

CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS
EM RELAÇÃO AO pH DO SOLO

Toshiaki Kinjo
Cadeira nº 13
Solos e Agrotecnia

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de

MAGISTER SCIENTIAE

Piracicaba

1967

AGRADECIMENTO

Ao Professor Dr. Guido Ranzani, Catedrático da Cadeira nº 13, Solos e Agrotecnia, da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", orientador deste trabalho, pelo interesse e conselhos oferecidos.

Aos demais docentes da Cadeira nº 13, somos sinceramente gratos pelas críticas e sugestões apresentadas.

Desejamos, ainda, estender nossos agradecimentos às demais pessoas que, de diferentes maneiras, também contribuíram para a realização deste trabalho.

Finalmente, ao C.N.Pq., pela concessão da bolsa de pesquisa no início de nossa carreira científica e às instituições Fundação Rockefeller, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e Instituto Brasileiro do Café, pelo auxílio material.

CONTEÚDO

	Página
INTRODUÇÃO.....	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
Solos Estudados.....	10
Delineamento Experimental.....	14
Métodos Analíticos.....	14
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
Capacidade de Troca de Cátions.....	18
Acidez do Solo.....	32
CONCLUSÕES.....	41
RESUMO.....	42
SUMMARY.....	44
BIBLIOGRAFIA CITADA.....	46

INTRODUÇÃO

A capacidade de troca de cátions (C.T.C.) é um importante atributo manifestado pelo complexo coloidal do solo. Devido a este fenômeno, os cátions podem ser retidos ou permutados com a fase líquida e com as raízes das plantas, constituindo o mecanismo fundamental para o fornecimento de nutrientes aos vegetais.

O fato da fertilidade do solo se correlacionar com a C.T.C. é universalmente aceito, em face dos conhecimentos atuais. Todavia, esta propriedade não é constante, variando com o estado, natureza e conteúdo de material coloidal, assim como com a reação do solo. Consequentemente, a C.T.C. é convencionalmente determinada a pH 7, para a padronização dos dados.

Esta propriedade do solo pode ser atribuída a dois tipos de cargas: a) cargas permanentes, que não variam com o pH; b) cargas dependentes da reação que aumentam proporcionalmente com a elevação do pH.

Diversos pesquisadores têm, ultimamente, realizado trabalhos no sentido de estabelecer as relações existentes entre C.T.C. e pH do solo.

Estudos dessa natureza, para as condições do Estado de São Paulo em que predominam solos com baixos valores de capacidade de troca de cátions, assumem grande importância econômica, em virtude de fornecerem informações básicas que,

eventualmente, poderão conduzir à eleição das modalidades mais adequadas de manejo dos nossos solos cultivados.

Este trabalho tem como propósito principal o estudo das relações entre C.T.C. e pH para alguns solos do Município de Piracicaba, sendo os seus objetivos específicos:

a - estudar as variações da capacidade de troca de cátions em relação ao pH;

b - relacionar a capacidade de troca de cátions e a acidez do solo.

Com a obtenção destes resultados, não se pretende mais do que ter realizado uma contribuição objetiva para o conhecimento e para a utilização de alguns dos nossos solos cultivados.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o advento dos fertilizantes solúveis, em meados do século XIX, surgiu a preocupação de que os elementos dos adubos seriam perdidos por lixiviação. Nessa época, Thompson, citado por ROBINSON (23), mostrou que uma solução de sulfato de amônio entrando em reação com o solo libertava o cálcio adsorvido ficando o amônio retido no solo.

Segundo citação de ROBINSON (23), a cuidadosa e exaustiva pesquisa de Way, ainda em meados do século XIX, estabeleceu o princípio da troca de bases no solo, mostrando que há equivalência na permuta de bases quando uma solução de sal neutro reage com o solo. Verificou também que a fração argila era responsável pela troca de bases. Desde então, muitos pesquisadores vêm se dedicando ao estudo da propriedade de troca de bases, formulando várias teorias a respeito desse fenômeno.

Numerosas pesquisas, segundo WIKLANDER (27), mostram que a propriedade de troca de cátions do solo é devida quase que totalmente ao complexo coloidal, representado pela fração argila e pela matéria orgânica do solo. Há, porém, alguns casos especiais em que as frações limo e areia apresentam a propriedade de troca de cátions. Estudando solos oriundos de rochas basálticas na região norte da Irlanda, McALEESE e McCONAGHY (14), McALEESE e MITCHELL (15) e

McALEESE (16) constataram a existência da propriedade de troca de cátions nas frações limo e areia do solo. Todavia, as análises mineralógicas revelaram que as frações maiores que 0,002 mm eram compostas de argilas agregadas por cimentação com sesquióxido de ferro e de pseudo-agregados de partículas individuais vermiculíticas e montmoriloníticas.

Na década de 1930, vários pesquisadores observaram que a quantidade de bases retidas pelo solo era dependente do pH da solução empregada. Segundo citam PURI e UPPAL (20), a importância em especificar o pH na determinação da C.T.C. do solo foi reconhecida por Csiky, em 1932. Schofield, em 1933, deu ênfase a esta propriedade do solo, propondo um método de determinação a pH 7. Fazendo um exame crítico dos diferentes métodos propostos para essa determinação, PURI e UPPAL (20), em 1939, concluíram que os resultados obtidos por qualquer método dependem do pH da solução no final do processo de lixiviação.

DAVIS (6), em 1945, determinando a C.T.C. do solo com solução de acetato de bário, observou uma adsorção crescente de bário pelo solo à medida que elevava o pH com a incorporação de hidróxido de cálcio. HANNA e FIELDING (12), em 1948, fizeram comparação entre os métodos que empregavam o acetato de bário e o cloreto de bário com trietanolamina. Observaram que a C.T.C. do solo determinada com o $Ba(OAc)_2$ era maior do que a obtida com $BaCl_2$ -trietanolamina quando o pH do solo se encontrava acima de 8 em presença de $CaCO_3$; mas, para solos orgânicos e solos com argilas do tipo 1:1 livres de $CaCO_3$, os valores obtidos com

$Ba(OAc)_2$, foram menores do que com $BaCl_2$ -trietanolamina. Essa diferença foi explicada pela fraca capacidade de tamponamento do $Ba(OAc)_2$ a pH acima de 6.

HANNA e FIELDING (12) compararam também os métodos de $BaCl_2$ -trietanolamina e acetato de amônio empregando 3 solos diferentes, com 6 a 90 por cento de saturação em bases. Os valores de C.T.C. determinados com $BaCl_2$ -trietanolamina foram sempre maiores do que os obtidos com acetato de amônio. Segundo êsses autores, a variação mencionada pode ser parcialmente explicada por diferenças no conteúdo de hidrogênio determinado pelos dois métodos.

SCHOFIELD (25), em 1949, mostrou os efeitos do pH sobre as cargas elétricas nas partículas de argila, pesquisando em subsolo argiloso de Rothamsted, Inglaterra. As amostras continham pouca matéria orgânica e aproximadamente 60 por cento de argila de natureza ilítica. Concluiu que, entre pH 2,5 e 5, as cargas negativas eram constantes e, provavelmente devidas a substituições isomórficas. Constatou entretanto, um aumento considerável de cargas negativas a pH 7,5 fato êste que o levou a sugerir uma aquisição de cargas negativas pelas unidades Si-OH da argila, através da perda de prótons em pH alto. Abaixo de pH 6 o próton da unidade Si-OH permanece associado. Embora a pesquisa tenha sido conduzida com a intenção de esclarecer o fenômeno da acidez do solo, que até então não estava bem elucidado, os resultados obtidos sugeriram a existência de dois componentes da C.T.C., isto é, uma parte permanente e uma parte dependente do pH.

Em 1950, RUSSELL e RUSSELL (24), numa revisão dos trabalhos de Schofield e outros pesquisadores concluíram que o tipo e origem das cargas negativas do complexo coloidal do solo podiam ser:

a - cargas permanentes resultantes de substituições isomórficas na rêde cristalina dos minerais de argila;

b - cargas adicionais devidas à dissociação do hidrogênio dos grupos hidroxílicos situados nos bordos quebrados dos minerais de argila: $\text{Si-OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Neste caso, o número de cargas negativas aumenta à medida que se intensifica a alcalinidade;

c - cargas adicionais devidas à dissociação do hidrogênio dos grupos carboxílicos da matéria orgânica, que ocorrem a pH abaixo de 6;

d - cargas adicionais devidas à dissociação do hidrogênio dos grupos fenólicos da matéria orgânica, que ocorrem a pH acima de 6, tornando-se tanto mais importantes quanto maior é o pH do meio.

COLEMAN et al. (4), em 1959, propuseram uma divisão da C.T.C. em "componente de pH baixo" e "componente de pH alto", a fim de permitir uma apreciação mais adequada desta em relação às outras propriedades do solo. Definiram a "componente de pH baixo" como a carga permanente da C.T.C. que corresponde à soma de cátions metálicos, inclusive o alumínio, extraídos por uma solução de sal neutro. A "componente de pH alto" corresponde à carga dependente do pH, sendo considerada como a acidez de troca determinada com a solução de BaCl_2 -trietanolamina depois da extração com so

lução de sal neutro. Estes autores analisaram os solos de Piedmont na Carolina do Norte, a fim de obter dados acêrca da contribuição das cargas permanentes e dependentes do pH. Trabalharam com solos apresentando predominância de caulinita com um pouco de vermiculita como mineral acessório e chegaram as seguintes conclusões:

a - os solos desfrutando posições altas e bem desenvolvidos possuem poucas cargas permanentes e bastante cargas dependentes do pH;

b - as relações entre carga permanente e carga dependente do pH foram menores para solos Latosólicos do que para os Podzólico Vermelho-Amarelos.

Um método de determinação direta da C.T.C. entre pH 3 e 8 foi proposto por PRATT (19) em 1961. Esse autor empregou uma solução tamponada constituída de BaCl₂, p-nitrofenol e trietanolamina, ajustada com HCl ao pH desejado. Analisando 15 amostras superficiais de solos, o mesmo autor observou, para algumas delas, um aumento contínuo da C.T.C. à medida que elevava o pH, enquanto para outras, o resultado foi constante entre pH 3 e 4,5 aumentando a partir de pH 4,5 até 8. Uma correlação altamente significativa foi obtida entre a acidez dependente do pH e a C.T.C. dependente do pH, mostrando que esta última pode ser obtida indiretamente pela determinação de hidrogênio, empregando solução de BaCl₂-trietanolamina depois duma extração com KCl 1N.

HELLING et al (13), em 1964, estudaram a influência do pH de soluções tamponadas sôbre a C.T.C. do solo subs-

tituindo porém a trietanolamina empregada por PRATT (19) pelo ácido monocloroacético. A curva obtida relacionando os índices de pH, compreendidos entre 2,5 e 8,0, com as médias de C.T.C. das 60 amostras dos horizontes A_p foi semelhante àquela apresentada por PRATT (19).

Segundo COLEMAN e MEHLEICH (3), os valores de C.T.C. e as condições de ocorrência para alguns componentes do complexo coloidal do solo são:

a - C.T.C. permanente:

Mineral de montmorilonita...80 a 120 e.mg/100g

Mineral de caulim..... 1 a 8 e.mg/100g

As cargas negativas persistem sob todas as condições.

b - C.T.C. dependente do pH:

Mineral de montmorilonita..... ± 20 e.mg/100g

Mineral de caulim..... muito menos

As cargas negativas acima de pH 6 aumentam progressivamente até pH 10.

Materia orgânica (R-COOH)..... 200 e.mg a pH 7

As cargas negativas acima de pH 4 aumentam progressivamente até pH 7.

Como parte dos estudos das propriedades químicas do solo em relação à calagem, PRATT et al. (*), em 1965, determinaram as C.T.C. permanente e dependente do pH. A acidez de troca extraída com KCl 1N a zero por cento de saturação

(*) Terminal Report por P.F. Pratt, IRI Research Inst. Campinas, Estado de São Paulo. Não publicado, 1965.

em bases foi considerada como a C.T.C. permanente. A C.T.C. dependente do pH foi estimada pela diferença entre a C.T.C. determinada ao pH 7 após incubação da amostra de solo com CaCO_3 e a C.T.C. permanente. Os solos latosólicos, com pH abaixo de 4,5 mostraram 2 e.mg/100g de solo ou menos de C.T.C. permanente, enquanto nos solos podzólicos, a C.T.C. permanente foi relativamente alta, atingindo até 8,3 e.mg/100g de terra. As relações entre C.T.C. dependente do pH e C.T.C. permanente para Latosol Vermelho, Latosol Vermelho-Amarelo e Podzólico Vermelho-Amarelo foram, em média, 4, 2,7 e 1,6 respectivamente. Estes fatos mostram uma contribuição significativa da C.T.C. dependente do pH para esses latosóis do Estado de São Paulo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Solos Estudados

Para o presente estudo, foram escolhidas 9 séries de solos descritas por RANZANI et al (22) na Carta de Solos do Município de Piracicaba, Estado de São Paulo, representando solos geneticamente diferentes: hidromórfico, rego - sol, podzólico e latosol. Os nomes das séries e as correspondentes unidades de mapeamento segundo a COMISSÃO DE SOLOS (5) encontram-se na Tabela I.

Foram coletadas 12 amostras, uma de cada série, exceto para as Séries Tijuco Preto, Guamium e Luiz de Queiroz para as quais, foram coletadas duas amostras. As amostras das Séries Monte Olimpo e Sertãozinho pertencem ao horizonte C; as demais foram tomadas no horizonte B.

A composição granulométrica e classes texturais das amostras são apresentadas na Tabela II. A análise mecânica e a designação das classes texturais foram feitas segundo o método recomendado por FREIRE (8) e RANZANI (21).

Algumas características químicas das amostras estão na Tabela III. Empregou-se a proporção de 1:1 entre sólido e líquido na obtenção do pH em água e em solução de KCl 1N. As bases trocáveis foram extraídas com NH_4OAc 1N. O potássio trocável foi determinado pelo fotômetro de chama e o cálcio e o magnésio trocáveis, determinados pelo método do EDTA segundo BARROWS e SIMPSON (1). O hidrônio e o

TABELA I

IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS PELA CLASSIFICAÇÃO
AO NÍVEL DE SÉRIES SEGUNDO RANZANI ET AL. (22)
E UNIDADES DE MAPEAMENTO UTILIZADAS PELA
COMISSÃO DE SOLOS (5).

Amostra nº	Séries de solos	Unidades de mapeamento da Comissão de Solos
1	Monte Olimpo	Solos Hidromórficos
2	Três Municípios	Solos Hidromórficos
3	Sertãozinho	Regosol "intergrade" para Latosol Vermelho-Amarelo
4	Tijuco Preto	Podzólico Vermelho-Amarelo variação Laras
5	Tijuco Preto	Podzólico Vermelho-Amarelo variação Laras
6	Pompéia	Podzólico Vermelho-Amarelo variação Laras
7	Godinhos	Podzólico Vermelho-Amarelo variação Piracicaba
8	Guamium	Latosol Vermelho-Escuro Orto
9	Guamium	Latosol Vermelho-Escuro Orto
10	Luiz de Queiroz	Latosol Vermelho-Escuro Orto
11	Luiz de Queiroz	Latosol Vermelho-Escuro Orto
12	Iracema	Latosol Roxo

TABELA II
 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICAS E CLASSES TEXTURAIS
 DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

Amostra nº	Areia Grossa 2-0,2 mm %	Areia Fina 0,2-0,05 mm %	Limo 0,05- 0,002 mm %	Argila <0,002mm %	Classe Textural
1	13,9	35,9	13,7	36,5	Argila arenosa
2	2,7	8,7	27,1	61,5	Argila
3	18,3	50,4	6,4	24,9	Barro-argi- lo arenoso
4	1,7	31,3	46,6	20,4	Barro
5	3,1	37,2	28,8	30,9	Barro argiloso
6	6,3	33,8	21,8	38,1	Barro argiloso
7	4,9	10,8	13,5	70,8	Argila
8	2,4	12,7	13,3	71,6	Argila
9	2,8	10,4	12,5	74,3	Argila
10	4,0	10,3	13,0	72,7	Argila
11	5,6	20,0	19,1	55,3	Argila
12	2,6	17,9	17,5	62,0	Argila

TABELA III
 ALGUMAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS
 DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

Amostra nº	pH		Bases trocáveis e.mg/100g TFSE		Acidez em KCl 1N e.mg/100g TFSE	
	H ₂ O	KCl	Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺	K ⁺	H ⁺	Al ⁺³
1	4,2	3,4	0,56	0,04	0,20	2,53
2	4,9	3,3	1,10	0,23	0,86	2,62
3	4,4	3,6	0,14	0,02	0,16	1,26
4	4,6	3,6	0,45	0,05	0,16	2,27
5	4,8	3,5	0,58	0,10	0,16	7,16
6	4,6	3,6	1,73	0,06	0,18	1,67
7	4,7	3,9	0,98	0,12	0,20	4,32
8	4,6	3,9	0,43	0,04	0,20	1,17
9	4,6	3,9	0,50	0,06	0,23	2,09
10	5,8	5,2	3,91	0,03	0,13	0,04
11	5,6	4,9	2,79	0,06	0,13	0,07
12	4,8	4,2	0,80	0,02	0,20	1,13

alumínio trocáveis foram determinados pelo método proposto por YUAN (28) com uma ligeira modificação na marcha analítica: trabalhou-se com 10 g de terra fina sêca ao ar extraídos com 100 ml de KCl 1N e, em alíquota de 50 ml, foi feita a dosagem de H^+ trocável enquanto em outra de 25 ml foram determinados H^+ e Al^{+3} trocáveis. A titulação foi feita com NaOH 0,02N, empregando o aparelho FISHER TITRIMETER.

Delineamento Experimental

A relação entre capacidade de troca de cátions e pH do solo foi estudada por meio de experimento inteiramente casualizado para cada uma das 12 amostras. Os tratamentos foram 5 níveis de pH, com duas repetições para cada tratamento.

Métodos Analíticos

Neste trabalho foram feitas determinações diretas da C.T.C. com soluções tamponadas a 5 níveis de pH. A preparação das soluções foi baseada nas indicações de PRATT (19) com as modificações de HELLING et al. (13). O bário foi substituído pelo cálcio pelas mesmas razões indicadas por GLÓRIA et al. (9), isto é, facilidade analítica e pelo facto dêsse elemento ser uma das principais bases trocáveis no solo.

Foram preparadas soluções tamponadas de pH 4, 5, 6, 7 e 8 para a saturação do complexo coloidal do solo com o

íon cálcio, mantendo sua concentração a 0,5N em tôdas as soluções. As soluções com pH 8 e 7 continham CaCl_2 0,4N, $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,1N e trietanolamina 0,056N, sendo ajustadas ao pH desejado com HCl diluído; as soluções com pH 6, 5 e 4 continham CaCl_2 0,4N, $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,1N, ajustando-se ao pH desejado com ácido acético glacial.

As determinações das C.T.C. foram feitas seguindo-se praticamente a mesma técnica proposta por GLÓRIA et al (9). Colocaram-se dois gramas de terra fina sêca ao ar (TFSA) no tubo percolador de 15 mm de diâmetro e 200 mm de altura, provido de placa perfurada. Adicionaram-se 10 ml de solução tamponada de cada vez até passarem 50 ml. O excesso de cálcio foi lavado com 50 ml de álcool redestilado na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e diluído a aproximadamente 80%. O cálcio que saturou o complexo coloidal do solo foi extraído com a solução de NH_4OAc 1N e determinado com EDTA seguindo o método proposto por BARROWS e SIMPSON (1).

Determinou-se a acidez do solo com soluções tamponadas aos pH 8, 7, 6, 5 e 4, cujas composições foram as seguintes: as soluções com pH 8 e 7 continham CaCl_2 0,5N e trietanolamina 0,056N, ajustando-se o pH desejado com HCl diluído; as soluções de pH 6 e 5 continham CaCl_2 0,4N e $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,1N, ajustando-se o pH desejado com ácido acético glacial; a solução de pH 4 foi obtida com CaCl_2 0,5N e ftalato ácido de potássio 0,05M.

Efetuarão-se as extrações empregando 2 g de TFSA e 50 ml da solução extratora tamponada, em frasco Erlenmeyer

de 250 ml. Depois de manter durante 30 minutos em agitador horizontal, tomaram-se alíquotas de 25 ml do filtrado para as determinações. O pH foi medido antes das titulações. Os filtrados de pH 8 e 7 foram titulados com HCl 0,05N contra uma mistura dos indicadores bromocresol verde e vermelho de metila conforme método empregado por GREWE-LING e PEECH (10). Os filtrados de pH 6, 5 e 4 foram titulados com NaOH 0,05N contra fenolftaleína.

O teor de matéria orgânica do solo foi determinado pelo método de Walkley modificado ligeiramente por GREWE-LING e PEECH (10). Colocou-se 1 g de TFSA triturada num frasco Erlenmeyer de 250 ml. Adicionaram-se 5 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1N e em seguida, 10 ml de H_2SO_4 (D = 1,84), agitando-se por 1 minuto. Depois de um repouso de 30 minutos, transferiu-se para frascos Erlenmeyer de 500 ml, ajustando-se o volume para aproximadamente 200 ml. Adicionaram-se 5 ml de H_3PO_4 (D = 1,7) e 1 ml de difenilamina a 0,2%. O excesso de $K_2Cr_2O_7$ foi titulado com solução de $FeSO_4$ 0,5N. Considerou-se que cada e.mg de $K_2Cr_2O_7$ gasto correspondia a 6,9 mg de matéria orgânica do solo. Provas em branco foram feitas simultaneamente.

A extração dos óxidos de ferro e alumínio livres foi feita segundo o método proposto por DEB (7). A solução extratora foi uma mistura de oxalato de amônio 0,2M e ácido oxálico 0,2M na proporção de 4:1, com pH 3,8. Colocaram-se 0,5 g de TFSA triturada num tubo de centrífuga de 100 ml, adicionando-se 30 ml de solução extratora. Deixou-se o tubo exposto ao sol, agitando-se de vez em quando.

A suspensão foi centrifugada quando a solução extratora tomou uma coloração amarelo-palha, decantando-se, a seguir, para um copo de 600 ml. Adicionaram-se novamente a solução extratora e o processo foi repetido até que o líquido sobrenadante se tornasse incolor. Os três dias de tratamento ao sol conduzido durante o mês de fevereiro, foram suficientes. Depois da destruição do oxalato com ácido nítrico e perclórico, os extratos foram transferidos para balões volumétricos de 250 ml, completando-se o volume.

A determinação do ferro e do alumínio foi feita em alíquotas de 50 ml, segundo a marcha analítica proposta por PAIVA NETTO et al (18). O ferro foi titulado, depois da redução com SnCl_2 5%, com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N em presença de difenilamina. O alumínio foi separado com NaOH 20% e determinado volumetricamente.

Tôdas as determinações foram feitas em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capacidade de Troca de Cátions

Os resultados médios da C.T.C. determinados diretamente com soluções tamponadas a 5 níveis de pH acham-se apresentados na Tabela IV. As amostras nº 1, 4 e 5 revelaram C.T.C. praticamente constantes entre pH 4 e 7, enquanto que entre 7 e 8 se observa um aumento considerável. Para as demais amostras, a C.T.C. aumentou muito pouco entre pH 4 e 5, mas de pH 5 a 8 aumentou proporcionalmente com a elevação do pH.

Os aumentos da C.T.C. de pH 4 a 8 foram de 59 a 114% para as amostras nº 1 e 2 (solos hidromórficos), de 31 a 106% para as amostras nº 4, 5, 6 e 7 (solos podzólicos) e de 111 a 198% para as amostras nº 8, 9, 10, 11 e 12 (solos latosólicos). As relações entre pH das soluções tamponadas e as C.T.C. das 12 amostras estão apresentadas gráficamente nas Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

Os resultados mostram que o aumento da C.T.C. entre pH 4 e 5, quando presente, é muito pequeno para as amostras estudadas. A análise estatística dos resultados indicou que para todas as amostras, os valores de C.T.C. a pH 4 e 5 não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de probabilidade. Os valores de C.T.C. a pH 6, 7 e 8 diferem significativamente, ao nível de 1%, dos determinados a pH 5, exceto as amostras nº 1, 4 e 5. Deve-se ainda, assi

TABELA IV

CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS DO SOLO EM RELAÇÃO
AOS ÍNDICES pH DE SOLUÇÕES TAMPONADAS

Amostra nº	C.T.C. e.mg/100g TFSE				
	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,0	pH 8,0
1	4,31	4,44	4,97	4,97	6,87
2	7,07	6,94	8,63	9,94	15,10
3	2,49	2,65	3,30	4,27	5,95
4	3,54	3,68	4,10	4,30	5,99
5	9,54	9,41	9,95	9,46	12,51
6	4,87	4,84	5,70	6,37	9,07
7	9,50	9,97	11,69	13,13	19,57
8	4,62	4,83	5,87	7,30	11,14
9	6,89	7,12	9,24	11,69	17,24
10	6,78	7,22	8,43	9,93	14,33
11	5,15	5,12	6,63	7,47	10,93
12	5,82	6,08	7,95	11,76	17,32

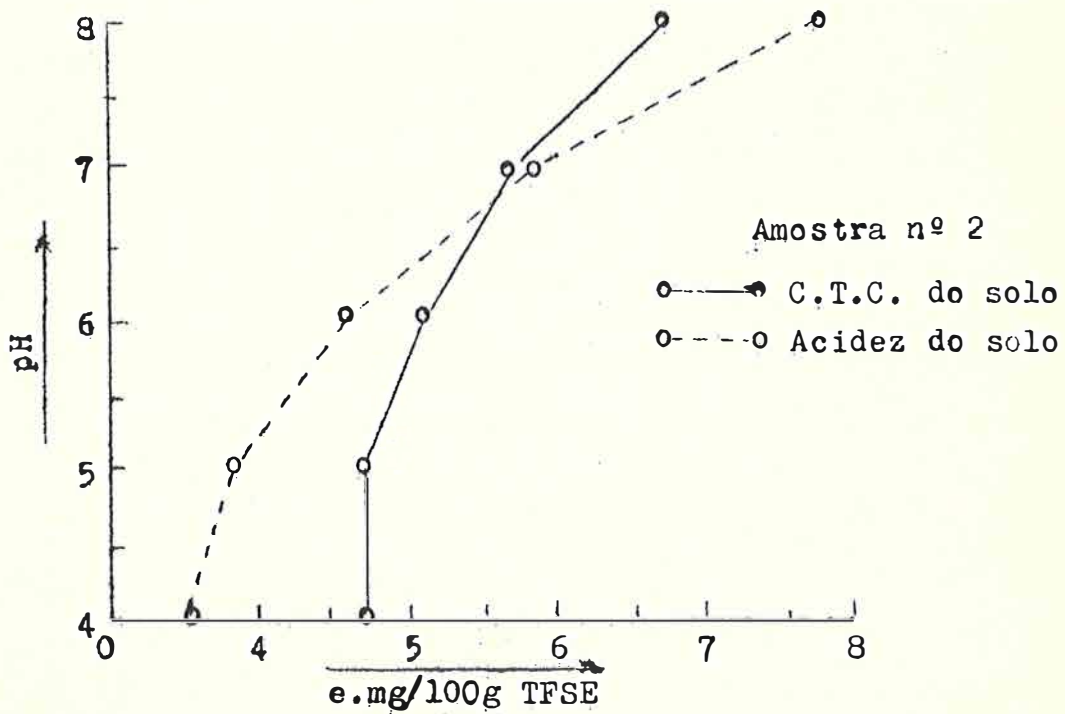
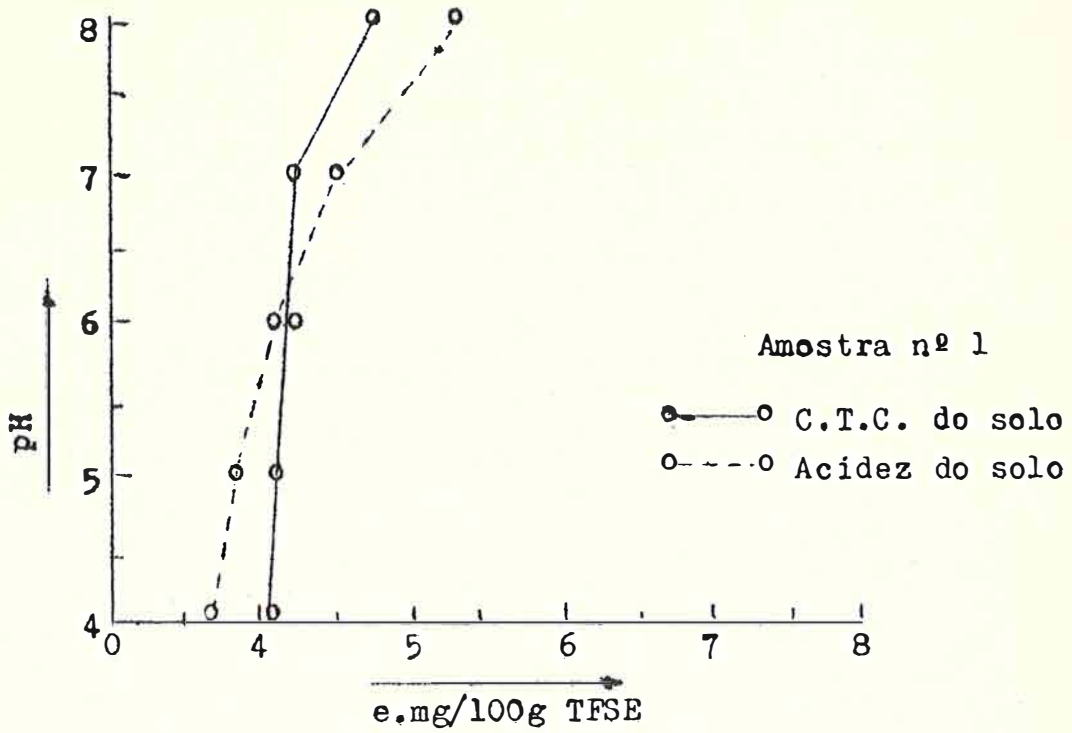


Figura 1 - Capacidade de troca de cátions do solo e acidez do solo em relação aos índices pH de soluções tamponadas para amostras nº 1 e 2.

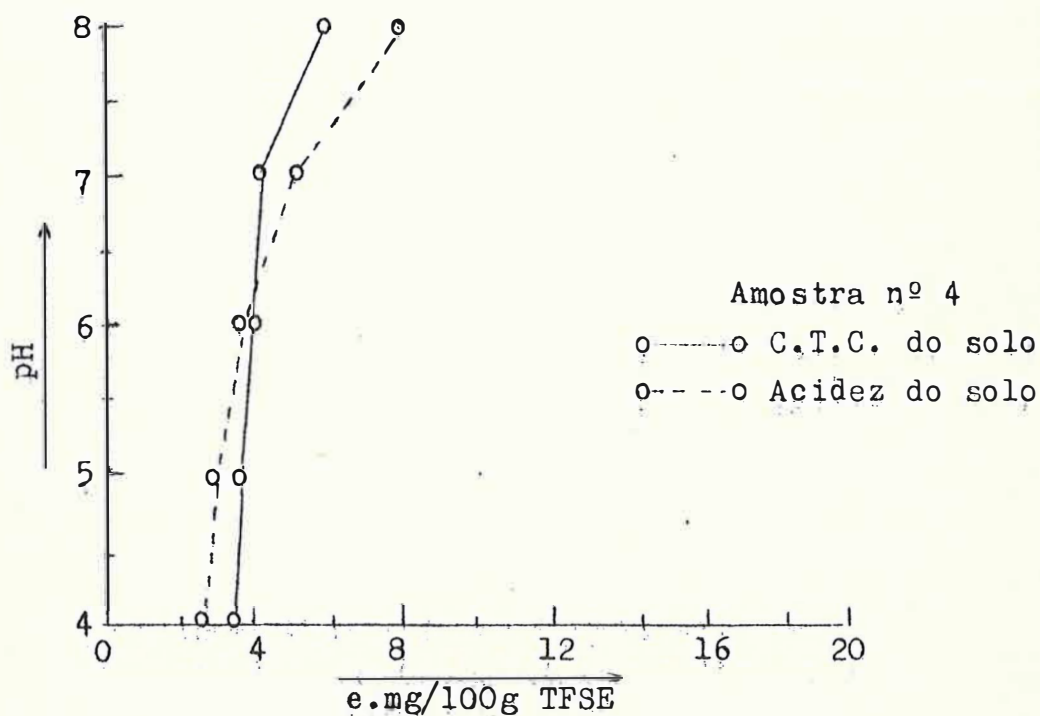
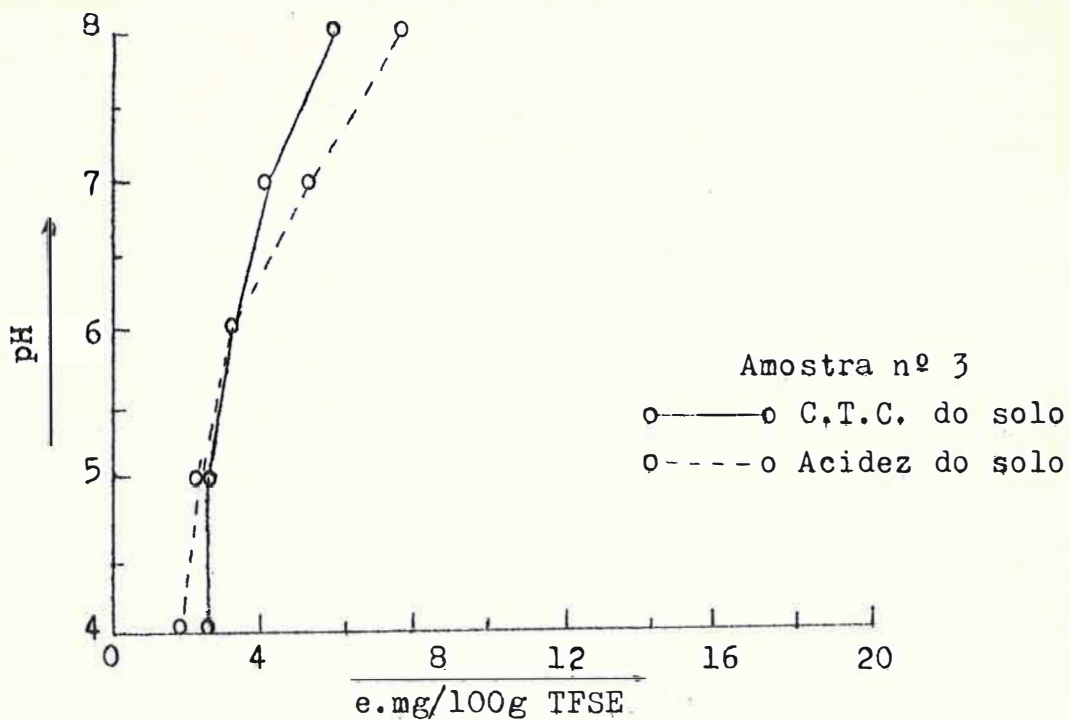


Figura 2 - Capacidade de troca de cátions do solo e acidez do solo em relação aos índices pH de soluções tamponadas para as amostras nº 3 e 4.

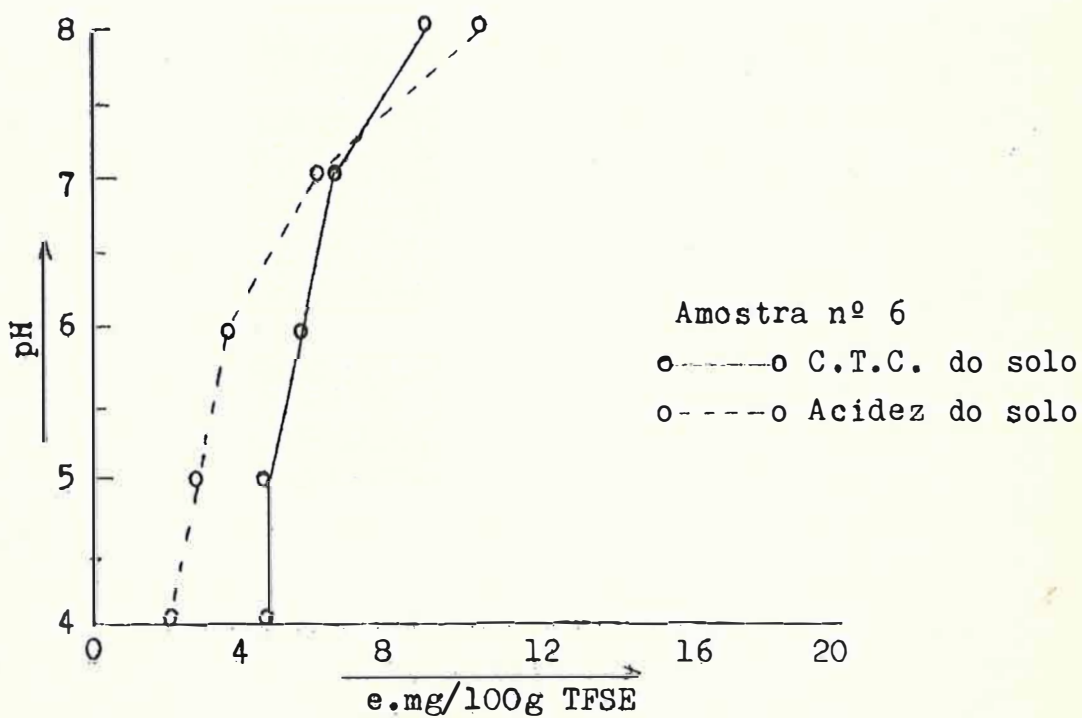
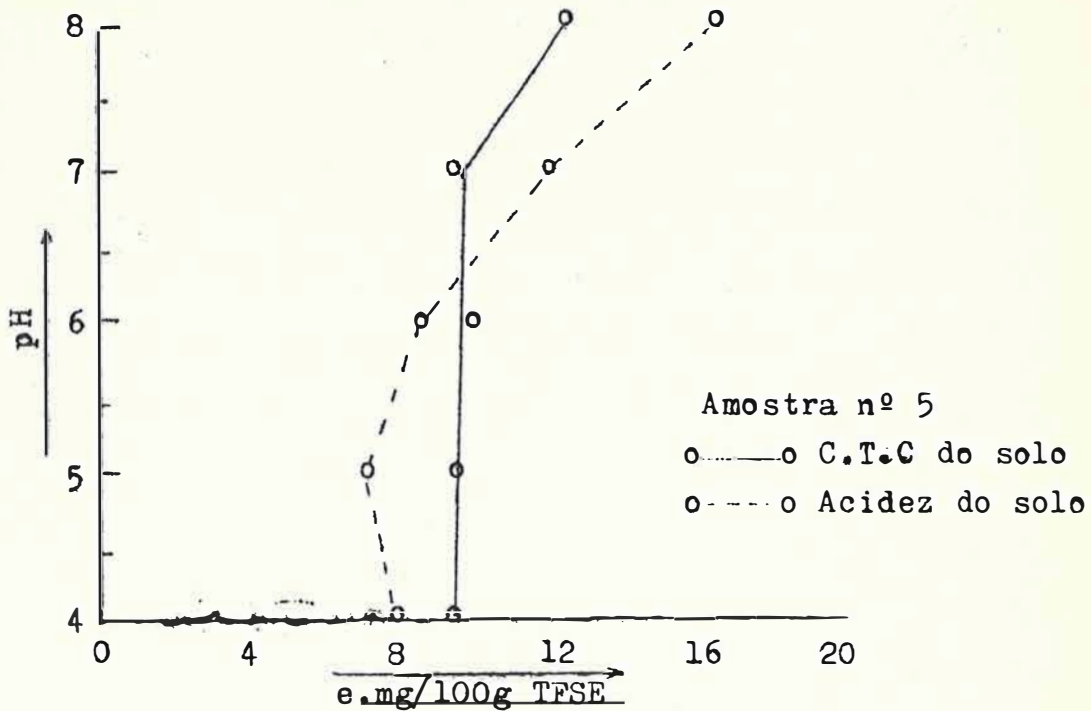


Figura 3 - Capacidade de troca de cátions do solo e acidez do solo em relação aos índices pH de soluções tamponadas para as amostras nº 5 e 6.

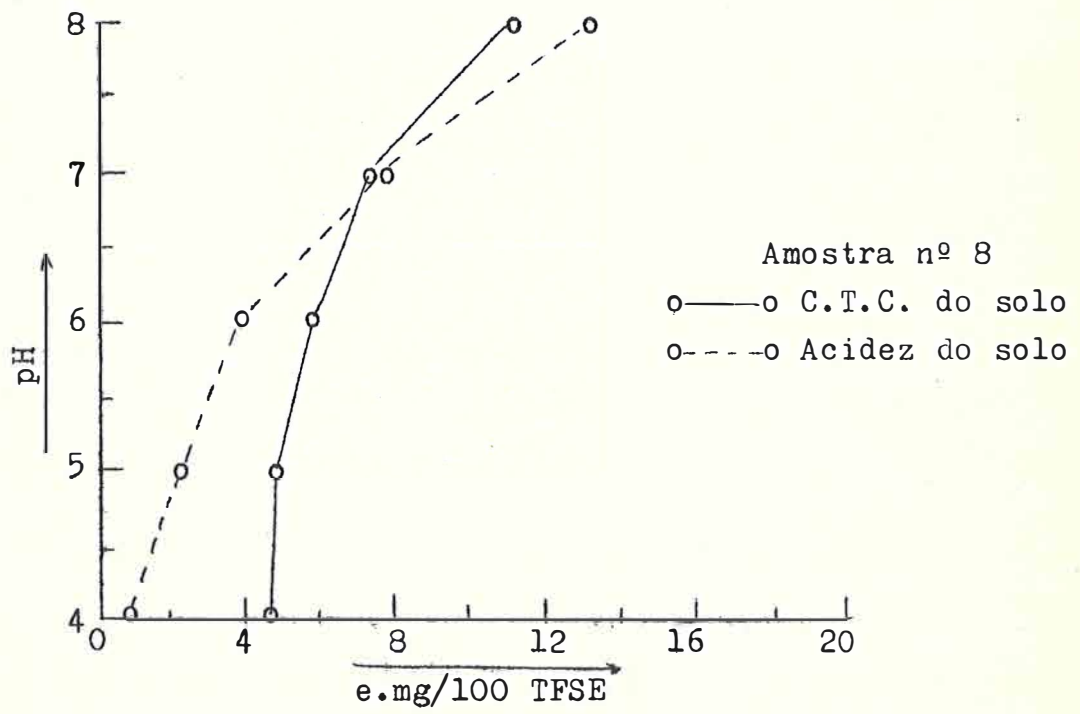
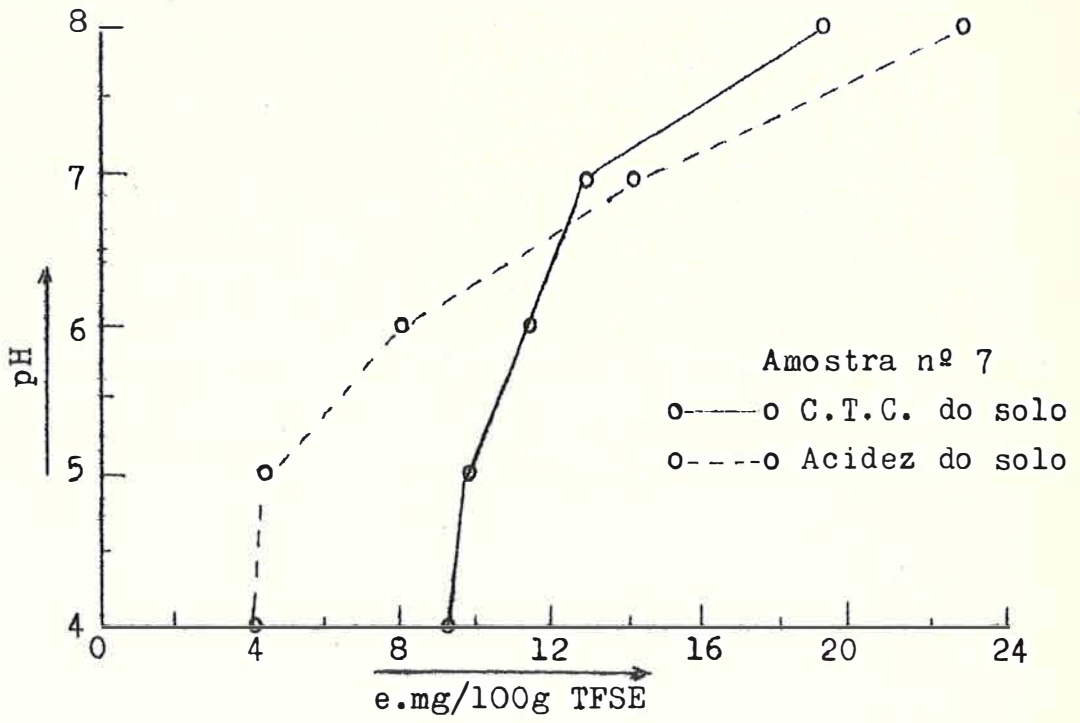


Figura 4 - Capacidade de troca de cátions do solo e acidez do solo em relação aos índices pH desoluções tamponadas para as amostras 7 e 8.

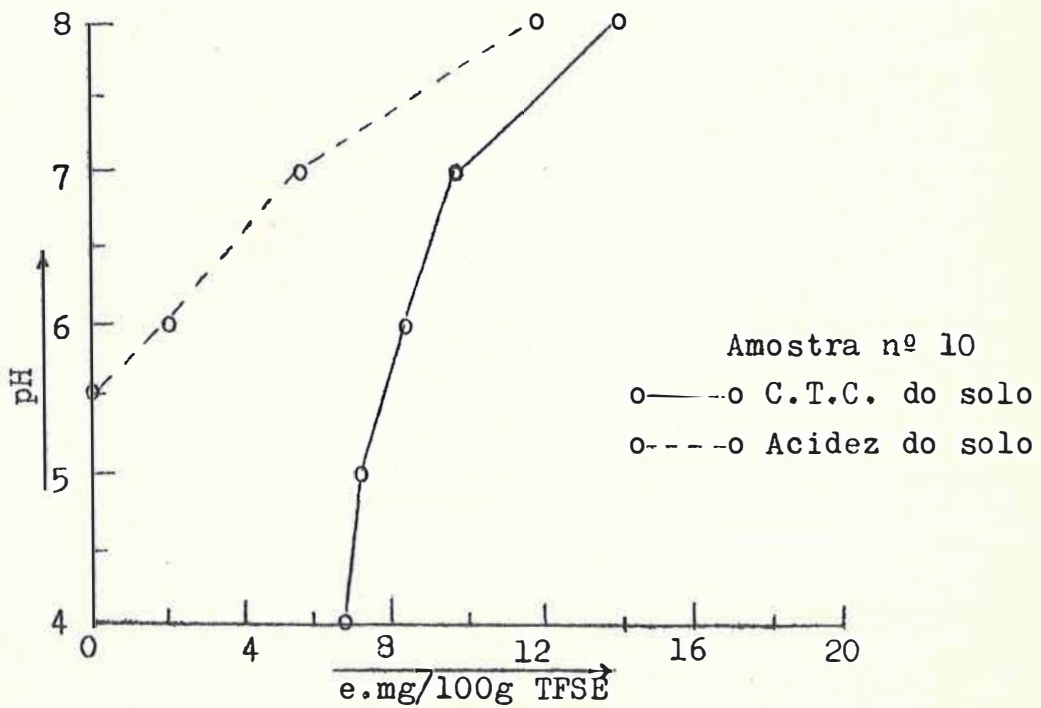
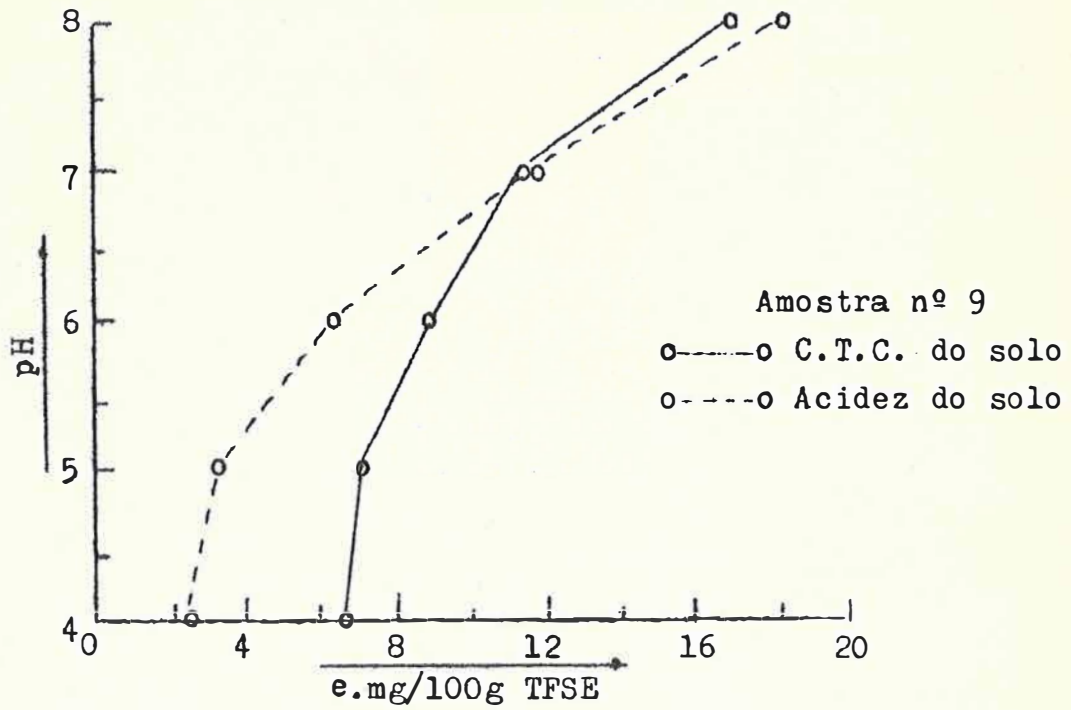


Figura 5 - Capacidade de troca de cátions do solo e acidez do solo em relação aos índices pH de soluções tamponadas para as amostras nº 9 e 10.

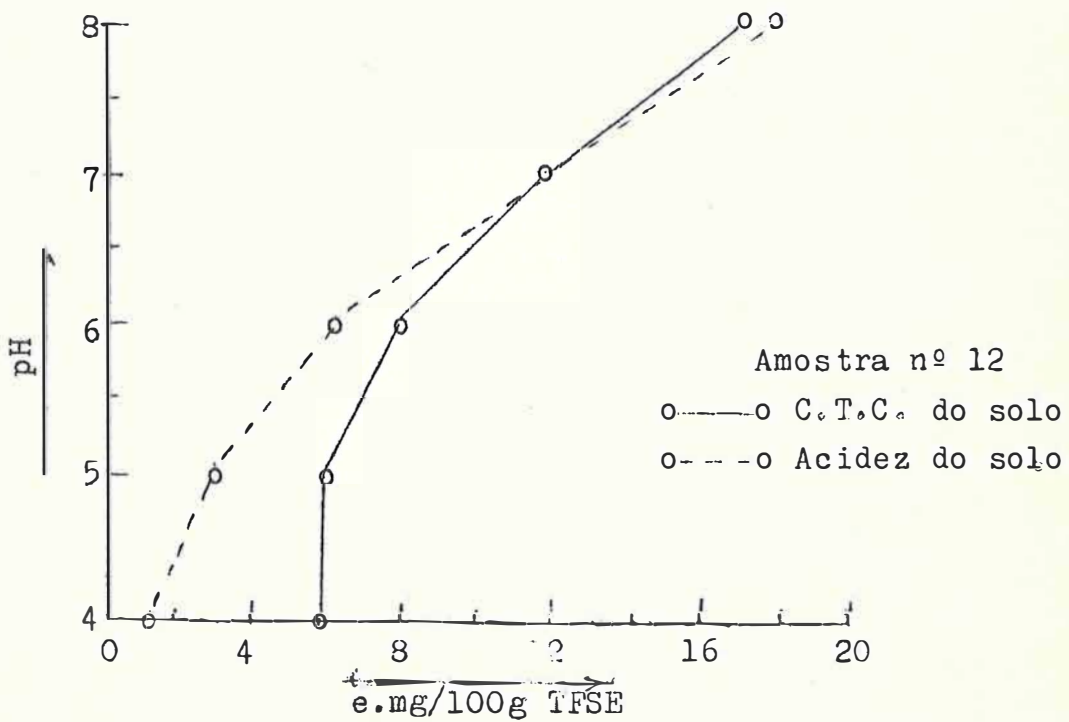
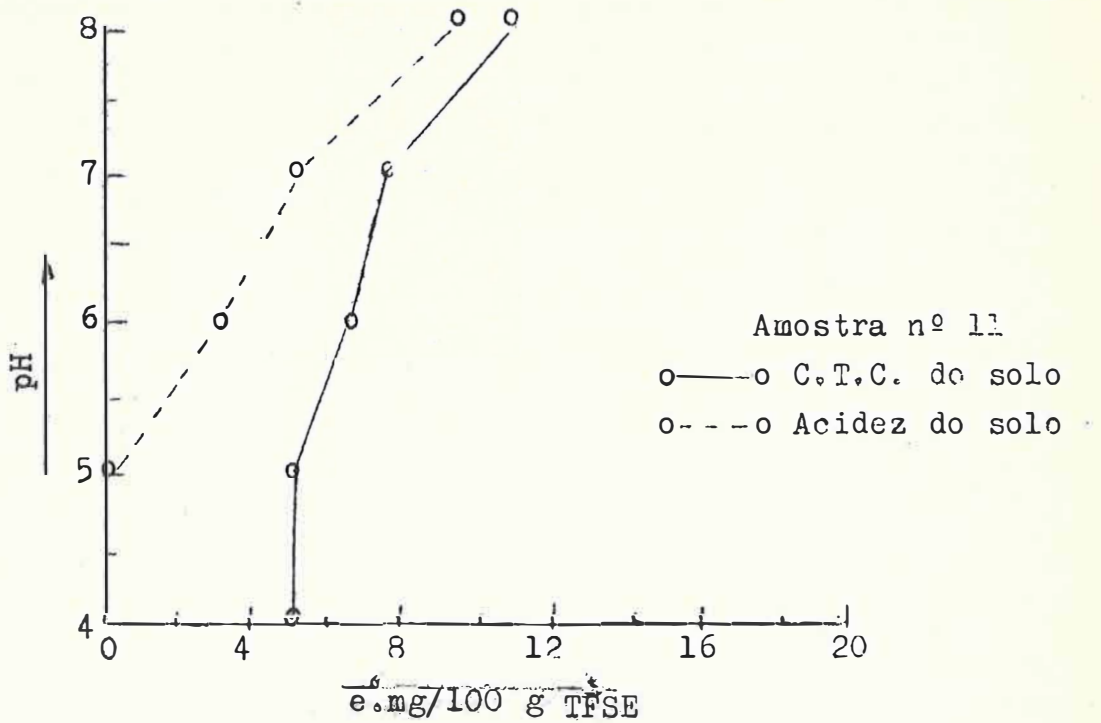


Figura 6 - Capacidade de troca de cátions do solo e acidez do solo em relação aos índices $pH_{3.5}$ soluções tamponadas para as amostras nº 11 e 12.

nalar que aquêles valores diferem significativamente entre si ao nível de 1%.

Com base nesse fato, é bastante provável que os valores obtidos a pH 4 sejam totalmente representados por C.T.C. permanente. Nestas condições, o aumento verificado entre pH 4 e 8 seria considerado como representando a capacidade de troca dependente do pH. A C.T.C. permanente a pH 4 concorda com as sugestões de SCHOFIELD (25), segundo o qual a faixa em que se manifesta apenas a carga permanente, em ausência de matéria orgânica, é entre pH 2,5 e 5; concorda ainda com PRATT (19) que mostrou a constância da capacidade de troca permanente entre pH 3 e 4,5.

Com base no exposto acima, verifica-se que a C.T.C. permanente do solo variou de 4,31 a 7,07 e.mg por 100 g nas amostras de solos hidromórficos, de 3,54 a 9,54 e.mg por 100 g naquelas de solos podzólicos e de 4,62 a 6,89 e.mg por 100 g nas amostras de solos latosólicos.

Os valores da C.T.C. permanente obtidos para solos podzólicos e latosólicos estão dentro da amplitude observada por COLEMAN et al. (4), isto é, entre 2,73 e 13,40 e.mg por 100 g de terra para o grupo "Red-Yellow Podzolic" e entre 4,66 e 9,75 e.mg por 100 g de terra para o grupo "Reddish Brown Laterite".

Os resultados comparados com aqueles obtidos por PRATT (*) em solos do Estado de São Paulo assemelham-se

(*) Terminal Report por P.F. Pratt, IRI Research Inst., Campinas, Estado de São Paulo. Não publicado, 1965.

no que diz respeito a solos podzolizados, contudo, diferem nos valores atribuídos à C.T.C. permanente dos solos latossólicos. Assim, para estes últimos, obtivemos resultados 2 a 3 vezes maiores, fato este provavelmente devido à presença de elevados teores de óxidos de ferro e de alumínio livres.

Os resultados de C.T.C. dependente do pH referidos a pH 8 foram: de 2,56 a 8,03 e.mg por 100 g de terra para as amostras de hidromórficos; de 2,45 a 10,07 e.mg por 100 g de terra para aquelas de podzólicos; de 5,78 a 11,50 e.mg por 100 g de terra para as amostras de solos latossólicos. Para as amostras nº 2, 3, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 essa C.T.C. dependente do pH representou até o dobro da C.T.C. permanente. Para as amostras nº 1, 4, 5 e 6 a C.T.C. dependente do pH foi inferior a C.T.C. permanente.

Correlacionando o teor de matéria orgânica (Tabela V) com os valores de C.T.C. dependente do pH entre pH 4 e 7, obteve-se o coeficiente de correlação $r = 0,95$ para as 12 amostras estudadas. Essa correlação, representada na Figura 7, é altamente significativa e indica que a C.T.C. dependente do pH entre pH 4 e 7 pode ser atribuída quase que exclusivamente à dissociação do hidrogênio da matéria orgânica do solo

Tentou-se, também, estabelecer correlação entre a C.T.C. dependente do pH na faixa de 7 e 8 e o teor de minerais de argila. Este último foi estimado deduzindo-se os óxidos de ferro e alumínio livres (Tabela V) da quantidade de argila determinada pela análise mecânica.

TABELA V

TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA E DE ÓXIDOS DE FERRO
E ALUMÍNIO LIVRES, C.T.C. DE MINERAIS DE
ARGILA E DE MATÉRIA ORGÂNICA A pH 7,0

Amostra nº	Matéria orgânica %	Fe ₂ O ₃ livre %	Al ₂ O ₃ livre %	C.T.C. a pH 7, e.mg/100g de	
				Minerais de argila	Matéria orgânica
1	0,35	0,42	0,86	12,25	188,57
2	2,10	5,49	1,81	13,04	136,67
3	0,77	2,01	1,10	11,43	231,17
4	0,34	2,13	0,59	20,01	223,53
5	0,46	1,78	0,77	33,63	-
6	0,63	5,88	2,49	16,38	238,10
7	1,52	9,31	3,80	16,46	238,82
8	1,29	10,10	2,81	7,87	207,75
9	2,90	10,21	3,49	11,38	165,52
10	1,74	12,32	4,13	12,06	181,03
11	1,21	15,62	2,90	14,01	191,72
12	2,96	17,35	3,56	14,15	201,01

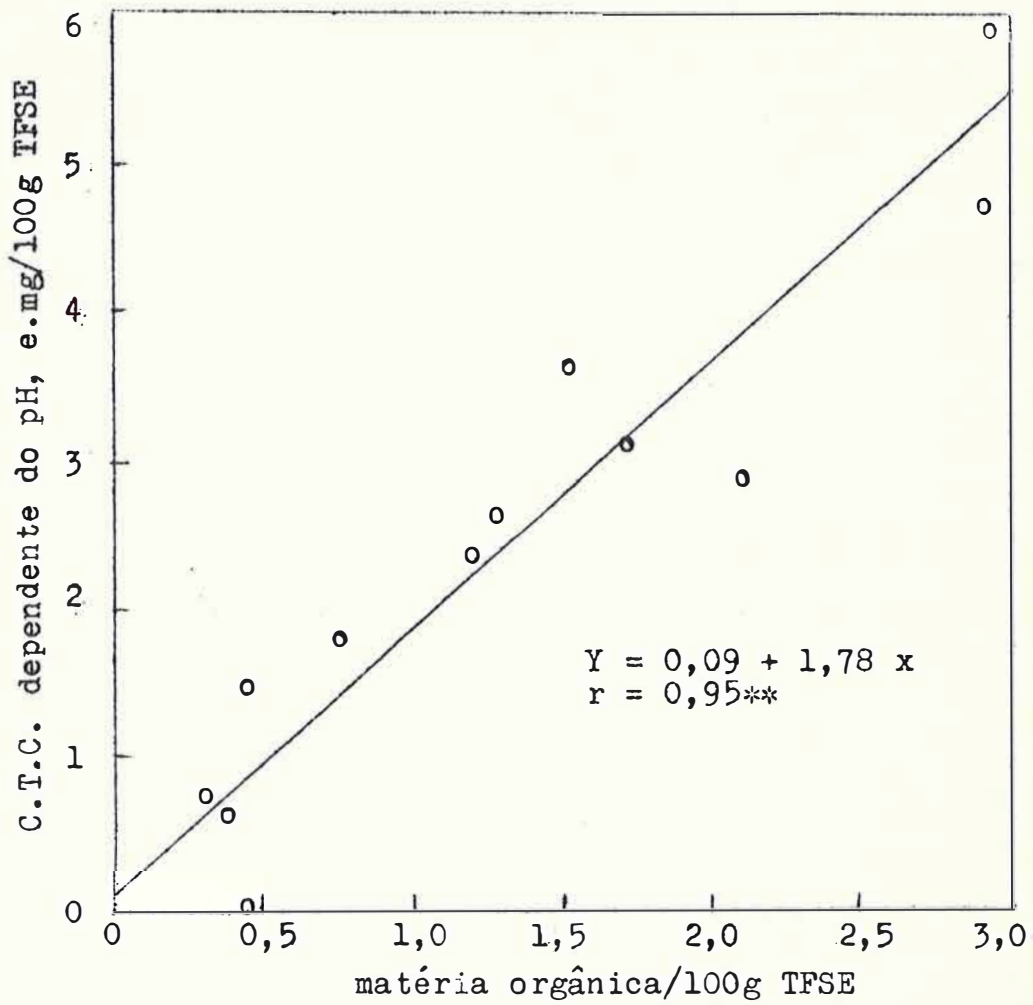


Figura 7. - Relação entre matéria orgânica do solo e capacidade de troca de cátions dependente do pH entre pH 4 e 7.

O coeficiente de correlação obtido foi $r = 0,82$, altamente significativo. A relação está apresentada na Figura 8.

Embora admitindo uma provável contribuição do grupo fenólico da matéria orgânica para a elevação da C.T.C. dependente do pH entre 7 e 8, os resultados acima discutidos sugerem que a ionização do hidrogênio das unidades Si-OH das argilas silicatadas ocorre em reação neutra ou alcalina, resultando em aumento da C.T.C. dependente do pH. Estas estimativas confirmam as sugestões de SCHOFIELD (25).

A C.T.C. dos minerais de argila a pH 7 foi estimada pelo valor da C.T.C. do solo a pH 4, supondo-se que a C.T.C. a esse pH fôsse totalmente de natureza permanente e proveniente dos minerais de argila. Os valores assim obtidos estão apresentados na Tabela V. Como se pode observar, para as amostras do solo Hidromórfico, Latosol Vermelho Escuro-Orto e Latosol Roxo, as amplitudes de variação da C.T.C. dos minerais de argila, a pH 7, estão dentro dos limites mencionados por GRIM (11) para a caulinita, que abrangem de 3 a 15 e.mg por 100 g. A predominância da caulinita nos solos do Estado de São Paulo foi mostrada por PAIVA NETTO (17), fazendo estudos roentgenográficos da fração argila. Os elevados valores da C.T.C. das amostras de Podzólico Vermelho Amarelo sugerem a presença de outro mineral de caulinita, provavelmente de grade 2:1. Esta possibilidade foi também mencionada pela COMISSÃO DE SOLOS (5).

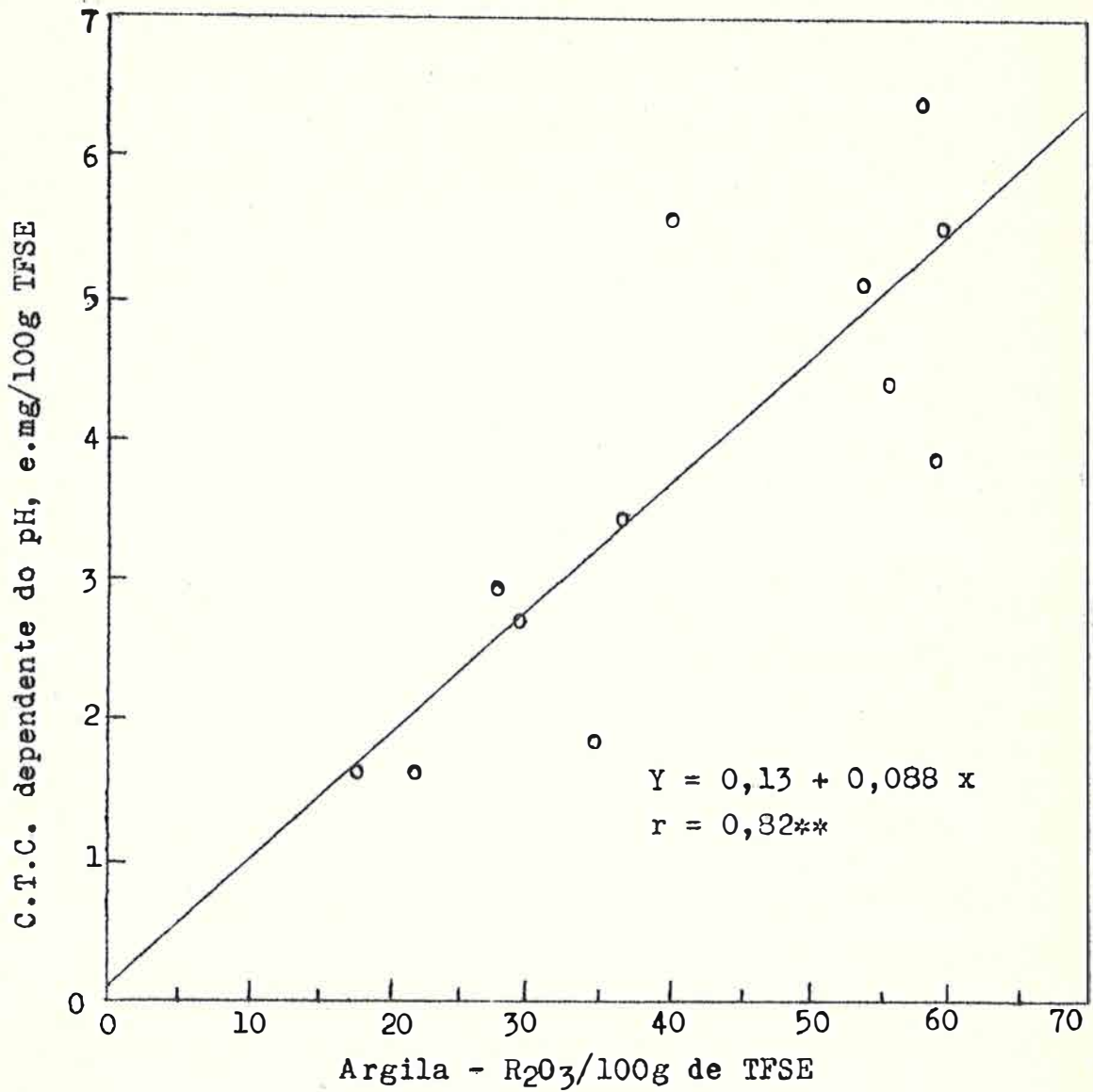


Figura 8 - Relação entre argila ($<0,002$) isenta de sesquióxidos (R_2O_3) e C.T.C. dependente do pH, entre pH 7 a pH 8

A capacidade de troca de cátions da matéria orgânica a pH 7 foi avaliada, atribuindo-se-lhe a C.T.C. dependente do pH a pH 7. Como se observa na Tabela V, a amplitude de variação de C.T.C. para as amostras estudadas, exceto para a nº 5, foi de 136,67 a 238,82 e.mg por 100 g de matéria orgânica, sendo a média de $200,4 \pm 32,1$ e.mg por 100 g ao nível de 1% de probabilidade. Este resultado, como se pode constatar, concorda plenamente com a afirmação de COLEMAN e MEHLICH (3).

Acidez do Solo

A capacidade de troca de cátions dependente do pH é atribuída, por COLEMAN e MEHLICH (3) e RUSSELL e RUSSELL (24), à dissociação do hidrogênio do complexo coloidal do solo. Por êsse motivo a acidez titulável do solo foi determinada com soluções tamponadas aos pH 4, 5, 6, 7 e 8. Os índices pH dos filtrados, depois da reação com a terra, raramente eram os mesmos que aqueles das soluções empregadas, exceto para o pH 5 que se manteve constante, como cita BRAUNER (2). Na Tabela VI, são apresentados os índices pH dos filtrados e a acidez titulável correspondente, em e.mg por 100 g de T.F.S.E.

Os valores da acidez do solo aos pH 4, 5, 6, 7 e 8 foram obtidos a partir de curvas construídas com os dados da Tabela VI e estão apresentados na Tabela VII. As relações entre o pH e a acidez de cada solo estão representadas juntamente com as respectivas capacidade de troca de cátions nas Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

TABELA VI

ACIDEZ DO SOLO E pH DO FILTRADO DE EXTRATOS OBTIDOS
COM SOLUÇÕES TAMPONADAS À CINCO NÍVEIS DE pH

Amos tra nº	pH das soluções tamponadas									
	pH 4,0		pH 5,0		pH 6,0		pH 7,0		pH 8,0	
	pH do filt.	Acid. do solo	pH do filt.	Acid. do solo	pH do filt.	Acid. do solo	pH do filt.	Acid. do solo	pH do filt.	Acid. do solo
1	4,1	2,74	5,0	3,03	5,8	4,31	6,9	5,88	7,8	8,67
2	4,2	2,48	5,0	3,54	5,7	5,54	6,7	9,25	7,7	15,07
3	4,1	1,92	5,0	2,44	5,9	2,90	6,9	4,98	7,8	7,33
4	4,0	2,73	5,0	3,09	5,8	3,49	6,9	4,85	7,8	7,39
5	3,9	8,00	5,0	7,06	5,7	7,87	6,7	10,74	7,7	15,16
6	4,0	2,05	5,0	2,81	5,9	3,44	6,9	5,63	7,8	9,61
7	3,9	4,03	5,0	4,57	5,7	6,67	6,7	11,83	7,6	19,75
8	4,0	0,88	5,0	2,07	5,9	3,45	6,9	7,01	7,8	12,06
9	4,1	2,49	5,0	3,44	5,8	5,34	6,7	9,90	7,7	16,72
10	4,4	-2,85*	5,0	-0,24*	5,9	1,66	6,9	5,15	7,8	10,80
11	4,3	-1,69*	5,0	0,40	5,9	3,10	6,9	4,71	7,8	8,71
12	4,2	1,64	5,0	2,93	5,8	5,13	6,7	10,27	7,7	16,73

(*) acidez titulável do solo, menor do que da solução ex-
tratora.

TABELA VII

ACIDEZ DO SOLO AOS pH 4, 5, 6, 7 e 8 OBTIDA
DA CURVA CONSTRUIDA COM DADOS DA TABELA VI

Amostra nº	Acidez do solo, e.mg por 100 g TFSE				
	pH 4,0	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,0	pH 8,0
1	2,70	3,30	4,60	6,15	9,30
2	2,20	3,54	6,65	11,50	19,25
3	1,87	2,44	3,10	5,25	7,85
4	2,73	3,09	3,72	5,10	7,90
5	7,90	7,06	8,75	12,10	16,45
6	2,05	2,81	3,68	6,05	10,50
7	4,10	4,57	8,20	14,50	23,15
8	0,88	2,07	3,80	7,60	13,10
9	2,40	3,44	6,40	11,90	18,65
10	-4,50*	-0,24*	2,00	5,75	11,90
11	-2,50*	0,40	3,30	5,10	9,70
12	1,30	2,98	6,30	12,00	18,10

(*) acidez titulável do solo, menor do que da solução ex-
tratora.

De um modo geral, a acidez dos solos estudados aumentou à medida que se elevou o pH das soluções empregadas na sua determinação, indicando a presença de acidez dependente do pH. Para estudar a relação entre a C.T.C. dependente do pH e a acidez dependente do pH, os valores das C.T.C. entre pH 5 e 8 foram correlacionados com os da acidez do solo nesse mesmo intervalo de pH. Os resultados estão representados na Figura 9.

O coeficiente de correlação $r = 0,92$, altamente significativo, sugere que para essas condições, a dissociação de hidrogênio do complexo coloidal do solo talvez seja responsável pela C.T.C. dependente do pH. Segundo PRATT (19), os valores da C.T.C. dependente do pH e da acidez dependente do pH ao pH 8,0 são equivalentes. Todavia, os resultados obtidos para semelhantes condições mostram que os valores de acidez dependente do pH foram maiores do que os da C.T.C. dependente do pH, sugerindo a presença de algum fenômeno particular para os solos estudados.

Observou-se que, abaixo de pH $\pm 6,5$, a acidez do solo foi sempre menor do que a C.T.C. e essa diferença aumentou progressivamente com a diminuição do pH. Para as amostras de latosol, esse fenômeno poderia ser explicado pelo fato do horizonte óxico, segundo SOIL SURVEY STAFF (26), apresentar o pH em KCl maior do que o pH em água. Seria esta uma indicação de provável interferência dos óxidos de ferro e de alumínio livres na determinação da acidez do solo por extração.

Segundo SCHOFIELD (25), a pH baixo, desenvolvem-se

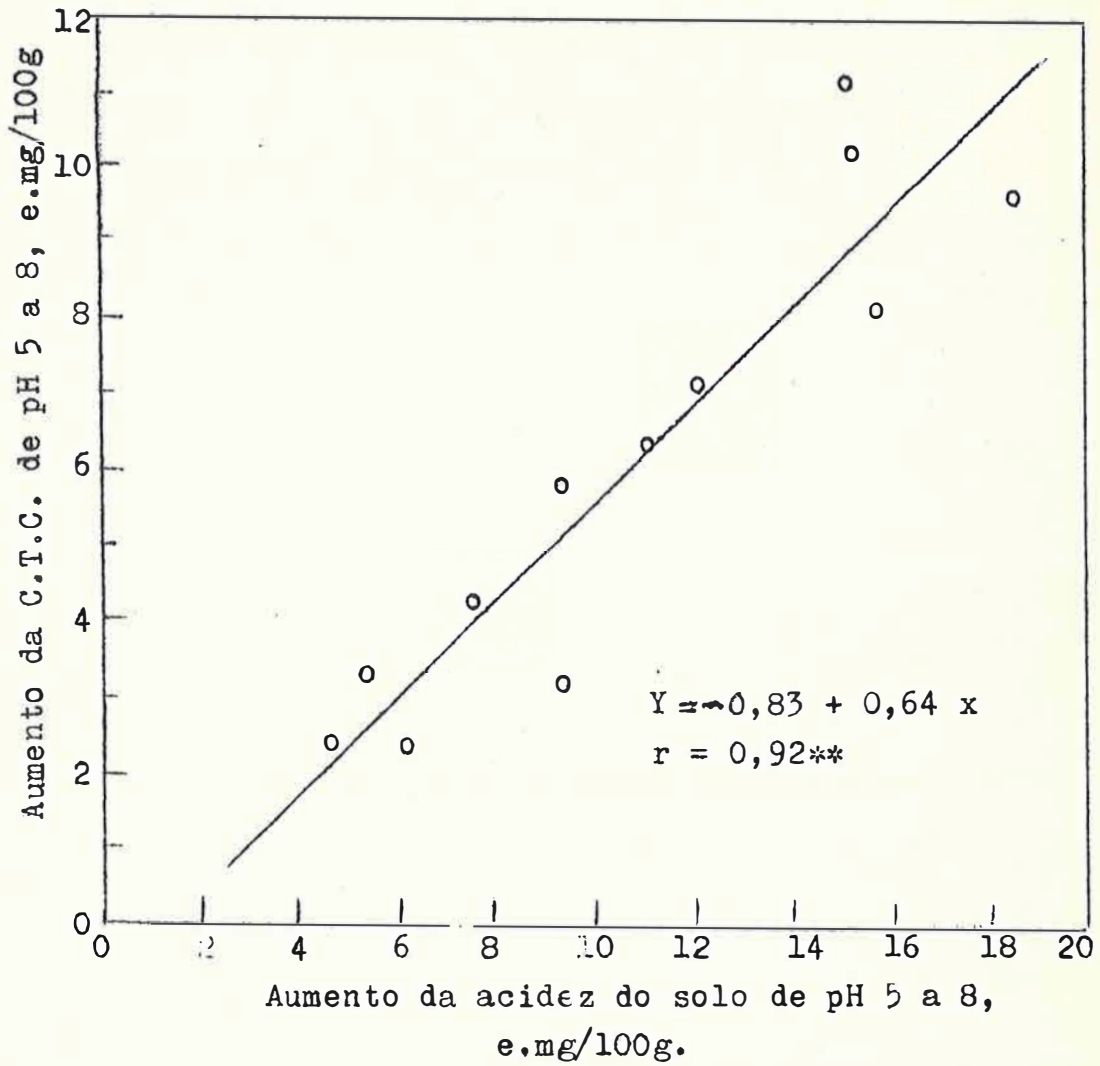


Figura 9 - Relação entre o aumento da acidez do solo de pH 5 a 8 e o aumento da capacidade de troca de cátions (C.T.C.) de pH 5 a 8.

cargas positivas devido à transferência de prótons do H_3O^+ para o oxigênio do óxido de ferro hidratado. Com base na opinião desse autor, ao admitirmos essa transferência na determinação da acidez do solo, deveríamos encontrar uma diminuição de hidrogênio no filtrado equivalente à quantidade transferida, tanto mais pronunciada quanto maior fôsse o conteúdo de óxido de ferro livre apresentado pela amostra de solo. Para investigar essa possibilidade, tentamos correlacionar o teor de óxido de ferro livre com o hidrogênio transferido.

Teóricamente a capacidade de troca de cations de um solo deve equivaler à sua acidez acrescida do conteúdo de bases trocáveis (S). Nestas condições, a diferença de C.T.C. - (Acidez + S) deve exprimir os e.mg de hidrogênio transferidos. A Figura 10 mostra a relação encontrada entre o conteúdo de óxido de ferro livre e a diferença observada entre C.T.C. a pH 4,0 e a acidez do solo a pH 4,0 acrescida da soma de bases trocáveis. Obteve-se um coeficiente de correlação $r = 0,79$, altamente significativo.

Idênticas considerações foram feitas para o óxido de alumínio livre; os resultados estão representados na Figura 11. Ao contrário do que foi observado por SCHOFIELD (25), este óxido se revelou melhor correlacionado com o hidrogênio transferido. O coeficiente de correlação para o caso do óxido de alumínio livre foi $r = 0,89$, altamente significativo.

Acima de pH 6,5, o acréscimo da acidez do solo tende a ser maior do que o acréscimo da C.T.C.. As diferenças

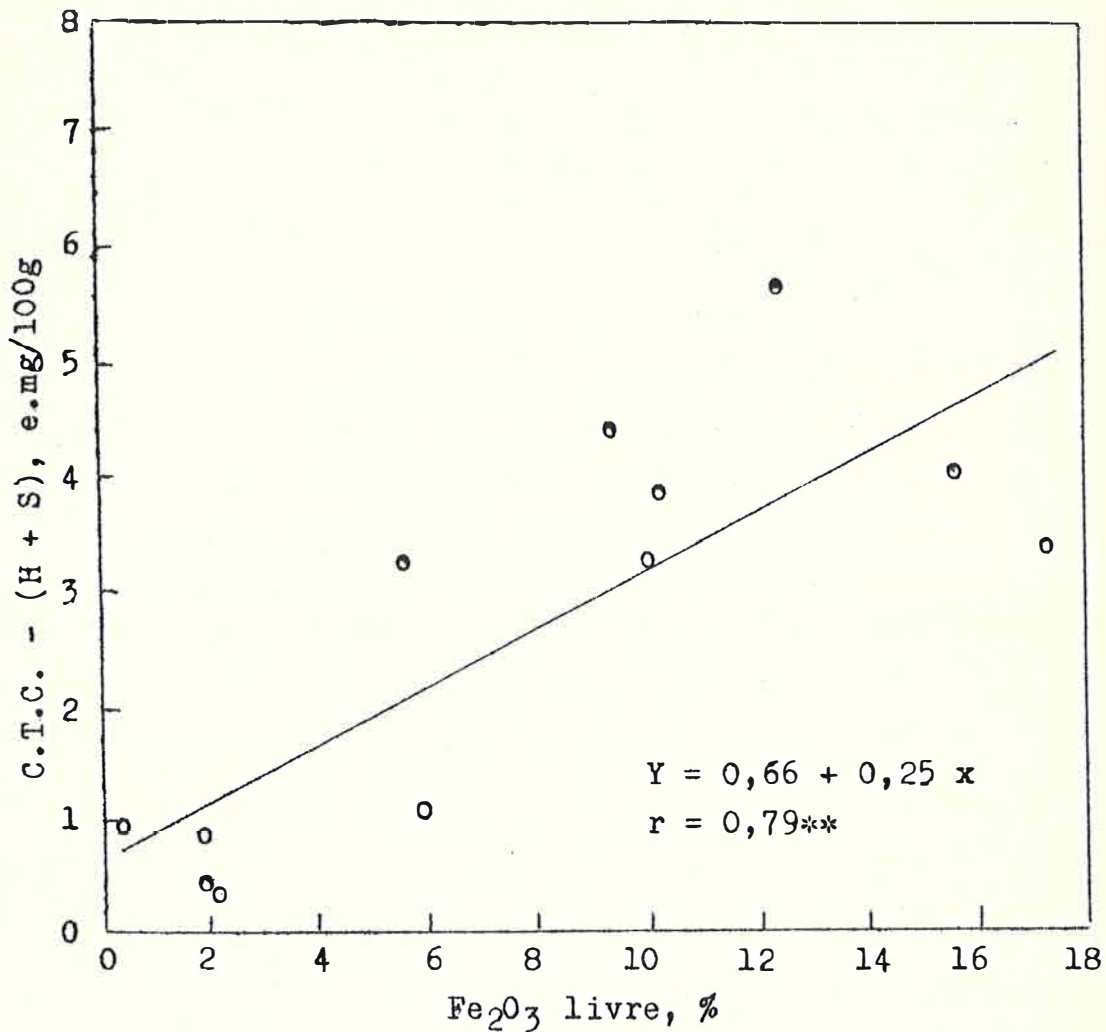


Figura 10 - Relação entre óxido de ferro livre e a diferença entre capacidade de troca de cátions (C.T.C.) a pH4 e soma de acidez do solo a pH 4 com bases trocáveis (H + S)

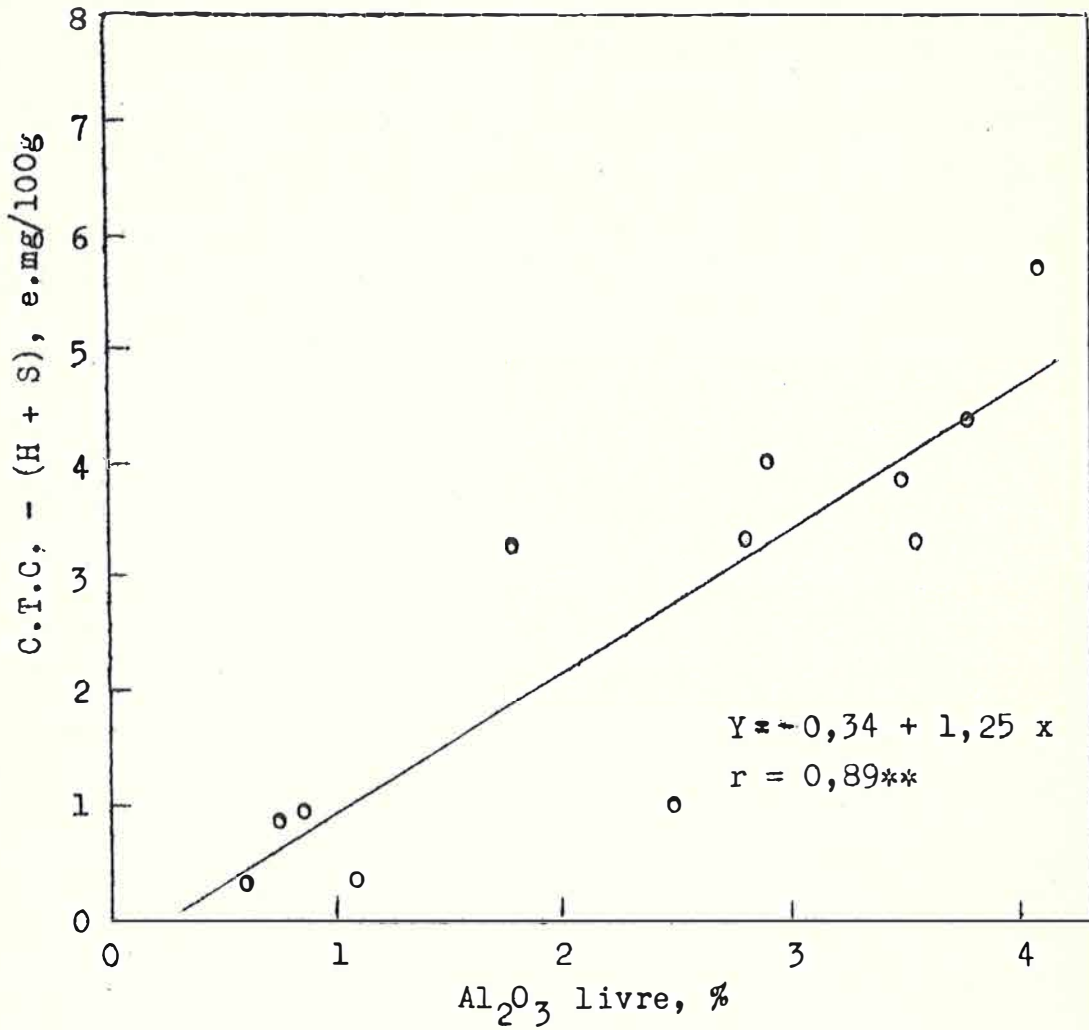


Figura 11 - Relação entre óxido de alumínio livre e a diferença entre capacidade de troca de cátions (C.T.C.) a pH 4 e soma de acidez do solo a pH 4 com bases trocáveis (H + S).

entre acidez do solo a pH 8,0 e C.T.C. a pH 8,0 menos as bases trocáveis para as amostras de solos hidromórficos e podzólicos foram de 2 a 4 vezes maiores do que para as amostras de latosólicos. Não sabemos como poderíamos explicar esse fato.

As determinações feitas e os dados obtidos não foram suficientes para explicar o mecanismo responsável pelas diferenças observadas entre a C.T.C. dependente do pH e a acidez dependente do pH. Os dados somente mostraram que os óxidos de ferro e de alumínio livres são provavelmente os principais causadores dessa discrepância.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos, para a C.T.C., acidez, matéria orgânica, argila e óxidos de ferro e de alumínio livres de amostras de 12 solos, permitiram tirar as seguintes conclusões:

- 1 - a C.T.C. do solo varia muito pouco entre pH 4 e 5 e tende a aumentar à medida que se eleva o pH de 7 a 8;
- 2 - a C.T.C. do solo a pH 4 pode ser considerada como a C.T.C. permanente;
- 3 - o aumento da C.T.C. de pH 4 a 8 corresponde à C.T.C. dependente do pH;
- 4 - a matéria orgânica do solo é quase que totalmente responsável pela C.T.C. dependente do pH entre pH 4 e 7;
- 5 - os minerais de argila contribuem para a maior parte da C.T.C. dependente do pH entre pH 7 e 8;
- 6 - a C.T.C. dependente do pH está relacionada com a acidez dependente do pH, não sendo semelhantes os valores dessas duas características devido, provavelmente, à interferência dos óxidos de ferro e de alumínio livres na determinação da acidez do solo.

RESUMO

Foram estudadas as C.T.C. do solo em relação aos índices pH dos solos e alguns fatores relacionados com o fenômeno, tais como: acidez do solo, teor de matéria orgânica e óxidos de ferro e de alumínio livres.

Dez amostras do horizonte B e duas do horizonte C foram coletadas de solos geneticamente diferentes, pertencentes aos grandes grupos: Solos Hidromórficos, Regosol "intergrade" para Latosol Vermelho Amarelo, Podzólico Vermelho Amarelo-variação Laras, Podzólico Vermelho Amarelo-variação Piracicaba, Latosol Vermelho Escuro-orto e Latosol Roxo, encontrados no Município de Piracicaba, Estado de São Paulo.

As determinações diretas da C.T.C. do solo foram feitas com soluções tamponadas a pH 4, 5, 6, 7 e 8 para modificar o pH atual do solo ao pH desejado. O íon cálcio foi usado para a saturação do complexo coloidal do solo. A acidez do solo foi determinada com as mesmas soluções tamponadas, modificadas ligeiramente quando necessário.

A C.T.C. do solo aumentou consideravelmente quando o pH mudou de 4 para 8. Esse aumento foi aproximadamente de 110 a 200 por cento nas amostras dos solos latosólicos. Para as demais amostras, o aumento foi de 30 a 115 por cento.

A C.T.C. ao pH 4 foi considerada como C.T.C. permanente do solo e o aumento de C.T.C. devido a elevação do pH

foi considerado como C.T.C. dependente do pH.

A C.T.C. dependente do pH entre pH 4 e 7 pode ser atribuída quase que totalmente à matéria orgânica do solo. A cima de pH 7 os minerais de argila contribuem, provavelmente, com a maior parte da C.T.C. dependente do pH.

Foi encontrada correlação altamente significativa entre a C.T.C. dependente do pH e a acidez dependente do pH, porém, os valores variam devido à interferência dos sesquióxidos de ferro e de alumínio livres na determinação da acidez do solo.

SUMMARY

The relation of cation-exchange capacity to pH and exchange acidity, and the influence of organic matter, free iron and aluminum oxides on the cation-exchange capacity and exchange acidity of various soils were studied.

Ten samples from B horizons and two samples from C horizons were collected from hydromorphic, podzolic and latosolic soils and regosol occurring in Piracicaba County, State of São Paulo. These soils are representative of 9 soils series.

A buffered calcium saturating solution was used to determine the cation-exchange capacity and exchange acidity at pH levels of 4, 5, 6, 7 and 8.

Within the range of pH studied, the cation-exchange capacity of all soil samples increased with pH. Latosolic soils showed increases from 110 to 200%. The other soils showed increases ranging from 30 to 115%.

Since the difference in cation-exchange capacity between pH values of 4 and 5 was very little, the value at pH 4 was considered as the permanent cation-exchange capacity. The increase in cation-exchange capacity from pH 4 to 8 was considered as the pH-dependent cation-exchange capacity.

The pH-dependent cation-exchange capacity between pH 4 and 7 can be ascribed almost entirely to soil organic

matter. Above pH 7, clay minerals may contribute largely to the cation-exchange capacity of the soil.

A significant correlation was found between the pH-dependent cation-exchange capacity and the pH-dependent acidity. But the values of both properties were different, pH-dependent acidity being greater than the pH-dependent cation-exchange capacity, probably due to the interference of free iron and aluminum oxides in the determination of exchange acidity at lower pH levels.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. BARROWS, H.L. and SIMPSON, E.C. - An EDTA method for the direct routine determination of calcium and magnesium in soils and plant tissues. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 26: 443-445, 1962.
2. BRAUNER, J.L. - Extração e determinação do alumínio "trocável" do solo; variação no seu teor influenciado pela aplicação de carbonato de cálcio. Tese de Magister Scientiæ, E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1966, 34 p |Datilografado|
3. COLEMAN, N.T. and MEHLICH, A. - The chemistry of soil pH. In: The United States Department of Agriculture - SOIL the 1957 Yearbook of Agriculture. Washington D.C., 1957, p. 72-79.
4. COLEMAN, N.T., WEED, S.B. and McCracken, R.J. - Cation-exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Madison, 23: 146-149, 1959.
5. COMISSÃO DE SOLOS - Levantamento de reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Boletim nº 12, Serviço Nacional de Pesquisas Agrônomicas, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1960, 634 p.
6. DAVIS, F.L. - Retention of phosphate by soils: II. Effect of drying and of certain cations and anions on the cation-exchange capacity of soils. Soil Science, New Brunswick, 50: 175-190, 1945.
7. DEB, D.C. - The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. Jour. Soil Sci., Harpenden, 1: 212 - 220, 1949.
8. FREIRE, O. - Dispersão de solos: Estudo comparativo de tratamentos químicos empregados no preparo das amostras para análise mecânica. Tese de doutoramento, E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1963, 108 p. |Mimiografado|.

9. GLÓRIA, N.A. Da, CATANI, R.A. e MATUO, T. - A determinação da capacidade de troca de cátions do solo pelo método do EDTA. Revista de Agricultura, Piracicaba, 40: 193-198, 1965.
10. GREWELING, T. and PEECH, M. - Chemical soil tests. Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. Bul. 960, 1960, 54 p.
11. GRIM, R.E. - Clay Mineralogy. New York, McGraw-Hill Book Co., 1953, 384 p.
12. HANNA, W.J. and FIELDING, R.J. - A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods for determining cation-exchange properties of limed soils. Soil Science, New Brunswick, 66(6): 447-458, 1948.
13. HELLING, C.S., CHESTER, G. and COREY, R.B. - Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 28: 517-520, 1964.
14. McALEESE, D.M. and McCONAGHY, S. - Studies on the basaltic soils, of Northern Ireland. II. Contributions from the sand, silt and clay separates to cation-exchange properties. Jour. Soil Sci., Harpenden, 8: 135-140, 1967.
15. McALEESE, D.M. and MITCHELL, W.A. - Studies on the basaltic soils of Northern Ireland, V. Cation-exchange capacities and mineralogy of the silt separates (2-20 microns). Jour. Soil Sci., Harpenden, 9: 81-88, 1958.
16. McALEESE, D.M. - Studies on the basaltic soils of Northern Ireland. VI. Cation-exchange capacities and mineralogy of the fine-sand separates (0.02-0.2 mm). Jour. Soil Sci., Harpenden, 9: 289-297, 1958.
17. PAIVA NETTO, J.E. DE - Estudos roentgenográficos da "fração argila" dos solos do Estado. Bragantia, Campinas, 2(10): 355-432, 1942.

18. PAIVA NETTO, J.E. DE, CATANI, R.A., QUEIROZ, M.S. e KUPPER, A. -- Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. In: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Anais da Primeira Reunião Brasileira de Ciência do Solo. Rio de Janeiro, 1950, p. 79-108.
19. PRATT, P.F. -- Effect of pH on the cation-exchange capacity of surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 25(2): 96-98, 1961
- 20 - PURI, A.N. and UPPAL, H.L. -- Base exchange in soils: I. A critical examination of the methods of finding base exchange capacity of soils. Soil Science, New Brunswick, 47: 245-253, 1939.
21. RANZANI, G. -- Manual de Levantamento de Solos. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1965, 112 p.
22. RANZANI, G., FREIRE, O. e KINJO, T. -- Carta de Solos do Município de Piracicaba. Centro de Estudos de Solos, E.S.A. "Luiz de Queiroz", 1966, 85 p |Mimiografado|.
23. ROBINSON G.W. -- Soils, their origin, constitution and classification. London, Thomas Murby & Co., 1949, 573 p.
24. RUSSELL, E.W. and RUSSELL, E.J. -- Soil Conditions and Plant Growth. 8th ed., Longmans, Green and Co., London, 1952, XVI 635 p.
25. SCHOFIELD, R.K. -- Effect of pH on electric charges carried by clay particles. Jour. Soil Sci., Harpenden, 1: 1-8, 1949.
26. SOIL SURVEY STAFF -- Soil Classification, a comprehensive system. 7th Approximation, U.S.D.A., Washington, D. C., 1960, 265 p.

27. WIKLANDER, L. - Cation and anion exchange phenomena. In: Firman F. Bear, Chemistry of the Soil, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1955, p. 107-148.
28. YUAN, T.N. - Determination of exchangeable hydrogen in soils by titration method. Soil Science, New Brunswick, 88: 164-167, 1959.