de areia grossa (diâmetro entre 1,5 mm a 4 mm) e areia fina (diâmetro entre 0,5 a 1,5 mm), na proporção de 3:1 (v:v), lavada com solução de HCl 500 mL L⁻¹ e água deionizada. Na parte inferior interna dos vasos, na região dos “caps”, foi instalado

sistema de drenagem formado por mangueira de plástico com diâmetro de cerca de 0,79 cm e 15 cm de comprimento (3 cm para fora do vaso), bolinhas de isopor de 2,5 cm de diâmetro e mistura de areia lavada preenchendo os espaços.

Tabela 1. Cobertura vegetal, classificação e atributos químicos e físicos dos solos utilizados.

Solo	Vegetação	Class. ¹	Local de coleta ²	MOS ³	N-total	pH CaCl ₂	CTC	Areia	Argila
				g dm ⁻³	g kg ⁻¹		mmol _c dm ⁻³	----- g kg ⁻¹ -----	
1	Seringueira	LV	FCAV/UNESP,	24	0,93	4,4	57	600	370
2	Eucalipto	LV	FCAV/UNESP,	35	0,96	4,0	77	570	380
3	Pinheiro	LV	FCAV/UNESP,	25	0,79	5,0	60	590	370
4	Eucalipto	PA	Rod. SP 305, km 18, Monte Alto	21	0,59	5,0	47	860	100
5	Florestais nativas	LV	FCAV/UNESP,	60	2,82	6,2	146	240	510
6	Seringueira	PA	IA/Pindorama	26	0,82	5,7	44	870	70
7	Goiabeira	PA	IA/Pindorama	24	0,70	5,3	50	850	80
8	Florestais nativas	PA	IA/Pindorama	34	1,41	5,0	70	740	210
9	Cana-de-açúcar	PA	IA/Pindorama	17	0,50	5,5	49	850	100
10	Soja	LV	FCAV/UNESP	24	0,93	5,8	64	500	430
11	Seringueira	LV	IA/Ribeirão Preto	60	1,82	5,2	116	170	430
12	Seringueira	LV	IA/Ribeirão Preto	61	2,25	4,8	124	110	570
13	Eucalipto	LV	IA/Ribeirão Preto	55	2,07	4,6	133	120	590
14	Milho	LV	FCAV/UNESP	30	0,83	5,0	59	570	390
15	Florestais nativas	LV	FCAV/UNESP	35	1,02	5,0	66	600	320
16	Capim- braquiária	LV	IZ	56	2,15	5,1	84	110	510
17	Florestais nativas	LV	IZ	54	2,34	4,7	116	220	560
18	Florestais nativas	LV	Rod. Faria Lima, km 340, Jaboticabal	23	0,77	4,0	56	650	330
19	Eucalipto	LV	FCAV/UNESP	34	0,91	4,2	71	690	290
20	Florestais nativas	NQ	VCP	44	0,82	4,0	93	870	110
21	Pastagem	LV	Rod. SP 333, km 153, Taquaritinga	15	0,59	5,1	50	820	140
22	Mangueira	LV	Rod. SP 333, km 153, Taquaritinga	15	0,54	5,3	42	760	370

¹Classificação: LV = Latossolo Vermelho, PA = Argissolo Amarelo, NQ = Neossolo Quartzarênico. ² FCAV/UNESP: Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias/Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal-SP; IA: Instituto Agrônomo; IZ: Instituto de Zootecnia, Sertãozinho-SP; VCP: Votorantim Celulose e Papel, Luiz Antônio-SP. ³ MOS = matéria orgânica do solo.

Os vasos foram preenchidos com 10 dm³ de solo previamente tratado com corretivos de acidez e adubos. Exceção feita aos solos 5; 9 e 10, os demais receberam mistura de CaCO₃ p.a. e 4MgCO₃.Mg(OH)₂.H₂O p.a., na proporção de Ca:Mg de 3:1, em quantidades para elevar o V% a 70% e o teor de Mg²⁺ a um mínimo de 8 mmol_c dm⁻³, conforme recomendações de RAIJ & CANTARELLA (1996) para a cultura do milho. A adubação foi feita com: 150; 100 e 50 mg dm⁻³ de P, conforme classes de teores de P no solo para culturas anuais de < 15; 16 a 40 e > 40 mg dm⁻³, respectivamente (RAIJ et al., 1996); 20 mg dm⁻³ de S; 0,25 mg dm⁻³ de B; 1,00 mg dm⁻³ de Cu; 1,50 mg dm⁻³ de Zn e 0,02 mg dm⁻³ de Mo. Os adubos empregados foram Ca(H₂PO₄)₂.H₂O, K₂SO₄, H₃BO₃, CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O e (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, respectivamente. Nos solos 18 e 20, foram aplicados 2 mg dm⁻³ de Mn na forma de MnCl₂.2H₂O. Aplicou-se, também, KCl em quantidade para balancear o teor de K trocável dos solos a 6,4 mmol_c dm⁻³, obtida após a adição de K₂SO₄.

O tempo de reação dos corretivos e adubos com os solos foi de 32 dias, período em que a umidade dos solos foi mantida a 60% da capacidade de retenção de água, com água deionizada. Cinco plantas de milho (Agromen 2012) foram cultivadas por 50 dias, em cada vaso, mantendo-se a umidade dos solos por meio de pesagens e reposição da água perdida com água deionizada. Visando a simular precipitação pluvial, foram feitas percolações com água deionizada aos 30 e 40 dias após a semeadura do milho, de modo a obter 250 mL de solução percolada por cada vaso, por aplicação. Um dia após cada percolação de água, foram feitas aplicações de 150 mg dm⁻³ de K e 20 mg dm⁻³ de S em todos os vasos, utilizando soluções contendo KCl e K₂SO₄. Por ocasião da colheita, as plantas foram cortadas a 1 cm da superfície do solo. A parte aérea das plantas de milho foi lavada em solução de detergente a 1 mL L⁻¹, em água deionizada e secas em estufa com circulação forçada de ar acerca de 65°C até peso constante, para obter a matéria seca da parte aérea (BATAGLIA et al., 1983). As amostras foram moídas em moinho tipo Wiley e analisadas quanto a N-total conforme, método descrito em SARRUGE & HAAG (1974).

Métodos de incubação

Os métodos de incubação de solo utilizados foram os propostos por STANFORD & SMITH (1972) em condição aeróbia e com longa duração (30 semanas), e por KENNEY & BREMNER (1966) em condição anaeróbia e com curta duração (1 semana). Mediante testes, foi feita adaptação do procedimento proposto por STANFORD & SMITH (1972) quanto à pressão de vácuo, que foi diminuída de 60 para 10 cm de Hg, para evitar efeito de compactação da mistura de solo+areia e perda de argila do sistema em tubo de percolação.

Índices químicos de disponibilidade de N

Na literatura (KEENEY & BREMNER, 1966; STANFORD, 1978; SAHRAWAT, 1982a, b; GIANELLO & BREMNER, 1986ab, 1988; ECIOLAZA & OLIVEIRA, 1993; CANTARELLA et al., 1994), os teores de nitrogênio disponível (Nd) são, sistematicamente, expressos em mg kg^{-1} . Contudo, os resultados das análises químicas de solo para fins de avaliação da fertilidade no Brasil, e em particular no Estado de São Paulo, vêm sendo expressos em mg dm^{-3} para P, S, B, Cu, Fe, Mn e Zn, em $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para K, Ca e Mg, e em g dm^{-3} para MOS, por meio de tomada de volume com cachimbos (RAIJ et al., 2001a). Assim, um dos cuidados no desenvolvimento desta pesquisa foi expressar os resultados obtidos para Nd em mg dm^{-3} . Para isso, a pesagem das amostras de solo foi substituída por medidas de volumes com cachimbos, realizando-se testes para obter relação solo:extrator semelhante aos métodos originais. Exceção foi feita na determinação de N-inorgânico em amostras de solo congeladas, mas os resultados foram convertidos para volume, considerando a umidade e a densidade global das amostras. Após os testes, as análises químicas foram realizadas em triplicata, e no caso das quantificações de N-NH_4^+ por destilação a vapor, foi utilizado MgO ou NaOH como alcalinizante, dependendo do método químico. O N-NH_4^+ proveniente da destilação foi coletado em solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila), sendo o mesmo

quantificado por titulação com solução de H_2SO_4 padronizada (CANTARELLA & TRIVELIN, 2001).

Uma ressalva deve ser feita quanto aos métodos que utilizam soluções de KCl a quente, em que é preconizada a subtração dos teores de N-NH_4^+ “inicial” do solo, determinado sem a digestão (aquecimento) da amostra. Para cada método de extração a quente, determinou-se o seu respectivo teor de N-NH_4^+ “inicial”. Suas determinações foram descritas separadamente dos métodos de extração com KCl a quente, devido à possibilidade de os mesmos também serem utilizados como índices de disponibilidade de N (JALIL et al., 1996).

A referência ou descrição dos procedimentos utilizados é apresentada a seguir.

MOS: A determinação da matéria orgânica do solo foi feita conforme procedimento proposto por QUAGGIO & RAIJ (1979), descrito em CANTARELLA et al. (2001). Amostras de 1 cm^3 de solo seco foram agitadas com 10 mL de solução de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,667 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 5 mol L^{-1} em agitador com movimento horizontal-circular e mantidas em repouso por uma hora. Após o repouso, adicionaram-se 50 mL de água deionizada às suspensões de solo, usando dispensador, com um jato forte e agitação para promover a homogeneização do meio, e aguardou-se a decantação das suspensões por uma noite. Ao término desse período, transferiu-se alíquota do sobrenadante para cubeta do colorímetro, onde foi feita a leitura de absorbância em comprimento de onda de 650 nm. Para a conversão dos dados de absorbância das amostras de solo em g dm^{-3} de M.O., utilizou-se curva-padrão obtida com 14 solos-padrão, em que foram determinados os teores de matéria orgânica pelo método titulométrico (Walkley & Black), e os valores de absorbância, pelo método colorimétrico.

N-total: Foi feita adaptação no método descrito em TEDESCO et al. (1985), tomando-se volume de $0,26 \text{ cm}^3$ de solo ($\phi < 2 \text{ mm}$). Os teores de N-total foram determinados com base em volume, em função de dois objetivos: como índice de disponibilidade de nitrogênio e para avaliar a intensidade de extração dos métodos de determinação de Nd, por meio dos percentuais de N extraído em relação ao

total. Amostras de $0,26 \text{ cm}^3$ dos solos foram transferidas para tubos de digestão, onde foram posteriormente adicionados 1 ml de H_2O_2 30% e 7 ml da mistura digestora contendo H_2SO_4 concentrado p.a., água deionizada, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 e Na_2SO_4 . Após repouso por uma noite, as amostras foram colocadas em bloco digestor com capacidade para 40 amostras. A digestão foi iniciada elevando-se a temperatura do bloco digestor a 100°C , por trinta minutos, aumentando-se em 50°C a cada trinta minutos até atingir 330°C . Com o clareamento da amostra, manteve-se a temperatura de 330°C no bloco digestor por mais duas horas. No término desse período, o suporte com os tubos foi colocado sobre pedaço de madeira, onde permaneceu até esfriar. O material contido nos tubos de digestão foi transferido quantitativamente para tubos de destilação, com auxílio de 20 mL de água deionizada, os quais foram posteriormente acoplados em destilador de N. Em seguida, adicionou-se 15 mL de NaOH 18 mol L^{-1} para então ser iniciada a destilação, de modo a se coletar, durante 4 a 5 minutos, cerca de 40 mL de destilado em erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). A quantificação do nitrogênio da amostra foi feita por titulação com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado.

$N-(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)$: Foi usado procedimento descrito por CANTARELLA & TRIVELIN (2001), empregando-se extratos de KCl 1 mol L^{-1} obtidos de amostras de solo congeladas. As amostras foram descongeladas, e porções de 10 g de solo úmido foram destinadas à secagem em estufa com circulação forçada de ar para a conversão dos dados em peso seco de solo. Para erlenmeyer com capacidade para 250 mL, foram transferidos outros 10 g de amostra úmida. Em seguida, foram adicionados 100 mL de KCl 1 mol L^{-1} , e a suspensão foi agitada por uma hora, em agitador com movimento circular-horizontal. Após a agitação, deixou-se uma hora de repouso, para, então, serem pipetadas alíquotas de 30 mL dos sobrenadantes as quais foram transferidas para tubos de destilação. Após o acoplamento do tubo de destilação ao destilador de N, adicionou-se 0,2 g de MgO p.a. por meio de medida devidamente calibrada, e, na saída do condensador do aparelho de

destilação, foi acoplado erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). Em seguida, iniciou-se a destilação, coletando-se 50 mL do destilado em aproximadamente 7 minutos. Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer com o destilado, e em seu lugar acoplou-se outro erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com mistura de indicadores. Em seguida, adicionou-se ao tubo de destilação 0,2 g de liga de Devarda, com auxílio de medida calibrada, para a redução do N-NO_3^- a N-NH_3 . Para a determinação do N-NO_3^- , considerou-se insignificante a quantidade de N-NO_2^- da amostra. A partir de nova destilação, coletaram-se 50 mL de destilado em aproximadamente 7 minutos. A determinação do N-NH_4^+ e do N-NO_3^- nas amostras foi feita por titulometria com H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} padronizado.

N-KCl a quente 1: O método utilizado foi o proposto por GIANELLO & BREMNER (1986a), empregando-se 2,5 cm^3 em vez de 3 g de solo. Transferiram-se 2,5 cm^3 de solo para tubos de digestão do bloco digestor, adicionando-se, em seguida, 20 mL de solução de KCl 2 mol L^{-1} . Os tubos de digestão foram tampados com rolhas de borracha (nº 4), fixadas com fita adesiva, e aquecidos em bloco digestor, com capacidade para 40 amostras, à temperatura de 100°C, por 4h. Após o período de aquecimento no bloco digestor, os tubos de digestão foram resfriados em água de torneira. O tubo de digestão foi acoplado ao destilador de N, sendo adicionado 0,2 g de MgO p.a. por meio de medida calibrada, para a conversão do N-NH_4^+ a N-NH_3 . Na saída do condensador do destilador de N, foi acoplado um erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). A destilação foi conduzida por 4 a 5 minutos, obtendo-se cerca de 40 mL do destilado. Em seguida, por meio de titulação com H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} , foi obtida a quantidade de N-NH_4^+ na amostra.

N-KCl a quente 2: Foi adaptado o método de GIANELLO & BREMNER (1986a), transferindo-se integralmente a suspensão de solo+KCl dos tubos de digestão

para os tubos de destilação com auxílio de 15 mL de água deionizada. Transferiram-se 2,5 cm³ de solo para tubos de digestão do bloco digestor, adicionando-se em seguida, 20 mL de solução de KCl 2 mol L⁻¹. Os tubos de digestão foram tampados com rolhas de borracha (nº 4) e aquecidos em bloco digestor, com capacidade para 40 provas, à temperatura de 100°C, por 4h. Após o aquecimento no bloco digestor, os tubos de digestão foram resfriados em água de torneira. Em seguida, os tubos foram agitados manualmente por um minuto e colocados em repouso por mais 30 minutos, para então serem transferidos 10 mL do sobrenadante para tubos do destilador de N. O tubo foi acoplado ao destilador de N, sendo adicionado 0,2 g de MgO p.a. por meio de medida calibrada. Na saída do condensador do destilador de N, foi acoplado um erlenmeyer com capacidade para 125 mL contendo 10 mL de solução de H₃BO₃ 20 g L⁻¹ e mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). A destilação foi conduzida por 4 a 5 minutos, obtendo-se cerca de 40 mL do destilado. Em seguida, por meio de titulação com H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹ padronizado, foi obtida a quantidade de N-NH₄⁺ na amostra.

N-KCl a quente 3: Foi utilizado o método proposto por GIANELLO & BREMNER (1986a) modificado por CANTARELLA et al. (1994), utilizando-se de 2,5 cm³ de solo. Transferiram-se 2,5 cm³ de solo para tubos de digestão do bloco digestor, adicionando-se, em seguida, 20 mL de solução de KCl 2 mol L⁻¹. Os tubos de digestão foram tampados com rolhas de borracha (nº 4) e aquecidos em bloco digestor, com capacidade para 40 provas, à temperatura de 100°C, por 4h. Após o aquecimento no bloco digestor, os tubos de digestão foram resfriados em água de torneira. Em seguida, os tubos foram agitados manualmente por um minuto e colocados em repouso por mais 30 minutos, para então serem transferidos 10 mL do sobrenadante para tubos do destilador de N. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de NaOH 5 mol L⁻¹ ao tubo de destilação. Na saída do condensador do destilador de N, foi acoplado um erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H₃BO₃ 20 g L⁻¹ com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). A destilação foi

conduzida por 4 a 5 minutos, obtendo-se cerca de 40 mL do destilado. Em seguida, por meio de titulação com H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado, foi obtida a quantidade de N-NH_4^+ na amostra.

N-KCl a quente 4: Foi feita extração do Nd com solução de KCl e aquecimento em microondas do tipo caseiro. Para esse procedimento, amostras de $2,5 \text{ cm}^3$ de solo foram transferidas para saquinhos de polipropileno, adicionando-se, em seguida, 20 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} . Os saquinhos foram fixados em suporte com capacidade para 14 amostras por meio de cliques introduzidos em sua parte superior central. Procedeu-se ao aquecimento da suspensão por dez minutos a 700 W de potência, e em seguida, os saquinhos contendo as suspensões de solo foram postos para esfriar e decantar por 30 minutos, apoiados em copos de plástico com capacidade para 50 mL, com a extremidade inferior do saquinho em contato com a base do copo. Após esse período, transferiram-se 10 mL do sobrenadante para tubo de destilação, adicionando-se, em seguida, 0,2 g de MgO p.a. por meio de medida calibrada. A destilação foi conduzida durante 4 a 5 minutos, coletando-se cerca de 40 mL de destilado em erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). Em seguida, o N-NH_4^+ presente na amostra foi quantificado por titulometria com H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado.

N-KCl “inicial” 1: O método empregado foi o da determinação do N “inicial” do solo segundo GIANELLO & BREMNER (1986a), extraíndo-se o N-NH_4^+ de amostra de $2,5 \text{ cm}^3$ de solo com 20 mL de solução de KCl 2 mol L^{-1} e 0,2 g de MgO p.a., sem aquecimento em bloco digestor, mas diretamente em tubo de digestão acoplado em destilador de N, durante 4 a 5 minutos, coletando-se cerca de 40 mL de destilado em erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). A quantificação do N-NH_4^+ foi feita por titulometria com H_2SO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado. Esses resultados foram subtraídos dos teores de N-KCl a quente 1, conforme recomendam GIANELLO & BREMNER (1986a).

N-KCl "inicial" 2: Utilizou-se a adaptação do método proposto por GIANELLO & BREMNER (1986a) para a determinação do N-NH_4^+ "inicial" do solo. No método KCl a quente 2, foi feita a transferência da suspensão de solo+KCl com 15 mL de água deionizada. Assim, para a determinação do N-KCl "inicial" 2, realizou-se a determinação do N-NH_4^+ "inicial" com a destilação direta de 2,5 cm³ de solo com 35 mL de solução de KCl 1,14 mol L⁻¹ em tubo de digestão. Essa concentração de KCl é o resultado da mistura de 20 mL de solução de KCl 2 mol L⁻¹ com 15 mL de água deionizada. Em seguida, adicionou-se, por meio de medida calibrada, 0,2 g de MgO p.a., conduzindo a destilação por 4 a 5 minutos. Os teores de N-NH_4^+ nos destilados foram quantificados por titulometria com H_2SO_4 0,005 mol L⁻¹ padronizado.

N-KCl "inicial" 3: Foi utilizado o método de GIANELLO & BREMNER (1986a), adaptado por CANTARELLA et al. (1994), para a determinação dos teores de N-NH_4^+ "inicial" do solo, empregando-se 2,5 cm³ de solo, 20 mL de solução de KCl 2 mol L⁻¹, agitação da suspensão por uma hora em agitador horizontal, seguido de decantação por uma hora. Em seguida, 10 mL do sobrenadante foram transferidos para tubos de destilação, onde foi adicionado, posteriormente, 0,2 g de MgO p.a. por meio de medida calibrada. O tempo de destilação foi de 4 a 5 minutos, coletando-se cerca de 40 mL de destilado em erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L⁻¹ com indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila), para posterior quantificação do N-NH_4^+ na amostra por titulometria com H_2SO_4 0,005 mol L⁻¹ padronizado.

N-H₂O₂/MnO₂: Foi feita adaptação no método de ECIOLAZA & OLIVEIRA (1993). No procedimento original, os autores recomendam a extração do Nd em recipiente com capacidade para 100 mL e posterior transferência da suspensão de solo para tubo de destilação. No presente trabalho, optou-se por adaptar esse procedimento, realizando a etapa de extração diretamente no tubo de destilação, o que torna o método mais simples e rápido. A marcha analítica foi a seguinte: transferiram-se 2,5 cm³ de solo para tubo de destilação, adicionando-se, em seguida, 3 mL de solução de H_2O_2 100 mL L⁻¹, seguido de período de repouso de

45 minutos. Em seguida, adicionou-se 0,1 g de MnO_2 , por meio de medida calibrada, e após a efervescência, foram adicionados 15 mL de água deionizada em uma única vez. Iniciou-se a destilação, adicionando-se 0,2 g de MgO por meio de medida calibrada, coletando-se cerca de 40 mL de destilado em período de cerca de 5 minutos, o qual foi recebido em erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com indicadores, para posterior quantificação do N-NH_4^+ na amostra por titulometria com H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} padronizado.

N-KMnO₄/NaOH: Foi seguido o procedimento descrito em STANFORD (1978), empregando-se 1 cm^3 em vez de 1 g de solo. Transferiu-se 1 cm^3 de solo para tubo de destilação, e, em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de KMnO_4 10 g L^{-1} em NaOH 0,625 mol L^{-1} . Procedeu-se à destilação do N da amostra, coletando-se 40 mL de destilado em enlrmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H_3BO_3 20 g L^{-1} com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila), em período de tempo de 7 a 8 minutos. Em seguida, procedeu-se à quantificação do N-NH_4^+ da amostra por titulometria com H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} padronizado.

N-Tampão fosfato-borato a pH 11,2 (N-TFB pH 11,2): O método utilizado foi o descrito em GIANELLO & BREMNER (1988) para a determinação do N-NH_4^+ extraído com solução de tampão fosfato-borato a pH 11,2, utilizando-se de 2,5 cm^3 em vez de 4 g de solo. Transferiram-se 2,5 cm^3 de solo para tubos do destilador de N, adicionando-se 40 mL de solução de tampão fosfato-borato a pH 11,2 e 3 gotas de óleo mineral Nujol[®]. Na saída do condensador, foi acoplado erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de H_3BO_3 20 g L^{-1} e mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). Conduziu-se a destilação por 8 a 8 minutos e 30 segundos, obtendo-se cerca de 60 mL do destilado em erlenmeyer com capacidade para 125 mL. O N-NH_4^+ obtido foi quantificado por meio de titulação com H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} padronizado. A quantidade de N-NH_4^+ liberado do N orgânico da amostra com o tampão fosfato-

borato a pH 11,2 foi corrigida por meio da diferença entre os resultados obtidos com esse procedimento, e os teores de N-KCl “inicial” 1.

N-Walkley & Black (N-W&B): Foi empregado o método proposto por SAHRAWAT (1982b) para a determinação conjunta de C orgânico e Nd do solo utilizando o método de Walkley & Black, com adaptação dos volumes de reagentes, conforme recomendado por CANTARELLA et al. (2001): 1 cm³ de solo, 10 mL de K₂Cr₂O₇ 0,167 mol L⁻¹ e 20 mL de H₂SO₄ concentrado p.a. para solos com teores de matéria orgânica abaixo de 55 g dm⁻³; e 1 cm³ de solo, 25 mL de K₂Cr₂O₇ 0,167 mol L⁻¹ e 50 mL de H₂SO₄ concentrado p.a. para solos com teores de matéria orgânica acima de 55 g dm⁻³. Após quantificação do C orgânico por titulação com Fe₂SO₄.7H₂O, o titulado foi transferido para balão volumétrico com capacidade para 250 mL, o volume foi completado com água e procedeu-se à agitação manual por 1 minuto. Após período de decantação de 30 minutos, uma alíquota de 50 mL do sobrenadante foi transferida para tubo de destilação, adicionando-se 20 ou 40 mL de NaOH 18 mol L⁻¹ para amostras com teores de matéria orgânica menores e maiores que 55 g dm⁻³, respectivamente. Conduziu-se a destilação por 5 a 6 minutos, coletando-se cerca de 40 mL do destilado em erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de H₃BO₃ 20 g L⁻¹ e mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila). Posteriormente, foi feita a quantificação dos teores de N-NH₄⁺ por titulometria com H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹ padronizado.

N-Dakota do Sul Modificado (N-DSM): Com base na determinação conjunta da MOS e do Nd pela oxidação parcial da MOS com solução de K₂Cr₂O₇ (SAHRAWAT, 1982a, b), e na determinação do Nd com solução de Na₂CrO₄.4H₂O + H₃PO₄ avaliada por NÔMMIK (1976), adaptou-se o método de determinação colorimétrica da MOS com solução de Na₂Cr₂O₇.2H₂O utilizado no Estado de São Paulo (CANTARELLA et al., 2001), para incluir a determinação do Nd do solo. O procedimento adaptado não altera a marcha analítica de determinação dos teores de MOS, pois utiliza-se o extrato sulfocrômico após a medida colorimétrica. Assim, após leitura da absorvância, transferiu-se alíquota de 10 mL do sobrenadante para

tubo de destilação, adicionando-se, em seguida, 15 mL de solução de NaOH 18 mol L⁻¹. A destilação foi conduzida por 5 a 6 minutos, coletando-se cerca de 40 mL do destilado em erlenmeyer com capacidade para 125 mL, contendo 10 mL de solução de H₃BO₃ 20 g L⁻¹ com mistura de indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila), em período de tempo de 7 a 8 minutos. Em seguida, procedeu-se à quantificação do N-NH₄⁺ da amostra por titulometria com H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹ padronizado.

Análise estatística

Com base nas quantidades de N mineralizadas acumuladas, obtidas com o método de incubação de solo por 30 semanas, foram calculados os valores de N potencialmente mineralizável (N₀), com equação exponencial simples: $N_{\text{mac}} = N_0(1 - e^{-kt})$, em que N_{mac} = N mineralizado acumulado; N₀ = N potencialmente mineralizável; k = constante da taxa de mineralização, e t = tempo (STANFORD & SMITH, 1972), utilizando-se do Software Origin®. Foram calculadas correlações lineares entre os resultados dos métodos biológicos e químicos, as quais foram testadas a 5 e a 1% de probabilidade, utilizando-se do Software ESTAT. Foram feitas análises de comparação entre valores de coeficientes de correlação (r), conforme procedimentos descritos em GOMES (1981).

3.3. Resultados e discussão

Estimativa da disponibilidade de N do solo por métodos químicos

Avaliados como índices de disponibilidade de N, os teores de matéria orgânica dos solos apresentaram variação de 15 a 61 g dm⁻³, com média de 37 g dm⁻³ (Tabela 1) e CV de 4,0%, sendo esse valor o menor apresentado pelos métodos de determinação do N disponível do solo (Tabela 2).

As análises de N-total do solo, em triplicata, utilizando massa ou volume de solo, apresentaram precisão maior quando feitas com volume, com valores de CV de 8,5 e 6,2%, respectivamente. Esse resultado contradiz o citado na literatura

(TEDESCO et al., 1985), que a utilização de solo finamente moído para a análise de N-total por via úmida, a fim de aumentar a eficiência na oxidação dos compostos orgânicos, é também necessária para homogeneizar a amostra e facilitar sua subamostragem e, assim, aumentar a precisão do método.

Tabela 2. Amplitude de variação, média, percentual médio de N disponível (Nd) em relação ao N-total do solo e coeficientes de variação (CV%) dos resultados obtidos com os métodos químicos.

Índice químico ¹	Variação	Média	Média ²	Nd/N-total	CV ³
	----- mg dm ⁻³ -----		mg kg ⁻¹	----- % -----	
N-total	626 – 2.894	1.418	1.107	100,0	6,2
N-NH ₄ ⁺	0,9 – 8,9	5,4	4,2	0,4	37,0
N-NO ₃ ⁻	1,8 – 13,6	4,1	3,2	0,3	38,6
N-(NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)	2,7 – 20,7	9,5	7,4	0,7	31,7
N-KCl a quente 1	7,1 – 45,6	18,9	14,8	1,3	17,6
N-KCl a quente 2	1,7 – 19,8	7,5	5,9	0,5	34,3
N-KCl a quente 3	6,2 – 56,5	24,4	19,0	1,7	8,5
N-KCl a quente 4	13,3 – 33,2	22,8	17,8	1,6	25,5
N-KCl “inicial” 1	9,7 – 26,4	17,5	13,7	1,2	9,5
N-KCl “inicial” 2	13,4 – 31,1	20,5	16,0	1,4	11,3
N-KCl “inicial” 3	14,7 – 32,6	21,2	16,5	1,7	8,9
N-TFB pH 11,2	5,5 – 30,7	15,6	12,2	1,1	12,4
N-KMnO ₄ /NaOH	174 – 395	264	206	18,6	5,5
N-H ₂ O ₂ /MnO	23,8 – 44,0	32,7	25,5	2,3	6,6
N-W&B	459 – 1.946	949	741	66,9	7,2
N-DSM	250 – 1.037	493	385	34,8	5,2

¹ ²Média calculada a partir da densidade global média dos solos de 1,2812 g cm⁻³. ³Calculado a partir da análise em triplicata de 22 solos.

Por outro lado, quando os valores de N-total foram convertidos de volume para massa de solo (pesagem de 1 cm³ de cada solo em triplicata, com sensibilidade de 0,0001 g), e comparados com os valores de N-total obtidos a partir do método de Kjeldahl-padrão (massa de solo finamente moído), observou-se um erro sistemático que foi da ordem de 0,05 g kg⁻¹ ($P_{Tukey} < 0,05$) de N-total, em média. GEIST & HAZARD (1975) identificaram erro sistemático entre dois métodos de determinação de N-total do solo por meio de equação de correlação linear ($y = a + bx$) entre os métodos. Nesse caso, o valor do coeficiente linear (a)

diferente de 0 indica que a reta não corta a origem das abcissas. No presente trabalho, obteve-se a equação $y = 0,9889x - 0,1944$, entre os dois procedimentos para a determinação de N-total, com base em massa (x) e volume (y), o que confirma o erro sistemático. Portanto, tem-se que a determinação de N-total do solo com base em volume de solo foi mais precisa, porém menos exata que o procedimento-padrão de referência (N-total com base em massa de solo), o que implica que os percentuais de Nd/N-total apresentados na Tabela 2 são valores aproximados. O erro sistemático observado na determinação do N-total com base em volume de solo foi atribuído à oxidação incompleta dos compostos orgânicos do solo e/ou à inclusão do erro da subamostragem (cachimbagem) na tomada de solo para a análise. No presente trabalho, a pesagem em triplicata de 1 cm³ dos 22 solos gerou CV de 1,2%.

WANG et al. (2001) não recomendam o uso dos teores de N-total do solo como índice de disponibilidade de N devido os mesmos representarem um compartimento (*pool*) dezenas ou centenas de vezes maior que o compartimento do N-inorgânico do solo, que poderia superestimar o tamanho do compartimento do N do solo prontamente disponível para as plantas. Embora os resultados de N-total sejam indubitavelmente maiores que os teores de Nd, há proporcionalidade entre ambos os *pools*, o que foi constatado por diversos autores por meio das correlações significativas determinadas entre os teores de N-total do solo e as quantidades de N mineralizadas durante incubação de solo (PÖTTKER & TEDESCO, 1979; GIANELLO & BREMNER, 1986a; CAMARGO et al., 1997; WANG et al., 2001).

Dentre os métodos de determinação do N disponível do solo (Nd), os que utilizam soluções de KCl foram os que apresentaram menores intensidades de extração, com percentuais menores do que 2% do N-total do solo, enquanto em outro extremo, os métodos em que foram utilizadas soluções sulfocrômicas (N-W&B e N-DSM) extraíram acima de 30% do N-total do solo (Tabela 2).

Quanto aos procedimentos que utilizam a extração com KCl, as determinações de $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ e de N-inorgânico ($N-NH_4^+ + N-NO_3^-$)

apresentaram alta variabilidade, com valores de CV acima de 30%. GIANELLO et al. (2000) também observaram alta variabilidade dos resultados de N-inorgânico em amostras de 20 solos do Rio Grande do Sul, coletadas em experimento em vasos, que foi atribuída à manipulação das amostras, e levou os autores a descartarem esse índice de disponibilidade de N. Os resultados obtidos no presente trabalho também podem estar associados à própria análise química de determinação de N-inorgânico. Segundo KHAN et al. (2000), problemas na determinação de N-NH_4^+ podem ocorrer em solos tropicais ácidos, causada com a elevação insuficiente do pH pela adição de 0,2 g de MgO, e na determinação de N-NO_3^- em solos orgânicos, devido à presença de grupamentos funcionais redutores ou à quelação metálica que diminuiriam a ação da liga de Devarda adicionada.

Os resultados de N-KCl a quente 1 (GIANELLO & BREMNER, 1986a) obtidos no presente trabalho (Tabela 2), são semelhantes aos relatados na literatura para solos tropicais do Brasil (GIANELLO & BREMNER, 1986a; CANTARELLA et al., 1994). Por outro lado, os resultados de N-KCl a quente 2 são diferentes dos observados por outros autores (ILA'AVA & WARING, 1992; WANG et al., 2001; WALLEY et al., 2002). O fato é que, no presente trabalho, a variabilidade dos resultados praticamente duplicou quando foi tomada alíquota do extrato de KCl (N-KCl a quente 2), ao invés de fazer destilação direta da suspensão de solo+KCl (N-KCl a quente 1), tornando a determinação do N-KCl a quente 2 pouco precisa (CV de 34,3%) (Tabela 2). Também foi observado alto CV (25,5%) com o N-KCl a quente 4, com aquecimento em forno de microondas doméstico, o que pode ser atribuído às perdas de N por volatilização através dos furos feitos nos saquinhos de polipropileno.

Foram observados maiores teores de Nd com o procedimento N-KCl a quente 3 em relação ao N-KCl a quente 1, o que está de acordo com o citado por CANTARELLA et al. (1994), de que o uso de NaOH 5 mol L⁻¹ na destilação leva à extração de maiores quantidades de N-NH_4^+ do que o uso de MgO, devido à hidrólise adicional de compostos nitrogenados solúveis. Segundo os autores, o

método adaptado pode ser vantajoso na distinção de solos com potenciais diferentes de disponibilidade de N.

Os teores de N “inicial” (N-KCl “inicial” 1, N-KCl “inicial” 2 e N-KCl “inicial” 3), também designados como N “nativo” por JALIL et al. (1996) para as extrações de N-NH_4^+ com solução de KCl sem aquecimento em bloco digestor, foram semelhantes quanto às variações, às médias e às variabilidades dos resultados (Tabela 2). Os teores de N “inicial”, neste caso, provavelmente não se referem apenas aos teores de N-NH_4^+ do solo, uma vez que a destilação de suspensão de solo+KCl, e mesmo de alíquota do extrato de KCl não filtrado, com MgO, pode resultar em hidrólise de compostos orgânicos do solo (SAHRAWAT & PONNAMPERUMA, 1978; KHAN et al., 2000). Observou-se também que o N “inicial” do solo representou quantidade substancial das extrações de N-NH_4^+ com KCl a quente: 48,1; 73,2 e 46,5% dos teores de N-KCl a quente 1, N-KCl a quente 2 e N-KCl a quente 3, respectivamente.

Os resultados de N-TFB a pH 11,2 (GIANELLO & BREMNER, 1988), obtidos no presente trabalho, são menores do que os relatados na literatura, e também contrários à informação de que esse método extrai quantidades maiores de N em relação ao método que extrai o N-KCl a quente 1 (GIANELLO & BREMNER, 1986a, 1988; ILA'AVA & WARING, 1992; JALIL et al., 1996). A variação maior dos teores de N-TFB a pH 11,2, em relação aos teores de N-KCl a quente 1, representa uma vantagem do método de extração com solução tamponada (JALIL et al., 1996), sendo essa maior variação atribuída às extrações do N orgânico solúvel e do N orgânico lábil adsorvido aos colóides minerais (CURTIN & WEN, 1999). No presente trabalho, foram feitos testes preliminares para definir relação solo:extrator (v:v) para máxima eficiência de extração. Ao desenvolverem este método, GIANELLO & BREMNER (1988) não observaram diferenças na extração de N-NH_4^+ quando foram utilizados 2 ou 4 g de solo e 20; 40 ou 60 mL de solução de tampão fosfato-borato a pH 11,2 (variação da relação solo:extrator de 1:2,5 a 1:30), e então recomendaram 4 g de solo e 40 mL de solução tamponada. No presente trabalho, os testes preliminares mostraram efeito

semelhante, e dessa forma, a relação solo:extrator utilizada foi de 1:16 (2,5 cm³ de solo:40 mL de solução). Embora os testes feitos, tanto no trabalho original (GIANELLO & BREMNER, 1988) quanto no presente trabalho, tenham mostrado flexibilidade no uso de ampla relação solo:extrator, os menores teores de N-TFB a pH 11,2 podem ter sido em função do tipo e da menor quantidade de solo utilizada (cerca de 3,203 g, considerando uma densidade global média de 1,2812 g cm⁻³).

Os teores de N-KMnO₄/NaOH obtidos no presente trabalho (Tabela 2) são semelhantes aos obtidos no trabalho em que o método foi adaptado (STANFORD, 1978). GIANELLO & BREMNER (1986b) observaram teores menores de N-KMnO₄/NaOH em 33 solos dos EUA, o que pode ser atribuído ao fato de estes autores subtraírem dos resultados obtidos com KMnO₄/NaOH, as quantidades de N-NH₄⁺ extraídas apenas com NaOH 0,25 mol L⁻¹. Provavelmente em função das duas análises para a determinação de N-KMnO₄/NaOH, GIANELLO & BREMNER (1986b) também observaram que este método foi o que apresentou maior variabilidade dentre 12 índices químicos, com CV de 3,8% ao realizarem de 6 a 8 análises em 3 solos. Esse resultado contraria os obtidos no presente trabalho, em que este mesmo método apresentou CV de 5,5% com a análise em triplicata de 22 solos, sendo este um dos menores valores observados.

A determinação do N-H₂O₂/MnO resultou em valores muito aquém dos obtidos no trabalho de ECIOLAZA & OLIVEIRA (1993), em que foram avaliados quatro solos orgânicos e cinco níveis de adubação nitrogenada na forma de sulfato de amônio. Esses autores obtiveram, em média, 98,3 mg kg⁻¹ de N-H₂O₂/MnO em solos com teores médios de 59 g dm⁻³ de MO, não adubados com sulfato de amônio. Em 20 solos do Estado de São Paulo, CANTARELLA et al. (1994) obtiveram teor médio de 18,9 mg kg⁻¹ de N-NH₄⁺ extraído com H₂O₂ 300 mL L⁻¹ e 30 minutos de repouso.

As quantidades de N-W&B extraídas dos solos utilizados no presente trabalho são maiores do que as obtidas por SAHRAWAT (1982a, b), que desenvolveu o método de extração de N com solução de K₂Cr₂O₇ em solos

inundados das Filipinas. A diferença entre os teores de N-W&B obtidos no presente trabalho e por SAHRAWAT (1982a,b) deve-se à utilização de quantidades de solo e extrator recomendadas para a determinação da MOS no Estado de São Paulo (CANTARELLA et al., 2001), ou seja, em vez de 0,5 g utilizou-se 1 cm³ de solo, variando-se as quantidades das soluções de K₂Cr₂O₇ e H₂SO₄ conforme os teores de MOS. Conseqüentemente, os teores de N-W&B obtidos representaram 66,9% do N-total do solo, percentuais estes maiores que o obtido por SAHRAWAT (1982b), que foi de 12,3%.

O método proposto no presente trabalho, o de extração do Nd com solução de Na₂Cr₂O₇.2H₂O 0,667 mol L⁻¹, resultou em menos N extraído do que o método que utiliza solução de K₂Cr₂O₇ 0,167 mol L⁻¹. Em linhas gerais, com exceção da determinação dos teores de MOS pelo mesmo método, esse índice de disponibilidade de N do solo foi o que apresentou menor variabilidade de resultados (CV de 5,2%).

Testes de correlação linear entre métodos químicos

Na Tabela 3, estão apresentados os valores dos coeficientes de correlação entre os métodos químicos para a estimativa do Nd do solo. Foram obtidas correlações altas ($r > 0,86^{**}$) entre os teores de MOS e de N-total do solo com os teores de N-KCl a quente 1 (GIANELLO & BREMNER, 1986a), N-TFB a pH 11,2 (GIANELLO & BREMNER, 1988), N-W&B (adaptado de SAHRAWAT, 1982b) e N-DSM.

As correlações ($r > 0,92^{**}$) entre os fatores quantidade de N (MOS e N-total) e os teores de N-W&B e N-DSM podem ser atribuídas aos altos percentuais de extração de N-total por estes dois últimos métodos, conforme citado anteriormente, o que contribuiu para o estreitamento destas correlações. A mesma explicação pode ser dada à alta correlação ($r = 0,97^{**}$) entre os teores de N-W&B e N-DSM. Correlações altas ($r > 0,97$) entre os teores de N-W&B e os de N-total e MOS também foram observadas por SAHRAWAT (1982b).

Com exceção dos teores de N-NH_4^+ e de $\text{N-(NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)$, todos os índices químicos correlacionaram-se aos teores de N-total do solo, com valores de r que variaram de 0,61** a 0,99** (Tabela 3). MAGDOFF (1991) cita que o N-total do solo e índices de disponibilidade de N que se correlacionem com ele, não terão sucesso em prever a disponibilidade de N em diferentes tipos e manejos de solos. Posteriormente, BARKER et al. (2006) citaram que uma das dificuldades de um método de análise para N refere-se à correlação positiva deste método aos teores de N-total do solo. A principal justificativa para tais críticas é a de que a capacidade de fornecimento de N pelos solos é regulada por muitos fatores, como temperatura, regime hídrico e pelos processos envolvidos no ciclo do N no solo (MAGDOFF, 1991; WANG et al., 2001; BARKER et al., 2006). Nestes casos, as críticas sobre determinados índices de disponibilidade de N do solo são contraditoriamente rigorosas aos próprios objetivos desses autores, pois seria, de certa forma, utópico desejar que um único método de análise pudesse prever a mineralização ou a disponibilidade de N para as plantas, contabilizando variáveis não-controladas.

No caso dos métodos N-KCl a quente 1 e N-TFB a pH 11,2, o Nd correlaciona-se às quantidades de N mineralizadas durante incubação de solo, em condições aeróbias e anaeróbias, e também com o N potencialmente mineralizável (N_0) (GIANELLO & BREMNER, 1986a,b, 1988). Os resultados obtidos com os métodos de incubação de solo, por sua vez, são amplamente correlacionados ao N-total e à MOS do solo (PÖTTKER & TEDESCO, 1979; GIANELLO & BREMNER, 1986b; JALIL et al., 1996; CAMARGO et al., 1997; WANG et al., 2001). A correlação significativa ($r = 0,82^{**}$) entre os teores de Nd obtidos com N-KCl a quente 1 e N-TFB pH 11,2 também pode ser atribuída às correlações com N mineralizado durante incubação aeróbia e anaeróbia (GIANELLO & BREMNER, 1986a; 1988), sendo essa correlação observada anteriormente por diversos autores (OLIVEIRA, 1989; HONG et al., 1990; CURTIN & WEN, 1999; ELKARIM & USTA, 2001).

Tabela 3. Coeficientes de correlação linear (r)¹ entre os métodos químicos para a estimativa da disponibilidade de N do solo.

Índice químico	N- Total	N- NH ₄ ⁺	N- NO ₃ ⁻	N- (NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)	N-KCl a quente 1	N-KCl a quente 2	N-KCl a quente 3	N-KCl a quente 4	N-KCl "inicial" 1	N-KCl "inicial" 2	N-KCl "inicial" 3	N-TFB pH 11,2	N-KMnO ₄ /NaOH	N-H ₂ O ₂ /MnO	N- W&B	N- DSM
MOS	0,94**	0,06 ^{ns}	0,44 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,90**	0,81**	0,74**	0,63**	0,59**	0,81**	0,70**	0,90**	0,66**	0,76**	0,92**	0,93**
N- Total	-	0,10 ^{ns}	0,35 ^{ns}	0,27 ^{ns}	0,93**	0,83**	0,77**	0,61**	0,61**	0,83**	0,76**	0,86**	0,79**	0,73**	0,98**	0,99**
N- NH ₄ ⁺	-	-	0,59**	0,86**	0,11 ^{ns}	0,27 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,27 ^{ns}	0,21 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,12 ^{ns}
N- NO ₃ ⁻	-	-	-	0,92**	0,27 ^{ns}	0,43*	0,16 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,20 ^{ns}	0,43*	0,24 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,27 ^{ns}	0,33 ^{ns}	0,32 ^{ns}
N-(NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)	-	-	-	-	0,22 ^{ns}	0,40 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,13 ^{ns}	0,18 ^{ns}	0,40 ^{ns}	0,26 ^{ns}	0,22 ^{ns}	0,01 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,25 ^{ns}	0,26 ^{ns}
N-KCl a quente 1	-	-	-	-	-	0,82**	0,86**	0,73**	0,62**	0,82**	0,83**	0,82**	0,75**	0,83**	0,92**	0,95**
N-KCl a quente 2	-	-	-	-	-	-	0,67**	0,59**	0,60**	0,50*	0,64**	0,70**	0,66**	0,72**	0,84**	0,82**
N-KCl a quente 3	-	-	-	-	-	-	-	0,81**	0,71**	0,68**	0,85**	0,80**	0,76**	0,89**	0,75**	0,82**
N-KCl a quente 4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,64**	0,59**	0,79**	0,71**	0,72**	0,85*	0,61**	0,69**
N-KCl "inicial" 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,60**	0,81**	0,63**	0,67**	0,76**	0,59**	0,63**
N-KCl "inicial" 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,64**	0,71**	0,66**	0,72**	0,84**	0,82**
N-KCl "inicial" 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75**	0,76**	0,85**	0,74**	0,82**
N-TFB pH 11,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,68**	0,75**	0,86**	0,88**
N-KMnO ₄ /NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,71**	0,78**	0,83**
N-H ₂ O ₂ /MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,70**	0,78**
N-W&B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,97**

⁽¹⁾ ^{ns}, * e **: Não significativo, e significativo a 5 e a 1%, respectivamente.

Os teores de N-NH_4^+ , N-NO_3^- e de $\text{N-(NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)$ não se correlacionaram a nenhum dos índices químicos de disponibilidade de N do solo baseados na extração de frações do N orgânico potencialmente disponíveis (Tabela 3). De maneira geral, as correlações entre os índices químicos de disponibilidade de N foram sistematicamente significativas (Tabela 3). Uma hipótese para explicar tais resultados é que as frações mais lábeis do N orgânico são suscetíveis a uma ampla gama de degradações físico-químicas; prova disto são as estimativas de disponibilidade de N do solo realizada por vários extratores e procedimentos, conforme foi revisado por CANTARELLA & RAIJ (1986) e OLIVEIRA (1989). Os resultados obtidos por STANFORD (1978) reforçam esta hipótese, uma vez que, ao observar correlação ($r = 0,72^{**}$ a $0,90^{**}$) entre diversos procedimentos de extração com soluções de NaOH e de KMnO_4 mais NaOH, concluiu que os métodos de extração baseados em hidrólise alcalina e oxidação extraem N do mesmo pool do N orgânico do solo, presumidamente aminoácidos, aminoaçúcares e amidas. Pesquisas que têm considerado o fracionamento do N-orgânico em hidrolisados do solo, têm indicado que principalmente os aminoaçúcares representam a disponibilidade de N do solo (GIANELLO & BREMNER, 1986a,b, 1988; MULVANEY et al., 2001).

Testes de correlação linear entre métodos químicos e biológicos

Os resultados das correlações entre os métodos químicos e os biológicos estão apresentados na Tabela 4. Como índices biológicos da disponibilidade de N do solo foram utilizadas as quantidades de N mineralizadas durante incubação anaeróbia de curta duração (N_{an}), descontando-se ($N_{an} 1$) ou não ($N_{an} 2$) as quantidades de N “inicial”; as quantidades de N mineralizadas ao final de 30 semanas de incubação aeróbia de longa duração (N_{mac}); os valores de N potencialmente mineralizável (N_0), conforme modelo exponencial de primeira ordem (STANFORD & SMITH, 1972); as constantes das taxas de mineralização (k); o produto entre N_0 e k (N_0k), conforme recomendado por CAMPBELL et al. (1996), citados por CURTIN & WEN (1999); a matéria seca da parte aérea das

plantas de milho (MSPA); as concentrações de N na MSPA (N_{conc}) e as quantidades de N acumuladas (N_{acum}) na MSPA.

Deve-se ressaltar que as quantidades de N_{an} 2 foram utilizadas na presente pesquisa devido ao fato de que a não-subtração das quantidades de N “inicial”, determinadas com KCl 4 mol L⁻¹ e MgO, conforme proposto por WARING & BREMNER (1965) e adaptado por KEENEY & BREMNER (1966), incrementou as correlações dos resultados do método de incubação anaeróbia às quantidades de N mineralizadas, determinadas com o método de incubação aeróbia de longa duração e com as concentrações e as quantidades de N acumuladas pelas plantas de milho (Capítulo 2), representando melhor a mineralização e a disponibilidade de N dos solos estudados.

Com poucas exceções, os índices k e MSPA não apresentaram correlações significativas aos índices químicos de disponibilidade de N do solo (Tabela 4). Cálculos da taxa de mineralização anual foram anteriormente utilizados por MAGDOFF (1991) para validar o *Magdoff PSNT* como índice de disponibilidade de N para o milho. Ao compararem o N-ACUM e a MSPA, CANTARELLA et al. (1994) observaram maiores correlações com os índices químicos quando utilizaram o primeiro índice, e justificaram que ele é menos sujeito ao efeito dos atributos do solo e outras limitações de nutrientes. Dessa forma, ambos os índices biológicos citados anteriormente foram descartados da seleção de métodos.

Os teores de N-total foram mais eficientes em prever a mineralização e a disponibilidade de N em relação aos teores de MOS (Tabela 4), embora este último índice químico também tenha-se correlacionado com os biológicos, o que concorda com os resultados obtidos por diversos autores (PÖTTKER & TEDESCO, 1979; SAHRAWAT, 1982ab; GIANELLO & BREMNER, 1986a; HONG et al., 1990; CAMARGO et al., 1997; GIANELLO et al., 2000; WANG et al., 2001). CANTARELLA & RAIJ (1986) citam que os teores de N-total do solo haviam sido anteriormente empregados no Estado de São Paulo para a recomendação de N, porém deixaram de sê-lo em função da morosidade do método de determinação. Em 20 solos do Estado de São Paulo, as correlações entre o N_{abs} por plantas de

milho e os teores de MOS geraram resultados inconsistentes (CANTARELLA et al., 1994), confirmando o que havia sido observado anteriormente em condição de campo, que os teores de MOS não predizem a resposta do milho à adubação nitrogenada (RAIJ et al., 1981). Por outro lado, GIANELLO et al. (2000) citam que a adoção dos teores de MOS como índice de disponibilidade de N, como nos Estados de Rio Grande do Sul e Santa Catarina, justificam-se devido os mesmos indicarem outras características importantes do solo, como acidez potencial, CTC, capacidade de retenção de água, estruturação, etc., além de serem de fácil determinação e de baixo custo.

Tabela 4. Coeficientes de correlação linear (r)¹ entre os resultados dos métodos químicos e biológicos para N disponível.

Índice químico/biológico	N _{an} 1	N _{an} 2	N _{mac}	N ₀	k	N ₀ k	MSPA	N _{conc}	N _{acum}
MOS	0,59**	0,60**	0,80**	0,87**	0,13 ^{ns}	0,55**	0,01 ^{ns}	0,73**	0,59**
N-total	0,75**	0,75**	0,90**	0,96**	0,26 ^{ns}	0,70**	0,03 ^{ns}	0,78**	0,64**
N-NH ₄ ⁺	0,24 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,12 ^{ns}	0,14 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,18 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,13 ^{ns}
N-NO ₃ ⁻	0,08 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,28 ^{ns}	-0,45 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,09 ^{ns}
N-(NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)	0,16 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,24 ^{ns}	-0,37 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,12 ^{ns}
N-KCl a quente 1	0,81**	0,83**	0,95**	0,95**	0,45*	0,83**	0,04 ^{ns}	0,90**	0,72**
N-KCl a quente 2	0,69**	0,70**	0,77**	0,82**	0,23	0,59**	0,14 ^{ns}	0,70**	0,67**
N-KCl a quente 3	0,74**	0,77**	0,85**	0,82**	0,58**	0,82**	0,25 ^{ns}	0,80**	0,75**
N-KCl a quente 4	0,52**	0,57**	0,75**	0,72**	0,48*	0,67**	0,43*	0,64**	0,80**
N-KCl "inicial" 1	0,45*	0,49*	0,67**	0,67**	0,42*	0,55**	0,52**	0,57**	0,86**
N-KCl "inicial" 2	0,66**	0,71**	0,80**	0,71**	0,70**	0,81**	0,44*	0,71**	0,86**
N-KCl "inicial" 3	0,72**	0,76**	0,88**	0,84**	0,57**	0,81**	0,30 ^{ns}	0,78**	0,83**
N-TFB pH 11,2	0,49*	0,51**	0,77**	0,83**	0,19 ^{ns}	0,55**	0,04 ^{ns}	0,72**	0,60**
N-KMnO ₄ /NaOH	0,74**	0,76**	0,84**	0,83**	0,56**	0,77**	0,38 ^{ns}	0,67**	0,78**
N-H ₂ O ₂ /MnO	0,64**	0,68**	0,77**	0,75**	0,50*	0,69**	0,47*	0,66**	0,84**
N-W&B	0,72**	0,73**	0,90**	0,95**	0,25 ^{ns}	0,70**	-0,02 ^{ns}	0,80**	0,63**
N-DSM	0,79**	0,80**	0,93**	0,97**	0,35 ^{ns}	0,76**	0,07 ^{ns}	0,81**	0,68**

¹ns, * e **: não significativo e significativo a 5 e a 1%, respectivamente. ²N_{an} 1: N Mineralizado em incubação anaeróbia de curta duração, descontando-se os teores de N "inicial"; N_{an} 2: N Mineralizado em incubação anaeróbia de curta duração; N_{mac}: N mineralizado acumulado em incubação aeróbia de longa duração; N₀: N potencialmente mineralizável; k: constante da taxa de mineralização; MSPA: matéria seca da parte aérea; N_{conc}: Concentração de N na MSPA; N_{acum}: N acumulado na MSPA.

Os teores de N-NH_4^+ , N-NO_3^- e $\text{N-(NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)$ não se correlacionaram aos índices de mineralização e de disponibilidade de N para as plantas de milho (Tabela 4), provavelmente devido ao fato de as análises terem sido feitas em amostras úmidas de solo retiradas imediatamente após a coleta, o que não refletiria os teores de N-inorgânico após seu manuseio (secagem, peneiramento e armazenamento) para os métodos de incubação e o experimento em casa de vegetação. Nesses últimos casos, o efeito da secagem ao ar e armazenamento de amostras de solo nas análises de N-inorgânico (MATTOS Jr. et al., 1995), o efeito do armazenamento por períodos maiores que oito semanas nos resultados do método de incubação aneróbia de curta duração (KEENEY & BREMNER, 1966), a subtração dos teores de N-inorgânico inicial do N mineralizado durante incubação aeróbia de longa duração, justamente para amenizar o efeito do manuseio do solo (STANFORD & SMITH, 1972), e as percolações de água realizadas nos vasos de PVC, no experimento em casa de vegetação, podem ter colaborado para as ausências de correlações significativas entre os índices biológicos e químicos citados anteriormente.

Os resultados obtidos com o método proposto por GIANELLO & BREMNER (1986b), que extrai o Nd empregando o procedimento N-KCl a quente 1, foram os que apresentaram as maiores correlações com os índices $N_{an\ 1}$, $N_{an\ 2}$, N_{0k} e N_{conc} , apresentando valores de r de 0,81**, 0,83**, 0,83** e 0,90**, respectivamente (Tabela 4), confirmando a efetividade deste método em estimar a mineralização e a disponibilidade de N para as plantas, assim como observado anteriormente por diversos autores (OLIVEIRA, 1989; McTAGGART & SMITH, 1993; JALIL et al., 1996; CANTARELLA et al., 1994; CURTIN & WEN, 1999; ELKARIM & USTA, 2001; GIANELLO et al., 2000). Por outro lado, HONG et al. (1990), ao avaliarem o N-KCl a quente 1 em 49 experimentos a campo, durante 3 anos de pesquisa, observaram que, em geral, a correlação foi baixa ($r = 0,48^{**}$) com a capacidade de suprimento de N pelos solos (NSC - *N supplying capability*). Deve-se ressaltar que o NSC foi definido como a quantidade de N na MSPA de plantas de milho em parcelas que não receberam N em cobertura, menos 75% da quantidade do N de

plantio (FOX & PIEKIELIEK, 1978). WANG et al. (2001) criticam que correlações com o NSC podem ser confundidas pela variação das quantidades de N-NO_3^- no perfil do solo e pela variação da eficiência de uso do adubo nitrogenado em experimentos a campo.

A não-subtração dos teores de N “inicial” para os métodos N-KCl a quente 1, N-KCl a quente 2 e N-KCl a quente 3 não resultou em aumento dos valores de r entre esses métodos químicos e os biológicos apenas para o primeiro método (N-KCl a quente 1), originalmente proposto por GIANELLO & BREMNER (1986a) (Tabela 5). Em 42 solos do Canadá, JALIL et al. (1993) observaram que a correlação do método que extrai o N-KCl a quente 1 com o N_0 , calculado a partir de 24 semanas de incubação aeróbia, aumentou quando não foi subtraído o teor de N “inicial” dos resultados de N-KCl a quente 1, e concluíram que esse método adaptado resulta em um índice útil para a estimativa do potencial de mineralização de N.

Tabela 5. Coeficientes de correlação linear (r)¹ entre os teores de Nd extraídos com KCl a quente e tampão fosfato-borato a pH 11,2, sem correção para o N “inicial”, e índices biológicos.

Índice químico/biológico ²	$\text{N}_{\text{an 1}}$	$\text{N}_{\text{an 2}}$	N_{mac}	N_0	N_0K	N_{conc}	N_{acum}
N-KCl a quente 1	0,76**	0,79**	0,94**	0,94**	0,81**	0,87**	0,83**
N-KCl a quente 2	0,78**	0,81**	0,90**	0,89**	0,80**	0,81**	0,87**
N-KCl a quente 3	0,76**	0,79**	0,89**	0,85**	0,84**	0,82**	0,80**
N-TFB pH 11,2	0,65**	0,67**	0,89**	0,90**	0,74**	0,82**	0,79**

¹ Significativo a 1%. ² $\text{N}_{\text{an 1}}$: N Mineralizado em incubação anaeróbia de curta duração, descontando-se os teores de N “inicial”; $\text{N}_{\text{an 2}}$: N Mineralizado em incubação anaeróbia de curta duração; N_{mac} : N mineralizado acumulado em incubação aeróbia de longa duração; N_0 : N potencialmente mineralizável; k: constante da taxa de mineralização; MSPA: matéria seca da parte aérea; N_{conc} : Concentração de N na MSPA; N_{acum} : N acumulado na MSPA.

Para as correlações com o N_{acum} , esses três métodos de extração com KCl a quente apresentaram valores de r maiores. No entanto, a análise de comparação entre valores de r (GOMES, 1981) não indicou diferenças entre os métodos, com ou sem o N “inicial”, tendo-se como referência tanto os índices de mineralização quanto os de disponibilidade de N para plantas. Em contrapartida,

as determinações de N-KCl a quente 1, N-KCl a quente 2 e N-KCl a quente 3, sem as respectivas correções para o N “inicial”, apresentaram valores de CV de 6,9; 9,9 e de 10,1, respectivamente, ou seja, diminuíram substancialmente nos dois primeiros métodos e aumentaram no terceiro método. A falta de controle do pH na destilação alcalina com NaOH ou com NaOH mais KMnO_4 tem gerado alta variabilidade dos resultados (GIANELLO et al., 1988), o que pode ser a explicação para o maior CV observado para a adaptação da extração do N disponível do solo com KCl e NaOH (N-KCl a quente 3) (CANTARELLA et al., 1994), embora esse valor seja menor que de o outros métodos avaliados no presente trabalho.

Ainda em relação aos métodos que utilizam a extração com KCl a quente, pode-se considerar que existem efeitos do manuseio das amostras e da própria análise química, que reforçam os argumentos para não serem descontados os teores de N “inicial” nesses métodos. Pressupõe-se, inicialmente, que o procedimento de extração do N-KCl “inicial” 3, utilizando períodos de agitação e decantação de uma hora cada, seja semelhante ao procedimento de extração do N-NH_4^+ em amostras úmidas de solo, o qual também requer períodos iguais de agitação e decantação (CANTARELLA & TRIVELIN, 2001), embora tenham sido utilizadas soluções de KCl 2 e 1 mol L^{-1} , respectivamente. A diferença média entre os teores de N-NH_4^+ extraídos com soluções de KCl 2 e 1 mol L^{-1} foi de 15,8 mg dm^{-3} (293%) (Tabela 2). O objetivo, neste caso, não é o de se obter uma comparação rigorosa entre os dois procedimentos, mas, sim, de demonstrar, grosseiramente, o efeito da secagem dos solos na mineralização do N orgânico. Da mesma forma, MATTOS Jr. et al. (1995) também observaram incrementos nos teores de N-NH_4^+ com a secagem ao ar de amostras de solo, em relação aos teores obtidos em amostras congeladas. Em segundo lugar, tem-se que a destilação de suspensões de solo+KCl ou de extratos não-filtrados dessas suspensões, tendem a hidrolisar o N-orgânico do solo (SAHRAWAT & PONNAMPERUMA, 1975; KHAN et al., 2000). Dessa forma, o chamado N “inicial”, provavelmente, engloba o N-orgânico que poderia vir a ser mineralizado, o que

reforça o argumento de não subtraí-lo dos procedimentos de extração com KCl a quente, simplificando-os e tornando-os mais rápidos.

Ademais, os próprios teores de N “inicial” extraídos a frio com soluções de KCl correlacionaram-se, significativamente, aos resultados dos índices biológicos de mineralização e disponibilidade de N para as plantas de milho (Tabela 4), o que confirma o resultado obtido por JALIL et al. (1996) que observaram valor de r igual a 0,83** entre os valores de N-KCl “inicial” 1 e os de N_0 . A extração do N “inicial” com KCl também não deixa de ser uma extração alcalina a quente, devido à associação entre o MgO adicionado e o aquecimento da suspensão de solo com os vapores de água que arrastam o N amoniacal pelos compartimentos do aparelho de destilação. Assim, considerando a absorção de N pelas plantas (N-ABS), a extração com KCl “a frio”, em suas três variações, foi o procedimento que proporcionou maiores valores de r (Tabela 4). No caso do N-KCl “inicial” 1, tem-se um método de determinação rápido e simples, pois não existem etapas intermediárias de transferência ou tomada de alíquota de extratos decantados, como nos demais métodos de extração com KCl a frio.

Dentre os métodos que extraem frações do N-orgânico potencialmente mineralizáveis e disponíveis, o que extrai o N-TFB a pH 11,2 foi o que apresentou as menores correlações com os índices biológicos, alcançando, no máximo, valor de r igual a 0,83**, considerando a correlação com o N_0 (Tabela 4). Os métodos que extraem o N-KCl a quente 1 e o N-TFB a pH 11,2 foram inicialmente comparados, a partir de 33 solos dos EUA, com índices biológicos de mineralização de N (GIANELLO & BREMNER, 1986b), e os resultados das correlações indicaram superioridade do primeiro em relação ao segundo. Os resultados dessa comparação vêm confirmando-se ao longo do tempo por alguns autores (OLIVEIRA, 1989; HONG et al., 1990; ILA'AVA & WARING, 1992; JALIL et al., 1996; GIANELLO et al., 2000), mas contrariando o observado por outros (CURTIN & WEN, 1999; ELKARIM & USTA, 2001). De modo semelhante ao observado para os métodos que utilizam KCl a quente, o N-TFB a pH 11,2 apresentou correlações maiores com os índices biológicos quando não se

descontaram os teores de N “inicial” (Tabela 5), porém não foram diferentes estatisticamente das correlações, considerando a subtração dos teores de N “inicial”. Em contrapartida, a não-correção dos teores de N-TFB a pH 11,2 com os teores de N “inicial” resultou em diminuição do CV, de 12,4 para 6,7%, tornando o método, além de mais simples e rápido, também mais preciso.

O N-KMnO₄/NaOH apresentou correlações com índices biológicos de mineralização e disponibilidade de N semelhantes às observadas para o N-KCl a quente 3 e, portanto, inferiores às observadas para o N-KCl a quente 1 (Tabela 2), isto sem considerar a adaptação de se subtraírem os respectivos teores de N “inicial” deste último método. Embora seu emprego seja fácil e rápido, o N-KMnO₄/NaOH tem apresentado resultados inferiores a outros índices químicos de disponibilidade de N em trabalhos de seleção, embora se deva ressaltar que, para esse método, não foi constatada padronização quanto aos procedimentos de extração em diversos trabalhos que o avaliaram (KEENEY & BREMNER, 1966; CORNFORTH & WALMSLEY, 1971; SAHRAWAT, 1982a; GIANELLO & BREMNER, 1986b; OLIVEIRA, 1989; ELKARIM & USTA, 2001).

Com exceção das correlações ao N_{acum} ($r = 0,84^{**}$), o N-H₂O₂/MnO apresentou menores correlações com os demais índices biológicos de disponibilidade de N (Tabela 4). Apesar da adaptação descrita no presente trabalho para a extração do N-H₂O₂/MnO diretamente no tubo de destilação, ao invés de extração em recipiente separado e posterior transferência quantitativa para o referido tubo, os resultados foram inconsistentes, especialmente se forem consideradas as correlações com os índices de mineralização de N. No trabalho de seleção de métodos em que a extração do N-H₂O₂/MnO foi adaptada e proposta (ECIOLAZA & OLIVEIRA, 1993), foram utilizadas cinco doses de N, tendo como fonte o sulfato de amônio, o que pode ter tornado as correlações entre os resultados dos métodos químicos e o N_{acum} por plantas de milho mais estreitas.

Foram observadas correlações altas, similares às observadas para N-KCl a quente 1, entre o N-W&B e os valores de N_{mac}, N₀ e N_{conc}, com valores de r iguais a 0,90^{**}; 0,95^{**} e 0,80^{**}, respectivamente (Tabela 4). Valores de r altos e

significativos entre os teores de N-W&B e índices de mineralização e disponibilidade de N também foram observados por SAHRAWAT (1982ab) e OLIVEIRA (1989). A estreita correlação entre os teores de N-W&B e os valores de N_{mac} e de N_0 pode ser atribuída à natureza de extração intensa desse método químico (média: 66,9% do N-total) e às grandes quantidades de N_{mac} obtidas no método de incubação aeróbia de longa duração e, conseqüentemente, dos valores de N_0 , os quais representaram 15,9 e 16,5%, respectivamente. No entanto, embora o método proposto por SAHRAWAT (1982b) permita a determinação conjunta da MOS e do N-W&B, inclusive com boa precisão, os procedimentos são morosos, complexos e requerem grande quantidade de vidraria para ambas as variáveis, resultando em baixo rendimento diário na determinação de ambas (MOS e Nd), o que o torna inviável em um laboratório de análise de rotina para fins de avaliação da fertilidade do solo.

Resultados semelhantes aos obtidos com a determinação do N-W&B (SAHRAWAT, 1982b) e, dessa forma, também similares ao N-KCl a quente 1 (GIANELLO & BREMNER, 1986a) foram obtidos com o N-DSM, não havendo diferenças significativas entre os valores de r destes dois últimos índices de disponibilidade. Para a correlação com os valores de N_0 , os teores de N-DSM apresentaram a correlação mais alta ($r = 0,97^{**}$) dentre os métodos avaliados (Tabela 4). Em muitos trabalhos, os valores de N_0 têm sido uma das principais variáveis de referência para a seleção de métodos químicos para Nd (STANFORD, 1978; GIANELLO & BREMNER, 1986b; JALIL et al., 1996; CURTIN & WEN, 1999; WALLEY et al., 2002). As correlações estreitas entre os teores de N-DSM e os valores de N_{mac} e N_0 também podem ser atribuídas à correlação estreita ($r = 0,99^{**}$) entre os teores de N-DSM e o N-total do solo, que, por sua vez, conforme também citado anteriormente, apresentou correlação estreita com os valores de N_{mac} e N_0 , com valores de $0,90^{**}$ e $0,96^{**}$, respectivamente. Além de se apresentar como o método mais preciso desta seleção, com CV igual a 5,2%, a determinação do N-DSM é simples, rápida e adaptável a qualquer laboratório que utilize o Sistema IAC de Análise Química de Solo, o qual recomenda a

determinação da MOS por colorimetria com solução composta por $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e H_2SO_4 .

Apesar dos resultados satisfatórios obtidos no presente trabalho com a solução sulfocrômica, e considerando sua ampla utilização em laboratórios de análise química de solo no Brasil, não há como ignorar os problemas ambientais decorrentes do descarte inadequado da solução. Com a adaptação do método da Dakota do Sul modificado (QUAGGIO & RAIJ, 1979), aplicou-se NaOH 18 mol L^{-1} em excesso na destilação para a determinação da quantidade total de N-NH_4^+ no extrato, o que elevou o pH do meio acerca de 14 após a análise. Segundo SOUSA et al. (2007), excesso de hidróxido de sódio em solução sulfocrômica implica a formação de complexo tetraidroxicromato III, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, solúvel, sem poder oxidante e de coloração amarela, tal como a coloração observada nos efluentes laboratoriais gerados no presente trabalho. No entanto, embora o problema com a utilização da solução sulfocrômica persista, o passivo ambiental é minimizado com os benefícios de um método de extração de dupla utilização e que, potencialmente, pode favorecer a aplicação de quantidades adequadas de N que não resultem em outros problemas ambientais.

No presente trabalho também foram avaliadas simplificações para as determinações de N-W&B e de N-DSM, utilizando-se do mesmo princípio abordado por QUAGGIO & RAIJ (1979) para a determinação dos teores de MOS, utilizando métodos titulométrico e colorimétrico. Neste sentido, existem duas alternativas, mas a segunda mostrou-se ligeiramente superior. A primeira alternativa consistiu na determinação dos teores de MOS e de N-W&B por meio do método proposto por SAHRAWAT (1982b), com adaptações desenvolvidas no presente trabalho e baseadas na determinação da MOS descrita em CANTARELLA et al. (2001), conforme citado anteriormente. Após a determinação da MOS e do N-W&B pelo método-padrão, procedeu-se à determinação do N-DSM e das leituras de absorvância pelo método colorimétrico nas mesmas amostras. Observou-se que as leituras de absorvância em 660 nm em extratos de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,667 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 5 mol L^{-1} correlacionaram-se

significativamente tanto aos teores de N-W&B quanto aos teores de N-DSM determinados neste mesmo extrato, sendo a correlação mais estreita para este último índice de Nd (Figura 1).

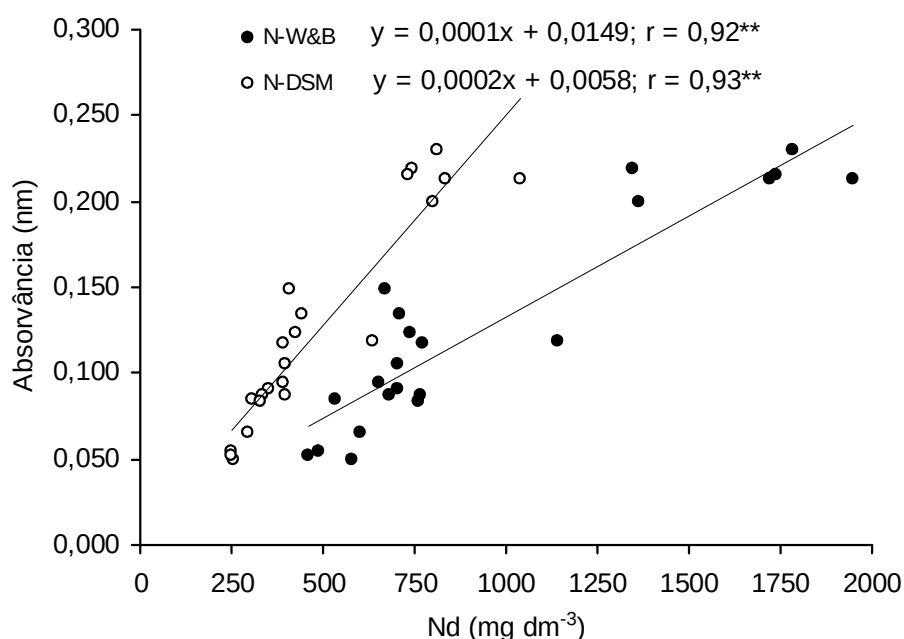


Figura 1. Correlações entre absorvância e teores de N disponível do solo (Nd), representados pelos teores de N-W&B e N-DSM. **: significativo a 1%.

No entanto, uma ressalva deve ser citada quanto à dispersão dos pontos na Figura 1. Em ambas as correlações, entre absorvância e N-W&B e N-DSM, observam-se intervalos com ausência de pontos, caracterizados por teores de 775 a 1.140 mg dm^{-3} de N-W&B e de 444 a 637 mg dm^{-3} de N-DSM, que podem ter favorecido os ajustes lineares obtidos. Ao determinarem os teores de Cu, Fe, Mn e Zn por 6 diferentes métodos, ABREU et al. (1998) demonstraram que a retirada de pontos referentes a solos com altos teores de micronutrientes diminuiu sistemática e substancialmente os valores de r das correlações entre métodos. Similarmente, no presente trabalho, a retirada dos seis pontos referentes aos maiores teores de N-W&B e N-DSM proporcionou correlações menores destes com a absorvância, com valores de r de 0,57** e 0,75**, respectivamente. Considerando a exclusão de

um ponto fora da curva (“*outlier*”) (solo 8) nestas últimas correlações, os valores de r passaram para 0,65** e 0,91**, respectivamente. Embora essa ressalva comprometa a veracidade destas adaptações, a de estimar os teores de N-W&B e de N-DSM por meio das leituras de absorvância, pode-se sugerir que a escolha de um grupo de solos com ampla variação nos teores de MOS, conforme recomendam CANTARELLA et al. (2001), possa fornecer correlações estreitas, principalmente para a correlação entre N-DSM e a absorvância a 660 nm nos extratos e, cautelosamente, possa ser usada como simplificação do método.

3.4. Conclusões

1. O método de determinação do N disponível do solo com KCl a quente, sem a correção para os teores de N “inicial”, foi o que proporcionou a melhor estimativa da disponibilidade de N para as plantas de milho.
2. A adaptação do método de determinação dos teores de matéria orgânica do solo, que utiliza solução de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,667 mol L⁻¹ + H_2SO_4 5 mol L⁻¹, permite a determinação conjunta do N mineralizável e disponível do solo, de forma eficiente, simples, rápida e precisa.
3. Embora mais morosos e menos precisos, os métodos que utilizam soluções-tampão fosfato-borato pH 11,2, peróxido de hidrogênio com óxido de manganês, permanganato de potássio com hidróxido de sódio e dicromato de potássio e ácido sulfúrico podem prever a mineralização e a disponibilidade de N para o milho.

3.5. Referências

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C.; RAIJ, B. van. Restrictions in the use of correlation coefficients in comparing methods for the determination of micronutrients in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, p.11-14, 1998.
- ARAÚJO, L.A.N.; FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. Adubação nitrogenada na cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p.771-777, 2004.

- BARKER, D.W.; SAWYER, J.E.; AL-KAISI, M.M.; LUNDVALL, J.P. Assesment of the Amino Sugar-Nitrogen Test on Iowa soils: II. Field correlation and calibration. **Soil Science Society of America Journal**, v.98, p.1352-1358, 2006.
- BATAGLIA, O. C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 48 p. (Boletim Técnico, 78)
- CAMARGO, F.A.O.; GIANELLO, C.; VIDOR, C. Potencial de mineralização do nitrogênio em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.575-579, 1997.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, Instituto Agronômico. 1986, 94p. (Boletim técnico, 106).
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, SBCS, 2007. p.375-470.
- CANTARELLA, H.; MATTOS Jr., D.; RAIJ, B. van. Lime effect on soil N availability indexes as measured by plant uptake. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.989-1006, 1994.
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. p.173-180.
- CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Adubação nitrogenada no Estado de São Paulo. In: SANTANA, N.B.M., (Eds.) **Adubação nitrogenada no Brasil**. Ilhéus, CEPLAC-SBCS, 1986. p.47-79.
- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P.C.O. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. p.270-276.

CORNFORTH, I.S.; WALMSLEY, D. Methods of measuring available nutrientes in west indian soils. 1. Nitrogen. **Plant and Soil**, v.35, p.389-399, 1971.

CURTIN, D.; WEN, G. Organic matter fractions contributing to soil nitrogen mineralization potential. **Soil Science Society of America Journal**, v.63, p.410-415, 1999.

ECIOLAZA, M.C.B.; OLIVEIRA, S.A. Teste de extratores químicos para avaliação da disponibilidade de nitrogênio em solos do Distrito Federal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.28, p.523-532, 1993.

ELKARIM, A.K.H.A.; USTA, S. Evaluation of some chemical extraction methods used as indices of soil nitrogen availability in Polatli State Farm Soils in Ankara Province. **Turkey Journal of Agriculture and Forestry**, v.25, p.337-345, 2001.

FOX, R.H.; PIEKIELEK, W.P. Field testing of several nitrogen availability indexes. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, p.747-750, 1978.

GAVA, G.J.C.; TRIVELIN, P.C.O.; OLIVEIRA, M.W.; HEINRICHS, R.; SILVA, M.A. Balanço do nitrogênio da uréia (^{15}N) no sistema solo-planta na implantação da semeadura direta na cultura do milho. **Bragantia**, v.65, p.477-486, 2006.

GEIST, J.M.; HAZARD, J.W. Total nitrogen using a sodium hydroxide index and double sampling theory. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 39, p.340-343, 1975.

GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. A simple chemical method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 17, p.195-214, 1986a.

GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. Comparison of chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 17, p.215-236, 1986b.

GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. A rapid steam distillation method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.19, p.1551-1568, 1988.

- GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O.; REICHMANN, E.; TEDESCO, M.J. Avaliação da disponibilidade do nitrogênio do solo estimada por métodos químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.93-101, 2000.
- GOMES, F.P. **Curso de estatística experimental**. Piracicaba, Nobel, 1981. 430p.
- HONG, S.D.; FOX, R.H.; PIEKIELEK, W.P. Field evaluation of several chemical indexes of soil nitrogen availability. **Plant and Soil**, v.123, p. 83-88, 1990.
- ILA'AVA, V.P.; WARING, S. Comparison of two chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.23, p.157-164, 1992.
- JALIL, A.; CAMPBELL, C.A.; SCHOENAU, J.; HENRY, J.L.; JAME, Y.W.; LAFOND, G.P. Assesment of two chemical extraction methods as indices of available nitrogen. **Soil Science Society of America Journal**, v.60, p.1954-1960, 1996.
- KEENEY, D.R.; BREMNER, J.M. Comparison and evaluation of laboratory methods of obtaining an index of soil nitrogen availability. **Agronomy Journal**, v.58, p.498-503, 1966.
- KHAN, S.A.; MULVANEY, R.L.; HOEFT, R.G. Direct-Diffusion methods for inorganic-nitrogen analysis of soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.64, p.1083-1089, 2000.
- LIEROP, W. van. Effect of assumptions on accuracy of analytical results and liming recommendations when testing a volume or weight of soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.20, p.121-137, 1989.
- MAGDOFF, F.R. Field nitrogen dynamics: implications for assessing N availability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.22, p.1507-1517, 1991.
- MATTOS Jr., D.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Manuseio e conservação de amostras de solo para preservação do nitrogênio inorgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, p.423-431, 1995.

- McTAGGART, I.P.; SMITH, K.A. Estimation of potentially mineralizable nitrogen in soil by KCl extraction. II. Comparison with soil N uptake in the field. **Plant and Soil**, v., 157, p. 175-184, 1993.
- MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A.; HOEFT, R.G.; BROWN, H.M. A soil organic nitrogen fraction that reduces the need for nitrogen fertilization. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1164-1172, 2001.
- MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A.; ELLSWORTH, T.R. Need for a soil-based approach in managing nitrogen fertilizers for corn production. **Soil Science Society of America Journal**, v.70, p.172-182, 2006.
- NÔMMIK, H. Predicting the nitrogen-supplying power of acid forest soils from data on release of CO₂ and NH₃ on partial oxidation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.7, p.569-584, 1976.
- OLIVEIRA, S.A. Avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 24, p.131-148, 1989.
- PÖTTKER, D.; TEDESCO, M.J. Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização da matéria orgânica e nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.3, p.20-24, 1979.
- QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.3, p.184-187, 1979.
- RAIJ, B. van.; FEITOSA, C.T.; CANTARELLA, H.; CAMARGO, A.P.; DECHEN, A.R.; ALVES, S.; SORDI, G.; VEIGA, A.A.; CAMPANA, M.P.; PETINELLI, A.; NERY, C. A análise de solo para discriminar respostas à adubação para a cultura do milho. **Bragantia**, v.40, p.57-75, 1981.
- RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Os métodos de análise química do sistema IAC de análise de solo no contexto nacional. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001a. p.5-39.

- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônômico, 2001b. 285p.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho para grãos e silagem. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Eds.) **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2 ed. Campinas, Instituto Agrônômico; Fundação IAC, 1996. p.56-59.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Eds.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, IAC, 1996. 285p. (Boletim técnico, 100).
- RAIJ, B. van; GROHMANN, F. Densidade global de solos medida com anel volumétrico e por cachimbagem de terra fina seca ao ar. **Bragantia**, v.48, p.125-130, 1989.
- RAUN, W.R.; JOHNSON, G.V. Improving nitrogen use efficiency for cereal production. **Agronomy Journal**, v.91, p.357-363, 1999.
- SAHRAWAT, K.L. Assay of nitrogen supplying capacity of tropical rice soils. **Plant and Soil**, v.65, p. 111-121, 1982a.
- SAHRAWAT, K.L. Simple modification of the Walkley-Black method for simultaneous determination of organic carbon and potentially mineralizable nitrogen in tropical rice soils. **Plant and Soil**, v. 69, p.73-77, 1982b.
- SAHRAWAT, K.L.; PONNAMPERUMA, F.N. Measurement of exchangeable NH_4^+ in tropical rice soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, p.282-283, 1978.
- SARRUGE, J.R.; HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba, ESALQ, Departamento de Química, 1974. 56p.
- SOUSA, E.; SOARES, E.C.; MIRANDA-PINTO, C.O.B.; WINDMÖLLER, C.C. Desenvolvimento de uma metodologia simples e de baixo custo para o tratamento de resíduo gerado na “determinação de ferro em minerais por permanganimetria e dicromatometria”. **Revista Analytica**, v.31, p.64-71, 2007.

STANFORD, G. Evaluation of ammonium release by alkaline permanganate extraction as an index of soil nitrogen availability. **Soil Science**, v.126, p.244-246, 1978.

STANFORD, G.; SMITH, S.J. Nitrogen mineralization potential of soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 36, p.465-472, 1972.

TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHNEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre, Depto. de Solos, Faculdade de Agronomia – UFRGS, 1985. 188p.

WALLEY, F.; YATES, T.; GROENIGEN, J. van; KESSEL, C. van. Relationships between soil nitrogen availability indices, yield, and nitrogen accumulation of wheat. **Soil Science Society of America Journal**, v.66, p.1549-1561, 2002.

WANG, W.; SMITH, C.J.; CHALK, P.M.; CHEN, D. Evaluation chemical and physical indices of nitrogen mineralization capacity with an unequivocal reference. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.368-376, 2001.

WARING, S.A.; BREMNER, J.M. Ammonium production in soil under waterlogged conditions as an index of nitrogen availability. **Nature**, v.201, p.951-952, 1964.

CAPÍTULO 4 – CALIBRAÇÃO DE ANÁLISE QUÍMICA DE SOLO PARA RECOMENDAÇÃO DE ADUBAÇÃO NITROGENADA PARA A CULTURA DO MILHO

RESUMO – Para que um método químico seja empregado na recomendação de adubação, são necessários estudos de calibração que estabeleçam relação entre resultados da análise de solo e respostas de culturas à adubação. O objetivo com o presente trabalho foi calibrar métodos químicos de extração do nitrogênio disponível (Nd) do solo para recomendação de adubação nitrogenada para a cultura do milho. Os métodos de análise de solo para Nd foram o KCl a quente e o Dakota do Sul modificado, e o método de calibração empregado baseou-se em experimentos em casa de vegetação, em laboratório e a campo. Com dois experimentos em casa de vegetação, nos quais, conjuntamente, foram utilizados 23 solos, foram determinados os níveis críticos de nitrogênio. Com o experimento de incubação de solo em laboratório, em que se trabalhou com 13 solos, foi determinada a declividade do Nd recuperado pelos métodos químicos em função da dose de adubo nitrogenado aplicada. A partir dos níveis críticos e do Nd obtidos no experimento de incubação em laboratório, foram recomendadas doses de nitrogênio. Para a validação da recomendação de adubação nitrogenada, foram realizados três experimentos a campo, com 6 doses de N para cálculo das doses de nitrogênio, máximas eficiências fisiológicas e econômicas. A calibração dos métodos de análise para Nd do solo permitiu a obtenção do nível crítico de $35,0 \text{ mg dm}^{-3}$ para o método do KCl a quente, como limite das classes de resposta e não-resposta à adubação nitrogenada para a cultura do milho. Não foi possível calibrar o método de determinação de Nd com solução sulfocrômica.

Palavras-chave: Nitrogênio disponível do solo, KCl a quente, dicromato ácido.

CHAPTER 4 – SOIL CHEMICAL ANALYSIS CALIBRATION TO NITROGEN FERTILIZER RECOMMENDATION TO CORN CROP

SUMMARY – For a chemical method to be employed in the fertilizer recommendation calibration studies are needed that establish relationship between results of the soil analysis and responses to the fertilization of crops. The purpose of this work was calibrate chemical methods for extraction of soil nitrogen available (Nav) to nitrogen fertilizer recommendation for the corn crop. The methods of soil analysis for Na were hot KCl and South Dakota modified methods and the calibration method employed was based on greenhouse, laboratory and field experiments. With two experiments in greenhouse, where, together, were used 23 soils, were determined critical levels of nitrogen. With the experiment of soil incubation in the laboratory, which worked with 13 soils, was given the slope of Nav recovered by chemical methods depending on of the nitrogen fertilizer rate applied. From the critical levels and Na obtained in the incubation experiment in laboratory, were recommended nitrogen rates. For the validation of the nitrogen fertilizer recommendation have been conducted three experiments in the field with 6 N rates for calculating the nitrogen maximum rates of physiological and economic efficiencies. The calibration of the Nav soil methods analysis allowed to obtain the critical level of 35.0 mg dm^{-3} for the hot KCl method, as the class limit of response and not response to nitrogen for the corn crop. It was not possible to calibrate the method of determining Nav with sulfocromic solution.

Keywords: soil nitrogen availability, hot KCl, acid dichromate.

4.1. Introdução

A análise de solo é utilizada rotineiramente para recomendação de adubação fosfatada e potássica para a cultura do milho, mas não de adubação

nitrogenada. Esta é, freqüentemente, baseada na expectativa de produtividade da cultura. De acordo com KHAN et al. (2001), esse critério pode sub ou superestimar a quantidade de N a ser aplicada, caso a sua disponibilidade no solo não seja considerada. Embora o retorno da cultura em produtividade possa ser, muitas vezes, maior que o investimento em adubação nitrogenada, a recomendação de N deve ponderar os riscos do excesso e da escassez do nutriente na rentabilidade agrícola e em problemas ambientais (LORY & SCHARF, 2003).

A matéria orgânica do solo (MOS) é reconhecida como o reservatório de N combinado dos solos. Em regiões úmidas, uma expectativa para aprimorar a recomendação de adubação nitrogenada é considerar a capacidade do solo em fornecer N por meio da mineralização da MOS, uma vez que as formas inorgânicas, prontamente disponíveis às plantas, possuem variabilidades espacial e temporal altas. Como a própria mineralização da MOS é dependente de muitos fatores, métodos biológicos e químicos que têm sido avaliados para estimar a disponibilidade do N proveniente de frações orgânicas mais suscetíveis à mineralização, também têm sido inconclusivos ou pouco alentadores, além de terem adoção muito pequena por laboratórios de rotina (CANTARELLA, 2007).

Um dos procedimentos mais promissores, avaliado nas duas últimas décadas, consiste na extração do N com solução de KCl 2 mol L⁻¹ a 100°C, por 4 h, conhecido como método do KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986). O N-KCl a quente tem apresentado correlação com a absorção de N por plantas de milho, em experimentos em casa de vegetação, que varia de 0,55** a 0,81** (CANTARELLA et al., 1994; GIANELLO et al., 2000), mas, em campo, há relatos tanto de eficiência (McTAGGART & SMITH, 1993) quanto de ineficiência (HONG et al., 1990; WALLEY et al., 2002; CANTARELLA, 2007), com valores de r variando de 0,37^{NS} a 0,66*. Uma modificação do procedimento de GIANELLO & BREMNER (1986), que consiste em não descontar dos resultados obtidos o N “nativo”, foi proposta por JALIL et al. (1996). A modificação tornou o método mais simples, rápido e eficiente, uma vez que eliminou uma extração e duas destilações, e aumentou o valor de r entre N-NH₄⁺ do solo obtido com o KCl a

quente e o N potencialmente mineralizável, calculado a partir de ensaio de incubação, de 0,68** para 0,88**. Conforme discutido no capítulo 3 do presente trabalho, o N “nativo” do solo, provavelmente, envolve as formas inorgânicas e as formas orgânicas mineralizáveis de N.

SAHRAWAT (1982) modificou o método de Walkley & Black empregado na determinação de MOS para a determinação conjunta de N mineralizável e obteve r de 0,985** entre o N-NH_4^+ extraído por esse método e o N-NH_4^+ obtido em ensaio de incubação anaeróbia a 30°C, por 14 dias. O emprego do método da Dakota do Sul modificado (DSM), utilizado no Estado de São Paulo (CANTARELLA et al., 2001), na determinação colorimétrica dos teores de MOS para a determinação do N potencialmente mineralizável, foi avaliado e apresentado no capítulo 3. Os resultados indicam correlação com os métodos de incubação de solo ($r = 0,80^{**}$ a $0,97^{**}$) e com a concentração de N ($r = 0,81^{**}$) e a absorção de N ($r = 0,68^{**}$) por plantas de milho.

Há poucos resultados de pesquisa publicados a respeito de correlação e calibração de métodos químicos para a estimativa da disponibilidade de nitrogênio do solo em condições de campo, visando à recomendação de adubação nitrogenada para a cultura do milho (BARKER et al., 2006). O procedimento-padrão para a calibração da análise de solo envolve a realização de experimentos a campo em várias localidades, em solos que apresentem ampla variação dos teores do nutriente, e a obtenção de curvas de resposta de determinada cultura ao nutriente nessas localidades (KIDDER, 1993). Alguns métodos mais simples têm sido propostos, visando à conciliar resultados de experimentos em casa de vegetação, com vários tipos de solos, e experimentos a campo (ALVAREZ V., 1996), ou realizar testes de calibração com apenas um experimento a campo (OLIVEIRA, 1987). O objetivo com o presente trabalho foi calibrar métodos químicos de extração do nitrogênio disponível (Nd) do solo para recomendação de adubação nitrogenada para a cultura do milho.

4.2. Material e Métodos

Experimentos em casa de vegetação

Na FCAV/UNESP, Jaboticabal-SP, nos períodos de setembro a novembro de 2006 e de dezembro de 2007 a fevereiro de 2008, foram realizados dois experimentos em casa de vegetação para a determinação de níveis críticos de N_d do solo. Em ambos os experimentos, foram utilizados vasos de alumínio com capacidade para 3,3 L, delineamento inteiramente ao acaso em esquema fatorial, e três repetições. No primeiro experimento, foram combinados oito solos e cinco doses de N e, no segundo, quinze solos e duas doses de N. O segundo experimento foi complementar ao primeiro, tendo em vista que a dispersão de pontos obtida no primeiro experimento não foi satisfatória.

Os solos utilizados em ambos os experimentos foram coletados na camada de 0 a 20 cm, na região do planalto ocidental do Estado de São Paulo. Os solos, depois de secos, foram passados em peneira de 4 mm de abertura de malha e subamostrados para caracterização química (RAIJ et al., 2001) e granulométrica (CAMARGO et al., 1986) (Tabela 1). As doses de N utilizadas no primeiro experimento foram 0; 65; 130; 195 e 260 mg dm⁻³, e, no segundo, 0 e 260 mg dm⁻³, utilizando-se, em ambos, de nitrato de amônio como fonte de N.

Amostras de 2,8 dm³ de cada solo receberam CaCO₃ p.a. e 4MgCO₃.Mg(OH)₂.H₂O p.a., na proporção de Ca:Mg de 3:1, para elevar o V% a 70% e o teor de Mg²⁺ a um mínimo de 8 mmol_c dm⁻³, conforme recomendações de RAIJ & CANTARELLA (1996) para a cultura do milho.

No primeiro experimento, foram aplicados 150; 100 ou 50 mg dm⁻³ de P, conforme os teores de P nos solos (≤ 15 ; 16 a 40 e > 40 mg dm⁻³). No segundo, a adubação fosfatada foi alterada devido à ocorrência de sintomas de deficiência de P no primeiro experimento, aplicando-se 100 mg dm⁻³ de P em todos os solos. Em ambos os experimentos, nos solos argilosos, foram feitas duas aplicações complementares de 10 mg dm⁻³ de P durante o período de crescimento das plantas, o que corrigiu ou evitou a manifestação de deficiência.

Tabela 1. Local de coleta, cobertura vegetal, atributos químicos e granulometria dos solos utilizados.

Solo	Vegetação	Class. ¹	MOS ²	N-total	pH CaCl ₂	CTC	Areia	Argila
			g dm ⁻³	g kg ⁻¹		mmol _c dm ⁻³	----- g kg ⁻¹ ----	
----- 1º Experimento -----								
1	Seringueira	LV	24	0,93	4,4	57	600	370
2	Eucalipto	PA	21	0,59	5,0	47	860	100
3	Fl. Nativas ³	LV	60	2,82	6,2	146	240	510
4	Fl. nativas	PA	34	1,41	5,0	70	740	210
5	Soja	LV	24	0,93	5,8	64	500	430
6	C-braquiária	LV	56	2,15	5,1	84	110	510
7	Fl. nativas	LV	23	0,77	4,0	56	650	330
8	Fl. nativas	NQ	44	0,82	4,0	93	870	110
----- 2º Experimento -----								
9	Eucalipto	LV	35	0,96	4,0	77	570	380
10	Pinheiro	LV	25	0,79	5,0	60	590	370
11	Seringueira	PA	26	0,82	5,7	44	870	70
12	Goiabeira	PA	24	0,70	5,3	50	850	80
13	Milho	LV	41	1,71	5,5	94	240	470
14	Milho	LV	34	1,23	5,9	96	240	470
15	Seringueira	LV	60	1,82	5,2	116	170	430
16	Seringueira	LV	61	2,25	4,8	124	110	570
17	Eucalipto	LV	55	2,07	4,6	133	120	590
18	Milho	LV	30	0,83	5,0	59	570	390
19	Fl. nativas	LV	35	1,02	5,0	66	600	320
20	Fl. nativas	LV	54	2,34	4,7	116	220	560
21	Pastagem	LV	15	0,59	5,1	50	820	140
22	Mangueira	LV	15	0,54	5,3	42	760	370
23	Pinheiro	LV	35	1,36	4,3	94	360	510

¹ Classificação dos solos: LV = Latossolo Vermelho, PA = Argissolo Amarelo, NQ = Neossolo Quartzarênico. ² MOS = matéria orgânica do solo. ³ Fl. nativas = Florestais nativas, C-braquiária = Capim-braquiária.

Os corretivos da acidez e o adubo fosfatado, Ca(H₂PO₄)₂.H₂O p.a., foram pesados e misturados a seco às amostras de solo, as quais foram umedecidas a

70% de suas respectivas capacidades de retenção de água. O período de incubação foi de 15 dias, em ambos os experimentos, mantendo-se a umidade dos solos por meio de pesagens e reposição da água perdida com água deionizada.

As semeaduras do milho foram feitas com 10 sementes da variedade Agromem 2012 (1º experimento) e do híbrido AG-8088 (2º experimento) por vaso. Após o desbaste, foram mantidas cinco plantas por vaso. A irrigação dos solos foi feita com base em pesagem e reposição de água para manutenção de 60 a 70% da capacidade de retenção de água. As doses de N foram parceladas: a primeira aplicação foi feita um dia após o desbaste, e as demais, aos 7; 14 e 21 dias. O parcelamento do N foi feito utilizando 15; 15; 23 e 46% das doses de N no primeiro experimento, respectivamente, e 19; 19; 31 e 31%, no segundo experimento, respectivamente.

Junto com a segunda aplicação de N, em ambos os experimentos, foram feitas adubações com S, K e micronutrientes. Foram aplicados 20 mg dm^{-3} de S em todos os solos, utilizando como fonte o K_2SO_4 . Com essa adubação, o teor de K foi elevado, no máximo, a $6,4 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no primeiro experimento e a $5,3 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no segundo. Considerando o teor inicial de K no solo, a quantidade adicionada com K_2SO_4 , e o teor máximo em cada experimento ($6,4 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ou $5,3 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$), foi feito balanceamento, solo por solo, com KCl. Os micronutrientes B, Cu, Zn, Mo e Mn foram aplicados nas doses de 0,25; 1,0; 1,5; 0,02 e $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$, utilizando H_3BO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Aos sete dias após o desbaste, juntamente com o N, foram aplicados 39 mg dm^{-3} de K (KCl), e aos 21 dias, 39 mg dm^{-3} de K e 16 mg dm^{-3} de S (K_2SO_4). Aos 18 e 25 dias após a emergência, quando as plantas apresentavam seis e sete folhas totalmente expandidas, respectivamente, foram feitas medidas de leitura SPAD (*"soil plant analysis development"*), por meio de medidor de clorofila Minolta SPAD-502, no horário das 8 às 10h. As leituras foram feitas na metade longitudinal das folhas, acerca de 2 cm da margem (CHAPMAN & BARRETO, 1997), nas cinco plantas de

cada vaso, obtendo-se o valor médio. As colheitas dos experimentos foram feitas aos 47 e 48 dias (1º experimento) e 44 e 45 dias (2º experimento) após a emergência, cortando-se as plantas acerca de 1 cm do solo. A parte aérea colhida foi lavada, seca em estufa com circulação forçada de ar a $65^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (BATAGLIA et al., 1983), para posterior obtenção da matéria seca da parte aérea das plantas de milho.

Nas amostras originais dos solos usados nos dois experimentos, foi feita a determinação de N disponível, empregando-se os métodos do KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986) e da DSM (capítulo 3).

Experimento de incubação de solos

Foi feito experimento de incubação em laboratório com 13 dos 23 solos utilizados nos experimentos em casa de vegetação (1 a 9; 12; 13; 17 e 22, Tabela 1), aos quais foram aplicadas cinco doses de N (0; 65; 130; 195 e 260 mg dm^{-3} de $\text{N-NH}_4\text{NO}_3$). Empregou-se delineamento inteiramente ao acaso, esquema fatorial e três repetições, totalizando 195 unidades experimentais.

Volumes de $0,13 \text{ dm}^3$ de cada solo receberam corretivos de acidez e adubos em quantidades equivalentes às descritas para os experimentos em casa de vegetação. Os corretivos e o adubo fosfatado foram misturados a seco às amostras de solo, e os demais nutrientes foram aplicados na forma de solução. O N foi aplicado de uma única vez, e as amostras, em recipientes de plástico com capacidade para 0,15 L, foram mantidas a 70% da capacidade de retenção de água, por 15 dias. Após secagem, as amostras foram passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e submetidas às análises químicas de N disponível, empregando-se os métodos do KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986) e da DSM (capítulo 3).

Experimentos em campo

Foram conduzidos três experimentos de curva de resposta de milho à adubação nitrogenada, dois no ano agrícola de 2006-2007 (Morro Agudo-SP e

Arealva-SP, designados por experimentos 1 e 2) e um no ano de 2007-2008 (Arealva-SP, designado por experimento 3).

Experimento 1

O experimento em Morro Agudo (20°40'S, 48°15'W, altitude 554m) foi instalado na Fazenda Lago Azul, em área cultivada nos dois anos anteriores com soja, no período de primavera-verão (safras de 2004/2005 e 2005/2006), e pousio no período de outono-inverno. Em todos os cultivos, inclusive no experimento, foi utilizado o método reduzido de preparo do solo com arado escarificador e grade niveladora. O solo da área, classificado conforme Embrapa (1999) como Latossolo Vermelho distroférico típico, de textura argilosa, apresentou a seguinte granulometria (CAMARGO et al., 1986): argila = 590 g kg⁻¹; silte = 210 g kg⁻¹, e areia = 200 g kg⁻¹. A caracterização química do solo (RAIJ et al., 2001) foi a seguinte: P = 16 mg dm⁻³; MOS = 54 g dm⁻³; pH (CaCl₂) = 5,8; K⁺ = 3,5 mmol_c dm⁻³; Ca²⁺ = 39 mmol_c dm⁻³; Mg²⁺ = 17 mmol_c dm⁻³; H+Al = 17 mmol_c dm⁻³; SB = 60 mmol_c dm⁻³; CTC = 85 mmol_c dm⁻³, e V = 70%.

Em 11-11-06, foi semeado o milho de variedade DOW 2B710, com espaçamento nas entrelinhas de 0,7 m, oito a dez sementes por metro linear e estimativa de 85.000 plantas por hectare. A adubação na semeadura foi feita com 103 kg ha⁻¹ da fórmula 05-25-30 (cerca de 5 kg ha⁻¹ de N, 26 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 31 kg ha⁻¹ de K₂O). Empregou-se delineamento em blocos casualizados, com seis tratamentos e seis repetições, totalizando 36 parcelas. As dimensões de cada parcela foram de 4,9 m de largura (sete linhas) por 6 m de comprimento, totalizando 29,4 m². A área útil de cada parcela foi formada pelas cinco linhas centrais, menos um metro em cada extremidade, totalizando 14 m².

Os tratamentos, seis doses de N em cobertura, foram 0; 60; 120; 180; 240 e 300 kg ha⁻¹ de N, aplicados na forma de uréia, parceladas em duas vezes. Na primeira adubação (12-12-06), foram aplicados 0; 60; 60; 90; 120 e 150 kg ha⁻¹ de N, e, na segunda (27-12-06), 0; 0; 60; 90; 120 e 150 kg ha⁻¹ de N. Para evitar

perdas de N por volatilização, o adubo foi distribuído em sulcos abertos com enxada, ao lado das linhas de plantio, e coberto com solo.

Em 10-03-07 foi feita a colheita das espigas da área útil de cada parcela. Os grãos foram pesados, homogeneizados e amostrados para a determinação da umidade, segundo procedimento descrito em BRASIL (1992), para a correção da umidade a 13%. Na amostra de solo coletada previamente à instalação do experimento foi feita a determinação de N disponível, empregando-se os métodos do KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986) e da DSM (capítulo 3).

Experimento 2

Em Arealva (22°02'S, 48°51'W, altitude 407m), foi instalado experimento na Fazenda Corcovo, em área de plantio direto, estabelecido há cinco anos. Nos dois anos anteriores ao experimento (2004-2005 e 2005-2006), foram cultivados soja no período de primavera-verão e sorgo granífero no outono-inverno. Foram feitas análises granulométrica e química de rotina em amostra composta de solo coletada anteriormente à instalação do experimento, conforme procedimentos descritos em CAMARGO et al. (1986) e RAIJ et al. (2001), respectivamente. Os resultados da análise granulométrica foram, em g kg⁻¹: 350 de argila; 130 de silte; 150 de areia grossa e 370 de areia fina. A caracterização química apresentou os seguintes resultados: P = 86 mg dm⁻³; MO = 17 g dm⁻³; pH (CaCl₂) = 5,8; K⁺ = 2,2 mmol_c dm⁻³; Ca²⁺ = 22 mmol_c dm⁻³; Mg²⁺ = 7 mmol_c dm⁻³; H+Al = 12 mmol_c dm⁻³; SB = 31 mmol_c dm⁻³; CTC = 43 mmol_c dm⁻³, e V = 72%.

O milho (variedade DOW 2B710) foi semeado com espaçamento de 0,9 m nas entrelinhas e oito a dez sementes por metro linear, com estimativa de 66.000 plantas por hectare. O delineamento empregado foi o de blocos casualizados, com seis tratamentos e seis repetições, totalizando 36 parcelas. As dimensões de cada parcela foram de 4,9 m de largura (sete linhas) por 6 m de comprimento, totalizando 29,4 m². A área útil de cada parcela foi formada pelas cinco linhas centrais, menos um metro em cada extremidade, totalizando 14 m². A adubação

de semeadura foi feita com 16 kg ha⁻¹ de N, 56 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 32 kg ha⁻¹ de K₂O, por meio da aplicação de 200 kg da fórmula 8-28-16, em 08-10-06.

Os tratamentos, as seis doses de N em cobertura, foram de 0; 50; 100; 150; 200 e 250 kg ha⁻¹ de N, aplicados na forma de uréia. A adubação nitrogenada em cobertura foi parcelada em duas vezes, em 11-11-06 e em 27-11-06, quando as plantas apresentavam, respectivamente, cerca de cinco e sete folhas totalmente expandidas. Na primeira adubação foram aplicados 0, 50, 70, 70, 100 e 120 kg ha⁻¹ de N, e, na segunda, 0, 0, 30, 80, 100 e 130 kg ha⁻¹ de N. A aplicação do adubo foi feita em sulcos, como no experimento 1. Na primeira adubação nitrogenada em cobertura (11-12-06) também foi aplicado no sulco o equivalente a 98 kg ha⁻¹ de K₂O (na forma de KCl, com 60% de K₂O). A colheita do experimento foi realizada em 23-02-07, excluindo-se inicialmente as plantas das bordaduras, e em seguida, colhendo-se todas as espigas da área útil de cada parcela. Os grãos produzidos em cada parcela foram pesados, homogeneizados e amostrados para a determinação da umidade, segundo procedimento descrito em BRASIL (1992), para a posterior padronização da umidade a 13%.

Na amostra de solo coletada previamente à instalação do experimento foi feita a determinação de N disponível, empregando-se os métodos do KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986) e da DSM (capítulo 3).

Experimento 3

Em área próxima à do experimento 2, no ano de 2007-2008, foi instalado experimento em blocos casualizados com cinco repetições, tendo como tratamentos seis doses de N em cobertura (0; 60; 120; 180; 240 e 300 kg ha⁻¹ de N), aplicadas na forma de uréia. O experimento foi instalado em área de plantio direto estabelecido há seis anos. Nos anos anteriores à instalação do experimento, foram cultivados soja no período de primavera-verão (safras de 2004/2005 e 2005/2006), e sorgo granífero no inverno. No ano agrícola de 2006/2007, foram cultivados milho, no período de primavera-verão, e crotalária (*Crotalaria juncea* L.), no período de outono-inverno. Foi feita amostragem de solo

na área, coletando-se amostra composta da camada de 0 a 20 cm, a partir de 20 amostras simples, com auxílio de trado. A análise química de rotina (RAIJ et al., 2001) apresentou os seguintes resultados: $P = 84 \text{ mg dm}^{-3}$; $MO = 18 \text{ g dm}^{-3}$; $pH (\text{CaCl}_2) = 5,5$; $K^+ = 2,2 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $Ca^{2+} = 25 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $Mg^{2+} = 8 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $H+Al = 16 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $SB = 35 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $CTC = 51 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, e $V = 69\%$.

O milho, cultivar AG 8088, foi semeado em 06-11-07, no espaçamento de 0,9 m nas entrelinhas e oito a dez sementes por metro linear, com estimativa de 66.000 plantas ha^{-1} . As dimensões de cada parcela foram de 5,4 m de largura (seis linhas) por 6 m de comprimento, totalizando $32,4 \text{ m}^2$. A área útil de cada parcela foi formada pelas quatro linhas centrais, menos 1 m de cada extremidade, totalizando $14,4 \text{ m}^2$. A adubação de semeadura foi feita com 16 kg ha^{-1} de N, 56 kg ha^{-1} de P_2O_5 e 32 kg ha^{-1} de K_2O , por meio da aplicação de 200 kg da fórmula 8-28-16. As doses de N em cobertura (tratamentos) foram aplicadas integralmente em um dos lados da linha de plantio (cerca de 15 cm da linha), aos 37 dias após a semeadura. Quando da aplicação do N em cobertura, também foi feita adubação potássica em dose equivalente a 98 kg ha^{-1} de K_2O (KCl, com 60% de K_2O), no lado oposto ao da faixa de aplicação da uréia de cobertura.

Após 15 dias da adubação nitrogenada em cobertura, foi feita amostragem de solo na faixa de aplicação do adubo nitrogenado, na profundidade de 0 a 20 cm, coletando-se 20 amostras simples por amostra composta, parcela por parcela, com auxílio de trado do tipo sonda.

Na colheita, foram coletadas todas as espigas da área útil de cada parcela, e a produção de grãos de cada uma foi ajustada a 13% de umidade.

Na amostra de solo coletada previamente à instalação do experimento e nas amostras coletadas de cada parcela 15 dias após a adubação de cobertura, foi feita a determinação de N disponível, empregando-se os métodos do KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986) e da DSM (capítulo 3).

Determinação do nível crítico de N no solo

Para a definição de classes de baixa e de alta probabilidade de resposta à adubação com N, foram utilizados os procedimentos descritos em CATE Jr. & NELSON (1965) e KHAN et al. (2001).

Para a utilização do procedimento de CATE Jr. & NELSON (1965), foram empregados os resultados obtidos nos experimentos em casa de vegetação. Foram calculadas, inicialmente, as produções relativas (PR%) de matéria seca da parte aérea (MSPA) das plantas de milho, a partir da seguinte equação:

$$PR\% = \frac{\text{Produção de MSPA na testemunha}}{\text{Produção de MSPA no tratamento com aplicação de } 260 \text{ mg dm}^{-3} \text{ de N}} \times 100$$

Sobre gráfico de dispersão feito a partir de teores de Nd obtidos com os métodos KCl a quente ou DSM (x) e de resultados de PR (y), movendo uma máscara transparente, retangular, medindo 1,5 vez a dimensão do gráfico, dividida em quatro quadrantes com duas linhas perpendiculares, uma a 1/3 da dimensão do retângulo à esquerda e outra a 1/3 do retângulo de cima para baixo, fazendo-se o ajuste do maior número possível de pontos nos quadrantes inferior esquerdo e superior direito (quadrantes positivos). O nível crítico de N é o ponto em que a linha vertical que delimita os quadrantes, corta o eixo x.

Usando o mesmo procedimento, foram empregadas as variáveis-resposta já empregadas por BARKER et al. (2006), aumento de produção (produção máxima – produção na testemunha) e leitura relativa de clorofila (LRC), calculada do seguinte modo:

$$LRC = \frac{\text{Leitura SPAD na testemunha}}{\text{Leitura SPAD no tratamento de máxima produção de matéria seca}} \times 100$$

Segundo o procedimento adotado por KHAN et al. (2001) para a definição de classes de baixa e alta resposta à adubação nitrogenada para o milho, foram relacionados graficamente os teores de Nd e a resposta da cultura à adubação com N, sendo esta resposta igual a: [(produção máxima – produção na testemunha)/produção na testemunha]x100.

Método de calibração com base em OLIVEIRA (1987)

A calibração, segundo OLIVEIRA (1987), é feita com experimento conduzido a campo. Para a obtenção do valor de nível crítico de Nd, os resultados de produção de grãos das parcelas do experimento 3 e os teores de Nd determinados nas amostras de solo coletadas 15 dias após a aplicação dos tratamentos, em faixas ao lado das linhas de semeadura, foram ajustados ao modelo linear-plateau.

Recomendação e validação de adubação nitrogenada para o milho

Para a aplicação do método de calibração utilizado no presente trabalho, foram empregados, inicialmente, os resultados dos experimentos em casa de vegetação e em laboratório. O primeiro passo foi a determinação do nível crítico de Nd obtido por meio dos procedimentos descritos em CATE Jr. & NELSON (1965) e KHAN et al. (2001), empregando-se os resultados dos experimentos em casa de vegetação, e em OLIVEIRA (1987), empregando-se os resultados do experimento 3, em Arealva.

Com base nas quantidades de N aplicadas e recuperadas (médias dos 13 solos) no ensaio de incubação, empregando-se os dois métodos de análise de N em avaliação (N-KCl a quente e DSM), e ajustando os dados à regressão linear, foi determinado o valor de $\Delta r/ad$, ou seja, a declividade do nutriente recuperado na análise de solo, em função da quantidade adicionada.

O cálculo da dose recomendada (DR), conforme OLIVEIRA (1987) e ALVAREZ V. (1996), foi feito empregando-se os valores de NC, $\Delta r/ad$ e os resultados de Nd obtidos nas análises das amostras das áreas dos três experimentos a campo, coletadas antes da semeadura do milho:

$$DR = (NC - Nd)/(\Delta r/ad),$$

em que: DR = Dose de N recomendada (mg dm^{-3}); NC = nível crítico de Nd no solo (mg dm^{-3}); Nd = N disponível em amostra de área experimental, e $\Delta r/ad$ = declividade do nutriente recuperado em função da quantidade adicionada.

Para a conversão dos resultados de DR, de mg dm^{-3} para kg ha^{-1} , foram utilizadas equações de regressão linear calculadas para a determinação de $\Delta r/ad$ (coeficiente angular) nos experimentos de laboratório e a partir das amostras coletadas a campo após a aplicação dos tratamentos (doses de N). Para cada um destes experimentos, foram também determinadas equações de regressão linear entre doses de N e Nd recuperados pelos extratores, subtraindo-se os teores de Nd obtidos no tratamento-testemunha (dose 0 de N).

As doses de N recomendadas, calculadas de acordo com OLIVEIRA (1987) e ALVAREZ V. (1996), foram comparadas com as doses para máxima eficiência fisiológica e máxima eficiência econômica, calculadas a partir dos resultados obtidos nos três experimentos a campo. As doses para máxima eficiência fisiológica (DMEF) foram estimadas igualando-se a zero a derivada das equações quadráticas ajustadas. As doses para máxima eficiência econômica foram estimadas por dois procedimentos: considerando-se a dose de N referente a 90% da produção máxima (DMEE_1) ou igualando-se a derivada da equação quadrática à relação de preços de N e de milho (DMEE_2). Essa relação foi calculada a partir dos dados de AGRIANUAL (2006), sendo igual a 9,33.

4.3. Resultados e Discussão

Determinação do nível crítico de N do solo

Nos dois experimentos em casa de vegetação, realizados para a determinação do nível crítico de N disponível (Nd), os percentuais de produção relativa (PR) variaram de 20 a 94%, com média de 48%, para o conjunto dos 23 solos avaliados. Esses valores baixos de PR indicam que, na ausência de adubação nitrogenada a produção de matéria seca pelas plantas de milho foi relativamente baixa, e/ou, ainda, que a produção de matéria seca das plantas adubadas com N foi relativamente alta. Deficiência visual de N foi observada nas plantas do tratamento não-adubado, em todos os solos, mesmo nas que apresentavam teor alto de MOS. Isso indica que as reservas lábeis de N orgânico

contidas nos 2,8 dm³ de solo do vaso, no período de crescimento de 50 dias, foram praticamente esgotadas. Nos tratamentos adubados, a quantidade total de N aplicada foi de 260 mg dm⁻³. Por ser um sistema isento de perdas por lixiviação, o adubo nitrogenado pôde ser, principalmente, absorvido pelas plantas, ocasionando diferença expressiva entre as produções de matéria seca vegetal nos tratamentos adubados ou não com N, e, conseqüentemente, em percentuais baixos de PR.

Ao se considerar o procedimento-padrão de determinação de NC pelo método gráfico (CATE Jr. & NELSON, 1965), foram obtidos, com KCl a quente e solução sulfocrômica, valores de NC de 35,0 e 525 mg dm⁻³ de Nd, respectivamente, o que equivaleu a percentual de PR igual a 73%, em ambos os casos (Figuras 1a,b).

Observa-se que a dispersão dos pontos nas Figuras 1a e 1b não seguiu comportamento assintótico, ou seja, a produção relativa não se estabilizou ou diminuiu em função do aumento da disponibilidade de N detectada por ambos os métodos químicos empregados. Na verdade, foi obtida correlação linear significativa entre os percentuais de produção relativa e os teores de Nd extraídos com KCl a quente ($r = 0,85^{**}$) e solução sulfocrômica ($r = 0,60^{**}$). Esse ajuste linear impossibilitou a obtenção de um teor de Nd do solo que delimitasse exatamente os grupos de solos de baixa e alta probabilidade de resposta à adubação nitrogenada. Segundo CATE Jr. & NELSON (1965), para haver a calibração por método gráfico, ou mesmo por método estatístico, a relação entre as duas variáveis não deve ser linear, uma vez que existe a necessidade de haver um ponto de intersecção definindo o início da assíntota da curva, ou do trecho que indica baixa probabilidade de resposta ao nutriente. Em tentativa de calibração dos teores de MOS para recomendação de adubação nitrogenada para a cultura do milho, RAIJ (1992) observou que as curvas de resposta do milho à aplicação de N em experimentos a campo não se comportaram conforme a “lei dos incrementos decrescentes”, com curvas que apresentassem tendência de diminuição ou comportamento assintótico da produtividade com doses maiores de

N. O autor argumentou que, no caso desse nutriente, seria pouco provável a ocorrência de efeitos depressivos com a aplicação de N em cobertura, em fase de desenvolvimento das plantas. Isto ficou evidente no presente trabalho, principalmente pelo fato de que os percentuais de produção relativa foram calculados a partir das produções de matéria seca de plantas que cresceram em vasos e foram avaliadas cerca de 50 dias após a semeadura.

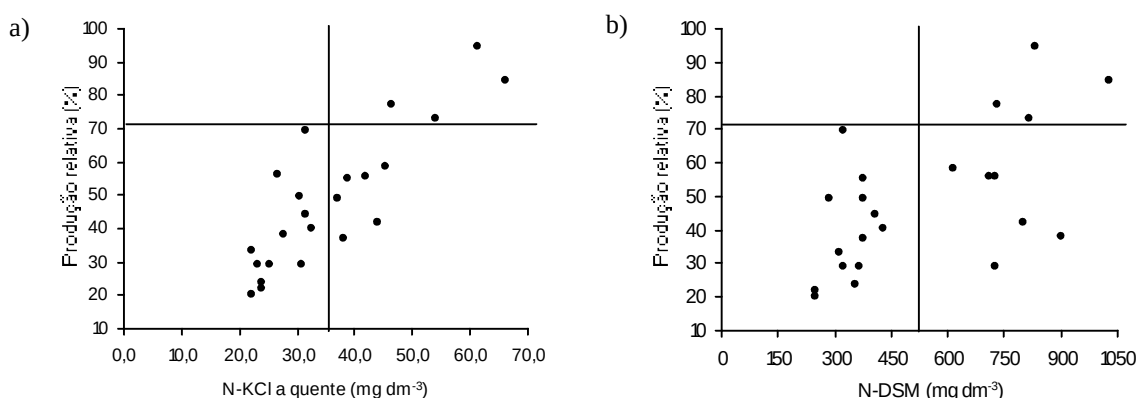


Figura 1. Níveis críticos de N disponível do solo determinados a partir de relações entre N disponível extraído com KCl a quente (N-KCl a quente) (a) e solução sulfocrômica (N-DSM) (b) e produção relativa de matéria seca da parte aérea de plantas de milho.

O aumento da produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) é outra variável-resposta que pode ser usada para determinação de NC e já foi empregada por BARBER et al. (2006). Neste caso, o ajuste gráfico foi feito considerando o maior número possível de pontos nos quadrantes negativos (Figuras 2a,b). Isso inverte o procedimento gráfico de CATE Jr. & NELSON (1965), o qual considera os quadrantes positivos, uma vez que a tendência de distribuição dos pontos nos gráficos é inversa à observada com os resultados de PR, isto é, quanto maior o teor de Nd no solo, menor o aumento de produção. Para um aumento de produção de cerca de 19 g/vaso de MSPA, os níveis críticos obtidos foram de 33,0 e de 430 mg dm⁻³ para os métodos que extraem o Nd com KCl a quente e solução sulfocrômica, respectivamente (Figuras 2a,b)..

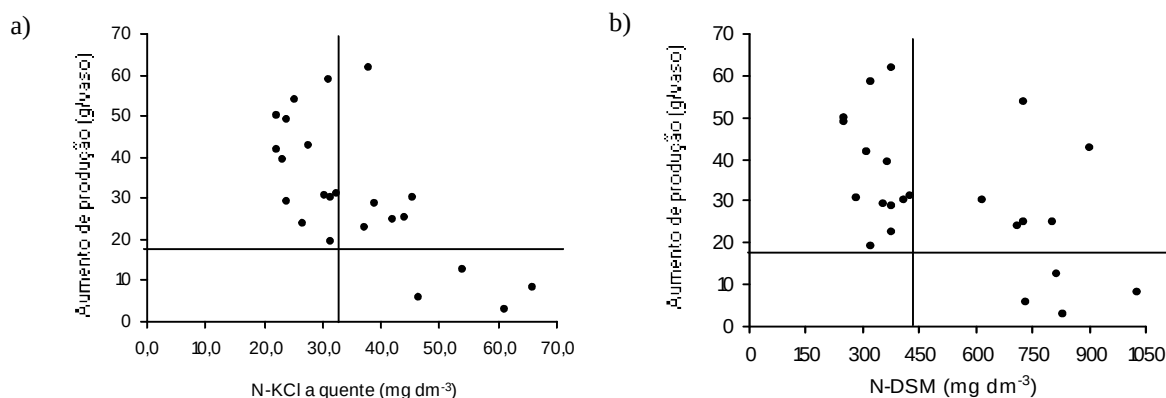


Figura 2. Níveis críticos de N disponível do solo determinados a partir de relações entre o aumento de produção de matéria seca e as extrações de N com KCl a quente (N-KCl a quente) (a) e solução sulfocrômica (N-DSM) (b).

Outra variável-resposta avaliada no presente trabalho foi a leitura relativa de clorofila (LRC) (BARKER et al., 2006), obtida nos estágios de 7 (Figuras 3a,b) e de 8 folhas (Figuras 3c,d). Nas condições do presente trabalho, em que não foram determinadas as concentrações de N na parte área das plantas de milho, a leitura indireta de clorofila pode ser usada como um indicativo da nutrição nitrogenada das plantas, uma vez que outros nutrientes que também poderiam induzir uma variação na coloração verde das folhas, foram fornecidos em quantidades adequadas. No estágio de 7 folhas, para uma LRC de 90%, os níveis críticos de Nd foram de 33,0 e de 450 mg dm⁻³ para a extração com KCl a quente e solução sulfocrômica, respectivamente. Já para o estágio de 8 folhas, a LRC foi de 85 a 90%, porém os níveis críticos de Nd observados foram os mesmos obtidos no estágio de 7 folhas para ambos os extratores. BARKER et al. (2006), que propuseram o uso da variável-resposta LRC, medida em condições de campo, não obtiveram resultados satisfatórios com seu emprego para calibrar o método de determinação de Nd por meio de procedimento de difusão com NaOH, conhecido método de Illinois.

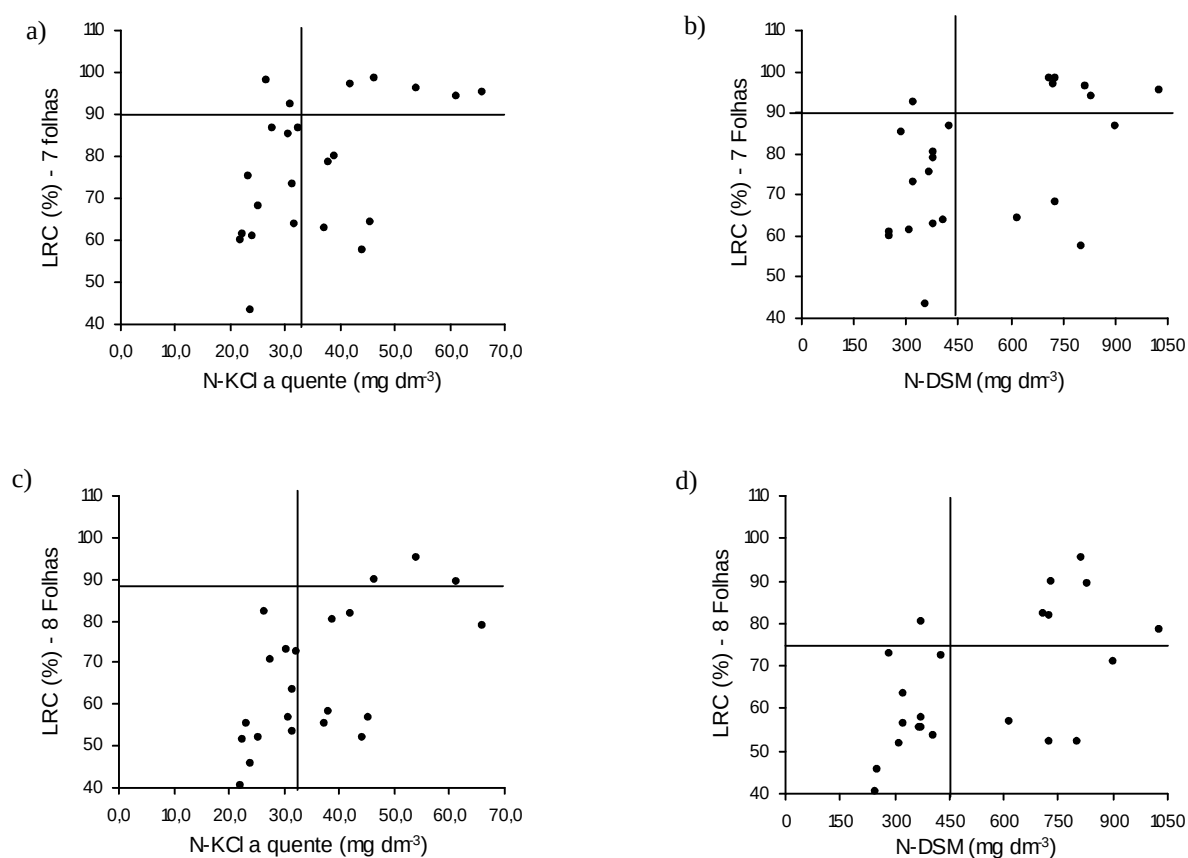


Figura 3. Níveis críticos de N disponível do solo determinados a partir de relações entre as extrações com KCl a quente (N-KCl a quente) (a) e solução sulfocrômica (N-DSM) (b) e leituras relativas de clorofila (LRC) em folhas de milho em estágio de sete folhas, e entre N-KCl a quente (c) e N-DSM (d) e LRC em folhas de milho em estágio de oito folhas.

O procedimento de separação das classes de baixa e alta resposta à adubação nitrogenada, utilizado por KHAN et al. (2001) para a calibração do método de Illinois, não resultou em ajustes precisos dos resultados obtidos no presente trabalho (Figura 4). Com ambos os métodos químicos avaliados (KCl a quente e DSM), foram observados valores semelhantes de percentuais de resposta ao N, associados a uma ampla variação nos teores de Nd, assim como uma variação ampla de resposta ao N para valores de Nd semelhantes. Como a dispersão de pontos obtida não permitiu agrupamento nítido dos solos que responderam e não responderam à adubação, foi feita análise estatística,

empregando-se delineamento inteiramente ao acaso, em esquema fatorial 23x2 (23 solos adubados ou não com 260 mg dm^{-3} de N), com três repetições, para a separação dos dois grupos de solos. De acordo com a análise estatística, apenas em dois solos, os de números 17 e 20 (Tabela 1), as plantas de milho não responderam à adubação nitrogenada. Mesmo obtendo a separação em classes de baixa e alta resposta à adubação nitrogenada, KHAN et al. (2001) também obtiveram ampla variação de resposta do milho à adubação nitrogenada com teores semelhantes de Nd em faixa de teores classificada como de alta probabilidade de resposta à adubação. BARKER et al. (2006), avaliando o método de difusão proposto por KHAN et al. (2001), e o procedimento gráfico de CATE Jr. & NELSON (1965) para a calibração desse método químico, observaram distribuição irregular dos pontos nos gráficos, impossibilitando o ajuste dos pontos nos quadrantes positivos.

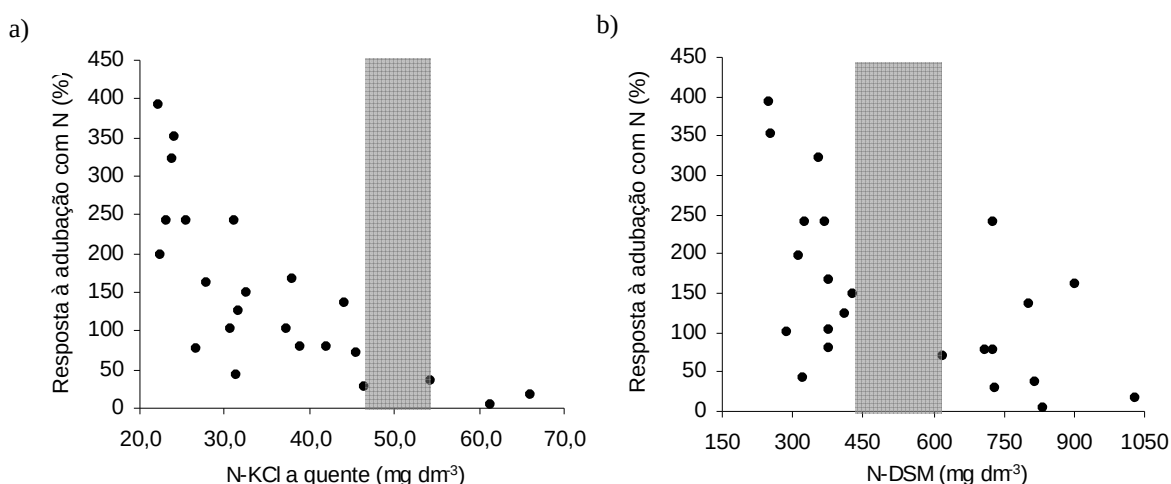


Figura 4. Faixas críticas de N disponível do solo determinadas a partir de relações entre as extrações com KCl a quente (N-KCl a quente) (a) e solução sulfocrômica (N-DSM) (b) e a resposta do milho à adubação nitrogenada.

A calibração dos métodos químicos com base em experimento a campo (OLIVEIRA, 1987) não gerou resultados satisfatórios. A expectativa era obter ajuste dos resultados de produção de grãos em função de doses de N a modelos lineares ou quadráticos booleanos plateau, que permitisse determinar o teor de Nd do solo associado ao ponto da curva que limitasse as classes de resposta e não-

resposta à adubação nitrogenada. No entanto, a resposta do milho à adubação nitrogenada, avaliada por análise de regressão polinomial, foi linear ($r = 0,94^{**}$) (Figura 5a).

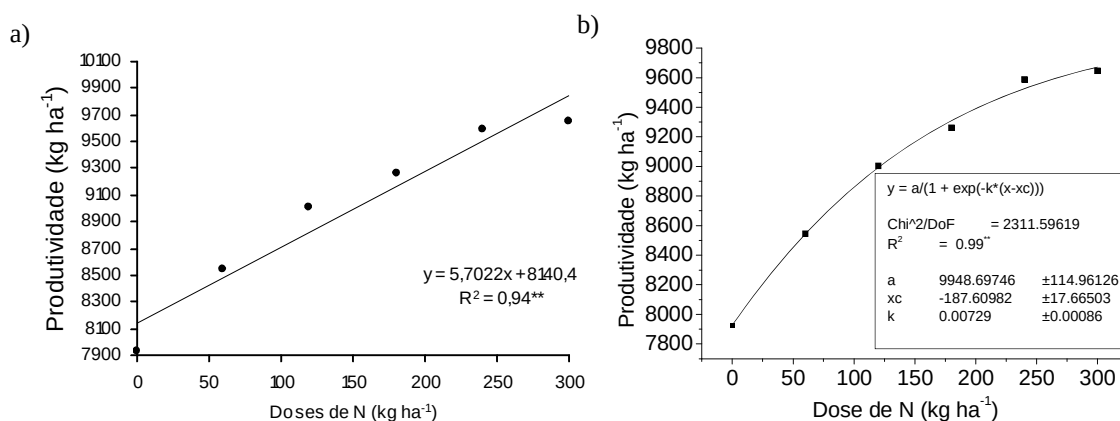


Figura 5. Resposta do milho à adubação nitrogenada de cobertura no experimento 3 em Arealva-SP, ajustada a modelos linear (a) e logístico (b). **: significativo a 1%.

Ao utilizarem este procedimento de calibração a campo para a cultura do trigo, em solo do Distrito Federal, OLIVEIRA (1987) determinou que o nível crítico de Nd com o método do KCl a quente original (GIANELLO & BREMNER, 1986), em que se descontam os teores de N “nativo”, foi de 20,6 mg kg⁻¹, o equivalente a 20,6 mg dm⁻³ considerando-se, hipoteticamente, a densidade do solo igual a 1 kg dm⁻³. Utilizando o mesmo método de calibração adaptado por OLIVEIRA (1987), também para a cultura do trigo em solo do Distrito Federal, MENEHIN (2006) determinou que o nível crítico de Nd obtido com o método do KCl a quente foi de 84 mg kg⁻¹, o equivalente a 84 mg dm⁻³ considerando-se a mesma relação entre massa e volume, citada anteriormente. MENEHIN (2006) determinou o nível crítico de Nd baseando-se na dose de máxima eficiência econômica ao invés do ponto de plateau fornecido pelo ajuste matemático, conforme procedeu OLIVEIRA (1987). Convém ressaltar que tanto OLIVEIRA (1987) quanto MENEHIN (2006) determinaram o nível crítico de Nd do solo para a cultura do trigo aplicando doses de N na forma de sulfato de amônio, sem efetuarem o devido balanceamento das

quantidades de enxofre, para então relacionarem os teores de Nd e as respectivas produtividades das parcelas.

No presente trabalho, o modelo logístico foi o que mais se aproximou dos modelos booleanos plateau (Figura 5b), mas como a aplicação de 300 kg ha^{-1} de N ainda resultou em aumento de 59 kg ha^{-1} de grãos, a estabilidade não foi atingida e, por isso, a calibração por este método não pode ser feita. Assim, em função dos resultados obtidos neste experimento a campo, tem-se que os níveis críticos de Nd do solo seriam, no mínimo, teores de 178 (KCl a quente) e 601 mg dm^{-3} (Dakota do Sul modificado), os quais foram referentes à dose máxima de 300 kg ha^{-1} de N.

Outro argumento concorreu para o insucesso deste método de calibração a campo de métodos químicos que determinam o Nd do solo. Ambos os métodos químicos de análise avaliados no presente trabalho, o método do KCl a quente e o da Dakota do Sul modificado, extraem fração do N orgânico que estaria potencialmente disponível às plantas, ou que representaria, proporcionalmente, a quantidade de Nd do solo. Portanto, a aplicação de doses de adubo nitrogenado de modo a construir uma variação dos teores de Nd do solo, nas parcelas experimentais, para posteriores amostragem de solo e análise química, é contraditória ao princípio de extração de ambos os métodos químicos de determinação do Nd. Ademais, a recuperação do Nd proveniente do fertilizante é dependente de vários fatores, como fonte, modo de aplicação e incorporação do fertilizante nitrogenado, e as condições de solo e clima em questão. Isto implica que níveis críticos de Nd obtidos com análises de amostras não-adubadas com N, conforme demanda o método de calibração tradicional, sejam diferentes para métodos químicos que extraem a fração do N orgânico suscetível à mineralização e absorção pelas plantas, como o do KCl a quente e o da Dakota do Sul modificado. Assim, a calibração de métodos químicos para análises de Nd do solo ao nível de campo deve seguir, invariavelmente, protocolos tradicionais de calibração de métodos de análise de solo, de modo a se ter vários experimentos em solos com ampla variação nos teores de MOS.

Recomendação e validação de adubação nitrogenada para o milho

Para o cálculo das doses de N recomendadas por meio dos métodos descritos por OLIVEIRA (1987) e ALVAREZ V. (1996), são necessários os valores de nível crítico de Nd, o Nd em amostras de solo coletadas nas áreas onde foram instalados os experimentos a campo e os valores dos coeficientes angulares (b) das regressões entre doses de N aplicadas e teores de Nd, determinados no experimento de incubação de solos com doses de N em laboratório. A determinação dos níveis críticos foi possível somente a partir dos experimentos em casa de vegetação, utilizando-se do procedimento de CATE Jr. & NELSON (1965), uma vez que os resultados de produtividade do experimento 3, em Arealva, não se ajustaram ao modelo linear-plateau, conforme método de determinação do nível crítico de Nd descrito por OLIVEIRA (1987).

Os valores de b, referentes ao $\Delta r/ad$ (recuperação de N por meio dos métodos químicos em função de doses de N adicionadas como NH_4NO_3), foram obtidos a partir da determinação dos teores de $N-NH_4^+ + N-NO_3^-$ (Figura 6c) e de $N-NH_4^+$ (Figura 6a) a partir do método do KCl a quente (GIANELLO & BREMNER, 1986, adaptado por JALIL et al., 1996) e de $N-NH_4^+$ (Figura 6e) a partir do método da Dakota do Sul modificado, resultando em dois coeficientes angulares (b) para o primeiro método e em um coeficiente angular para o último. Essa diferença de procedimento entre os métodos de extração do Nd foi devida à impossibilidade de determinação do $N-NO_3^-$ com uso da solução sulfocrômica, uma vez que, em provas em branco, a adição de liga metálica ao extrato, na presença de NaOH, resultou em aparecimento de verde intenso no destilado coletado, indicativo de alteração de pH da solução de ácido bórico com indicadores, em razão da presença de outro componente na amostra, que não era $N-NH_4^+$. Desta forma, os valores de b foram de 0,4113; 0,6064 e de 0,5507, com os métodos de extração de $N-NH_4^+$ e de $N-NH_4^+ + N-NO_3^-$ com KCl a quente, e de $N-NH_4^+$ com solução sulfocrômica, respectivamente.

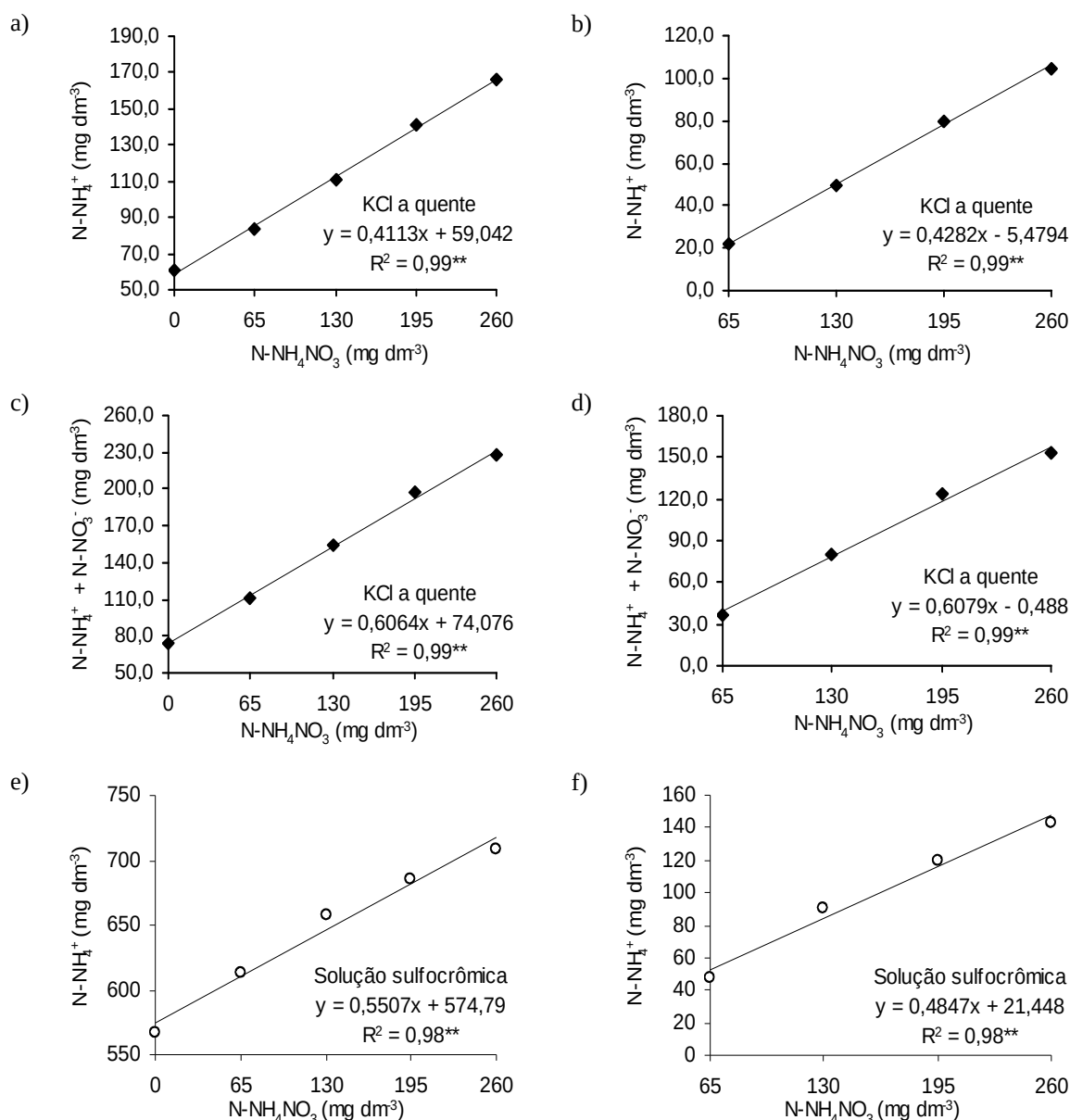


Figura 5. Teores de $N-NH_4^+$ ou de $N-NH_4^+ + N-NO_3^-$, determinados com os métodos que utilizam KCl a quente (a,b,c,d) ou solução sulfocrômica (e,f), em função de aplicação de doses de $N-NH_4NO_3$, subtraindo-se (b, d e f) ou não (a, c e e) os teores de Nd do tratamento testemunha. **: significativo a 1%.

As amostras de solo coletadas antes da semeadura nas áreas do experimento 1, em Morro Agudo, e dos experimentos 2 e 3, em Arealva, apresentaram, respectivamente, 72,3; 23,8 e 24,2 $mg\ dm^{-3}$ de $N-NH_4^+$ em KCl a quente. Os teores de $N-NH_4^+$ obtidos em solução sulfocrômica foram, respectivamente, 726; 349 e 410 $mg\ dm^{-3}$. Nestes experimentos, houve respostas

à adubação nitrogenada de cobertura nos experimentos 2 e 3, em Arealva, em que foram observados efeitos quadrático e linear, respectivamente, enquanto no experimento em Morro Agudo, não foi observada resposta do milho à aplicação de N (Figuras 7a,b,c). Desta forma, foi possível determinar doses para máximas eficiências fisiológica e econômica apenas no experimento 2, em Arealva (Figura 7b).

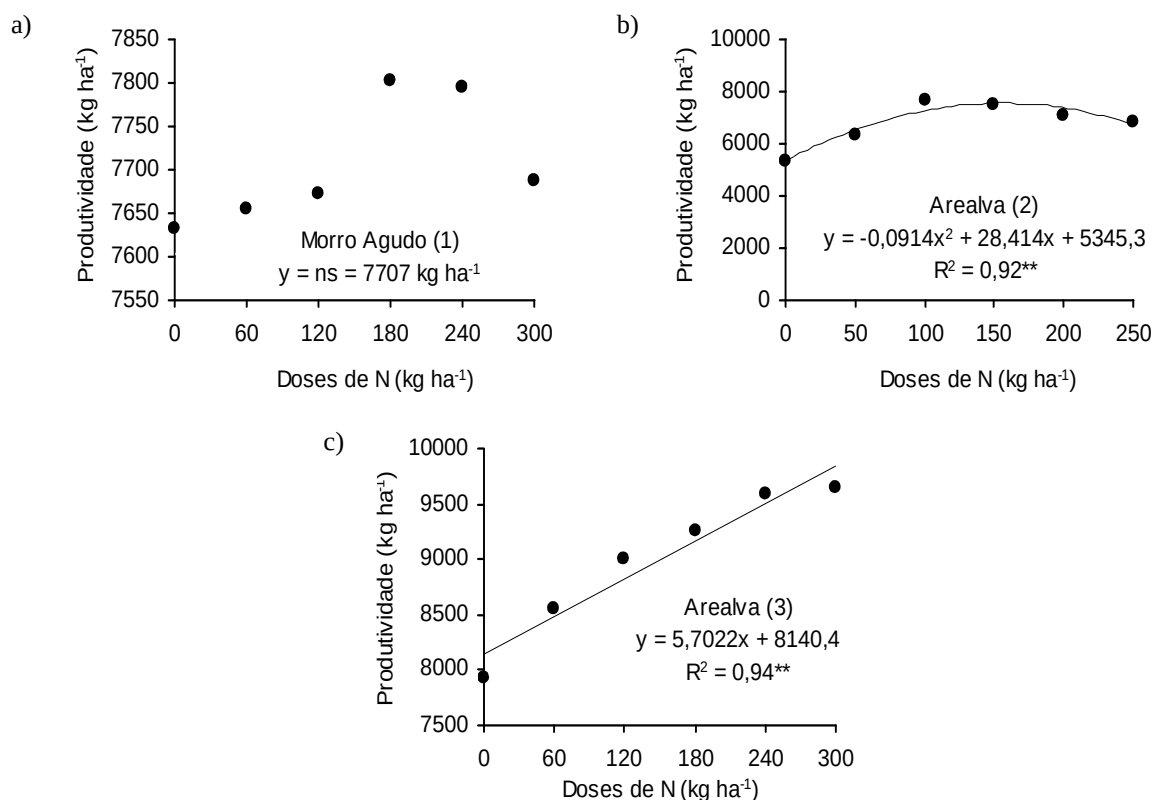


Figura 7. Respostas do milho à adubação nitrogenada de cobertura nos experimentos 1 em Morro Agudo (a) e 2 (b) e 3 (c) em Arealva. ns e **: não significativo e significativo a 1%, respectivamente.

No experimento 2, em Arealva, a dose de N para máxima eficiência fisiológica (DMEF) foi de 206 kg ha⁻¹, o que proporcionou produtividade máxima de 9.242 kg ha⁻¹ de grãos. Houve divergência entre a dose máxima econômica calculada a partir de 90% da produtividade máxima (DMEC₁) e a obtida igualando-se a derivada da equação quadrática à relação de preços do N e do milho

(DMEC₂), que foram de 105 e 155 kg ha⁻¹ de N, respectivamente. Estas doses proporcionariam, teoricamente, produtividades de 8.318 e de 9.003 kg ha⁻¹ de grãos, respectivamente. No experimento 3, em Arealva, não foi possível calcular a DMEF porque a resposta às doses de N foi linear, e a DMEC₁ foi igual a 270 kg ha⁻¹. Conforme citado por RAIJ (1991), variações de 25% em torno da DMEC têm pequenas consequências práticas, e os prejuízos decorrentes dessa variação são insignificantes. Neste sentido, tem-se uma faixa de variação de 79 a 131 kg ha⁻¹ de N em torno da DMEC₁ e de 116 a 193 kg ha⁻¹ de N em torno da DMEC₂.

Os níveis críticos de Nd, determinados por meio de diversos procedimentos e variáveis-resposta, variaram de 33,0 a 35,0 mg dm⁻³ para o método do KCl a quente, e de 430 a 525 mg dm⁻³ para o método da Dakota do Sul modificado. Os níveis críticos de Nd obtidos por ambos os métodos químicos, estimaram corretamente que a adubação nitrogenada seria desnecessária no experimento 1, em Morro Agudo, uma vez que os teores de Nd nas amostras de solo em pré-semeadura eram maiores que os níveis críticos determinados em casa de vegetação.

Para a conversão das doses de N recomendadas, de mg dm⁻³ para kg ha⁻¹, foram utilizadas as equações das regressões lineares obtidas entre os teores de Nd determinados por ambos os métodos e as doses de N aplicadas no experimento 3, em Arealva (Figuras 8a,c). Essa conversão somente foi possível devido à coleta de amostras de solo após a aplicação das doses de N em cobertura, a fim de realizar calibração a campo, conforme método adotado por OLIVEIRA (1987). Para essa conversão, também foram avaliadas as equações de regressão lineares entre teores de N-NH₄⁺ ou de N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻ e as doses de N-NH₄NO₃ obtidas no experimento de incubação de solo em laboratório (Figuras 6 a,b,c,d,e e f). Para todas as relações entre quantidades de N aplicadas e teores de Nd recuperados em função dos métodos químicos, cogitou-se também a utilização das equações advindas das correlações lineares, subtraindo-se o Nd determinado no tratamento sem N.

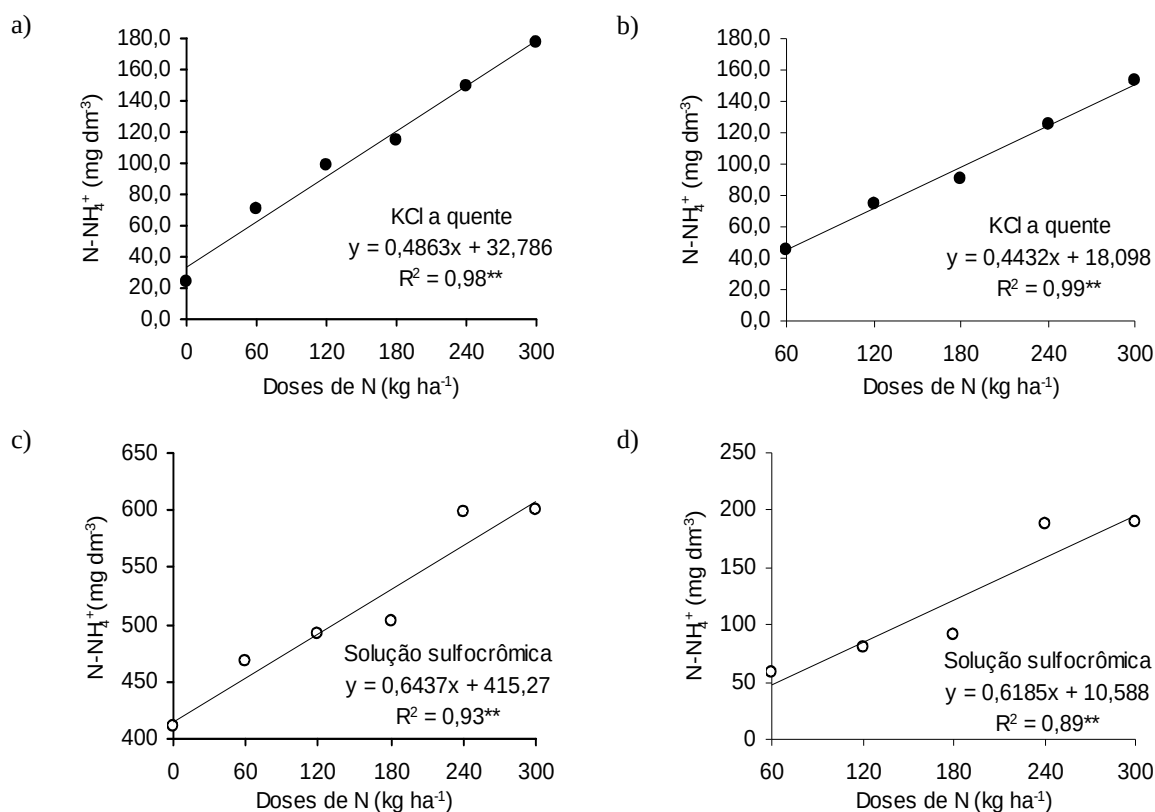


Figura 8. Teores de $N-NH_4^+$ determinados com os métodos que utilizam KCl a quente (a e b) ou solução sulfocrômica (c e d), em função de aplicação de doses de N, subtraindo-se (b e d) ou não (a e c) os teores de Nd do tratamento testemunha. **: significativo a 1%.

Com base nos níveis críticos de Nd determinados com os experimentos em casa de vegetação, nos teores de Nd nas amostras dos experimentos a campo em pré-semeadura, nos coeficientes angulares (b), obtidos no experimento de laboratório, e nas equações de regressão linear para a conversão das doses de N, foram calculadas doses de N para o experimento 2, em Arealva (Tabela 2). Da comparação entre as doses de N calculadas e as doses para máxima eficiência econômica para este mesmo experimento, observa-se que, para ambos os métodos de análise, grande parte das doses de N calculadas foram muito diferentes daquelas que seriam economicamente viáveis. Foram obtidos, inclusive, valores negativos de doses de N com algumas combinações de procedimentos para realizar o cálculo.

Tabela 2. Doses de N recomendadas para o experimento 2 (Arealva-SP) a partir dos métodos de análise para N disponível do solo.

Nível Crítico mg dm ⁻³	Dose de N recomendada ¹ a partir do método do KCl a quente (kg ha ⁻¹)											
	Coeficiente angular (b)											
	0,4113						0,6064					
	Equações ² de conversão das doses de N (mg dm ⁻³ para kg ha ⁻¹)											
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
33,0	-	-	107*	48	97*	26	-	-	89*	65	85*	38
35,0	-	1	99*	56	92*	31	-	21	77	76	77	46
mg dm ⁻³	Dose de N recomendada ¹ a partir do método da Dakota do Sul modificado (kg ha ⁻¹)											
	0,5507 (b)											
	Equações ² de conversão das doses de N (mg dm ⁻³ para kg ha ⁻¹)											
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
430	-	-	-	-	221	-	-	-	-	-	259	-
450	-	-	-	-	279	-	-	-	-	-	334	-
525	-	-	-	-	500	-	-	-	-	-	615	-

¹Doses de N com valores negativos foram omitidas da tabela. ²Equações de correlação linear entre doses de N aplicadas e N recuperado pelo método químico (1: experimento a campo; 2: experimento a campo, subtraindo-se o teor de N referente à dose 0; 3: N-NH₄⁺ recuperado em experimento de laboratório; 4: N-NH₄⁺ recuperado em experimento de laboratório, subtraindo-se o teor de N referente à dose 0; 5: N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻ recuperados em experimento de laboratório; 6: N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻ recuperados em experimento de laboratório, subtraindo-se o teor de N referente à dose 0. *Doses de N recomendadas dentro do intervalo de 25% ao redor das doses de máxima eficiência econômica calculadas para este experimento.

Para o método que utiliza solução de KCl a quente para determinação do Nd do solo, observou-se que há 6 possibilidades de combinações entre níveis críticos de Nd, coeficientes angulares e equações para a conversão dos resultados que possibilitam chegar a doses de N dentro do intervalo de $\pm 25\%$ da dose para máxima eficiência econômica. Por outro lado, para o método que utiliza solução sulfocrômica, não foi possível determinar DR dentro do intervalo de doses de N para máxima eficiência econômica. Considerando que, para o método do KCl a quente, os dois valores de nível crítico de Nd foram validados com a experimentação a campo, o valor extremo superior, de 35,0 mg dm⁻³ de N, é o mais indicado como valor de nível crítico para este método químico.

4.4. Conclusão

A calibração dos métodos de análise para Nd do solo permitiu a obtenção do nível crítico de 35,0 mg dm⁻³ para o método do KCl a quente, como limite das classes de resposta e não-resposta à adubação nitrogenada para a cultura do

milho. Não foi possível calibrar o método de determinação de Nd com solução sulfocrômica.

4.5. Referências

- AGRIANUAL 2006. São Paulo: FNP Consultoria e Agroinformativos, 2006. 504p.
- ALVAREZ V., V.H. Correlação e calibração de análise de solos. In: ALVAREZ V., V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Eds.) **Os solos nos domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentável**. Viçosa, SBCS/UFV/DPS, 1996. p.615-646.
- BARKER, D.W.; SAWYER, J.E.; AL-KAISI, M.M.; LUNDVALL, J.P. Assessment of the amino sugar-nitrogen test on Iowa: II. Field correlation and calibration. **Agronomy Journal**, v.98, p.1352-1358, 2006.
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas, Instituto Agrônomo, 1983. 48 p. (Boletim Técnico, 78).
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, SNDA/DNPV/CLAV, 1992. 365 p.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas, Instituto Agrônomo, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106)
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, SBCS, 2007. p.375-470.
- CANTARELLA, H.; MATTOS Jr., D.; RAIJ, B. van. Lime effect on soil N availability indexes as measured by plant uptake. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.989-1006, 1994.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. p.173-180.

CATE JUNIOR, R.B.; NELSON, L.A. **A rapid method for correlation of soil test analysis with plant response data**. Raleigh, International Soil Testing, 1965. 24p. (Technical Bulletin, 1)

CHAPMAN, S.C.; BARRETO, H.J. Using a chlorophyll meter to estimate specific leaf nitrogen of tropical maize during vegetative growth. **Agronomy Journal**, v.89, p.557-562, 1997.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1999. 412p.

GIANELLO, C.; BREMNER, J.M. A simple chemical method of assessing potentially available organic nitrogen in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.17, p.195-214, 1986.

GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O.; REICHMANN, E.; TEDESCO, M.J. Avaliação da disponibilidade de nitrogênio do solo por métodos químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.93-101, 2000.

HONG, S.D.; FOX, R.H.; PIEKIELEK, W.P. Field evaluation of several chemical indexes of soil nitrogen availability. **Plant and Soil**, v.123, p.83-88, 1990.

JALIL, A.; CAMPBELL, C.A.; SCHOENAU, J.; HENRY, J.L.; JAME, Y.W.; LAFOND, G.P. Assessment of two chemical extraction methods as indices of available nitrogen. **Soil Science Society of America Journal**, v.60, p.1954-1960, 1996.

KHAN, S.A.; MULVANEY, R.L.; HOEFT, R.G. A simple soil test for detecting sites that are nonresponsive to nitrogen fertilization. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1751-1760, 2001.

KIDDER, G. Methodology for calibrating soil tests. **Soil and Crop Science Society of Florida**, v.52, p.70-73, 1993.

LORY, J.A.; SCHARF, P.C. Yield goal versus delta yield for predicting fertilizer nitrogen need in corn. **Agronomy Journal**, v.95, p.994-999, 2003.

McTAGGART, J.P.; SMITH, K.A. Estimation of potentially mineralizable nitrogen in soil by KCl extraction. **Plant in Soil**, v.157, p.175-184, 1993.

MENECHIN, M.F.C. **Calibração de nitrogênio para o trigo, em solo do Distrito Federal**. 2006. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

NAZIRKAR, R.B.; SONAR, K. R. Calibration of soil test methods for available nitrogen in black soils (Inceptisols) for sorghum. **Journal Indian Society of Soil Science**, v.39, p.383-385, 1991.

OLIVEIRA, S.A. **Avaliação da mineralização e disponibilidade de nitrogênio para trigo (*Triticum aestivum* L.) em solos do Distrito Federal**. 1987. 128p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1987.

RAIJ, B. van. **Modelo quadrático para recomendação de adubação**. 1992. 100p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1992.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho para grãos e silagem. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Eds.) **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2 ed. Campinas, Instituto Agronômico; Fundação IAC, 1996. p.56-59. (Boletim técnico, 100).

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001, 284p.

SAHRAWAT, K.L. Simple modification of the Walkley-Black method for simultaneous determination of organic carbon and potentially mineralizable nitrogen in tropical rice soils. **Plant and Soil**, v.69, p.73-77, 1982.

WALLEY, F.; YATES, T.; GROENIGEN, J. W. van; KESSEL, C. van. Relationships between soil nitrogen availability indices, yield, and nitrogen accumulation of wheat. **Soil Science Society of America Journal**, v.66, p.1549-1561, 2002.