

CORREÇÃO DA ACIDEZ DO SOLO UTILIZANDO O MÉTODO
DO Al^{+3} TROCÁVEL E EFEITOS DELA DECORRENTES
EM SEIS UNIDADES DE SOLOS

Gilson Villaça Exel Pitta

Engenheiro Agrônomo

Prof. Dr. Francisco de Assis Ferraz de Mello

Orientador

Dissertação apresentada à Escola Superior
de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Uni-
versidade de São Paulo, para obtenção do
título de Mestre.

PIRACICABA
Estado de São Paulo

= 1974 =

Aos meus pais, Joel e Celia

A minha esposa, Ana Maria

A meu filho, André

DEDICO

AGRADECIMENTOS

O autor expressa os seus agradecimentos as seguintes pessoas e Instituições.

Ao Professor Dr. Francisco de Assis Ferraz de Mello pela amizade e orientação do presente trabalho.

A Associação Brasileira de Crédito e Assistência Rural - ABCAR - nas pessoas dos Srs. Moacyr Pereira Lima e Aloísio Monteiro Carneiro Campelo a liberação de minhas atividades funcionais para a realização do Curso de Pós-Graduação.

A Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" pelo livre acesso às suas dependências.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas-CNPq- pela concessão da bolsa de estudos durante o Curso.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária -EMBRAPA- pelo auxílio financeiro na fase conclusiva do trabalho da Dissertação.

A Secretaria de Estado da Agricultura do Estado de Minas Gerais , pela colaboração na impressão da presente Dissertação.

Ao Engenheiro Agrônomo MS Mário Bezerra Fernandes pela colaboração na programação dos dados para análise através a computação eletrônica.

Aos Srs. Vinicius Ferraz pelos auxílios prestados no decorrer das análises de laboratório e Angelo Smaniotto pela colaboração na coleta das amostras dos solos.

Ao Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Oeste-IPEAO- pela coleta e envio das duas amostras utilizadas no trabalho.

Ao Sr. Antonio Neves da Silva e Srta. Roseli de Araujo Salazar pelos serviços de datilografia.

Ao Instituto Agronômico de Campinas pela cessão às análises mineralógicas e sua identificação através os raios X.

Ao Dr. Paulo Pedrosa de Vasconcellos pela revisão do texto e sugestões apresentadas.

A todos que direta ou indiretamente muito auxiliaram na realização deste trabalho.

Í N D I C E

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Levantamento sinótico sobre a acidez dos solos	3
2.2. Efeitos do pH, ions Al^{+3} e H^{+} e aspectos mineralógicos na composição e desenvolvimento da acidez dos solos ..	4
2.3. Uso do KCl como extrator e a determinação do alumínio trocável	17
2.4. Neutralização da acidez e efeitos sobre a Capacidade de Troca Catiônica e ions cálcio, magnésio e potássio trocáveis	24
2.5. Alumínio e plantas	34
2.6. Problemas sobre o fósforo e sua fixação ou retenção pe los solos	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. Solos utilizados	47
3.2. Delineamento experimental	50
3.3. Tratamentos efetuados	50
3.4. Execução do ensaio	50
3.5. Análises químicas	51
3.6. Ensaio sobre fixação de fósforo	52
3.7. Análise mineralógica da fração argila	53

	Página
3.7.1. Preparo das amostras	53
3.7.2. Análises de Raio-X	55
3.8. Análise estatística dos dados obtidos	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
- Resultados relativos a variação:	
4.1. do pH	58
4.2. da "acidez trocável"	64
4.3. da acidez titulável	75
4.4. do Índice de Saturação em alumínio (valor "M")	84
4.5. da Soma de Bases Trocáveis	93
4.6. do Índice de Saturação em Bases	96
4.7. do Ca^{+2} trocável	100
4.8. do Mg^{+2} trocável	104
4.9. do K^{+} trocável	109
4.10 da CTC calculada	112
4.11 dos teores originais de PO_4^{-3} solúvel	117
4.12 Resultados relativos a fixação ou retenção do fósforo a- dicionado	122
5. CONCLUSÕES	128
6. RESUMO	129
7. SUMMARY	133
8. LITERATURA CITADA	136
9. APÊNDICE	146

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de calcário nos solos tropicais e subtropicais é por demais conhecida.

No Brasil, regiões de marcada influência econômica, cujo potencial agrícola se encontra limitado pela acidez do solo, nos levam à procura de conhecimentos que possam minimizar esse fator, com vistas ao uso de corretivos em bases racionais e econômicas.

A prática da aplicação de calcário tem sido objeto de inúmeras pesquisas em todo o mundo, porém os meios que a fazem racional são ainda muito diversos, ora baseando-se em métodos considerados padrões, como o da incubação, ora na estimativa da quantidade do corretivo com base nos resultados de análises químicas referentes aos teores de Al^{+3} ou de $Al^{+3} + H^{+}$ trocáveis, usando-se fatores de multiplicação que indistintamente vêm sendo adotados em muitas regiões brasileiras.

Outros métodos de igual importância para essa estimativa são preconizados por correntes científicas estrangeiras, sem, contudo, terem sido testados em nossas condições. Do exposto deve-se ressaltar a importância científica desses métodos, mas não se deve esperar que venham a dar resultados semelhantes aos originais, sem antes serem aqui devidamente testados.

O presente trabalho, intencionalmente, selecionou seis unidades de solos, divididos em três classes compreendendo dois solos cada uma, a valores considerados alto, médio e baixo, respectivamente, quanto aos teores de "alumínio trocável" ou "acidez trocável" naturalmente existentes.

Os solos escolhidos pertencem a dois Estados brasileiros, cujas regiões diferem grandemente quanto ao potencial de pesquisas concernentes ao presente trabalho: região de Campo Grande, Mato Grosso - os dois primeiros solos - e Município de Piracicaba, São Paulo - os quatro outros.

Portanto, os objetivos da presente dissertação prendem-se ao fato de se verificar, utilizando-se o "Método do Alumínio Trocável", o comportamento dos teores naturais do cation ácido, frente a doses crescentes de carbonato de cálcio, e os efeitos dessas doses sobre outros elementos de interesse para a fertilidade do solo e suas possíveis inferências.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Levantamento sinótico sobre a acidez dos solos

JENNY (39), fazendo uma revisão das pesquisas realizadas desde as primeiras tentativas acerca dos conhecimentos sobre acidez salientou que os trabalhos de maior importância tiveram início em 1904, com Veitch, na Rússia, seguindo-se a ele Daikuhara, em 1914, e Kappen, em 1916.

Houve, no decorrer desse período, grande intercâmbio entre os cientistas de todo o mundo. Isoladamente, Paver e Marshal, em 1934, preconizaram a ligação H-Al-argila, ao invés de H^+ somente. Estes pesquisadores trouxeram novos conhecimentos à ciência do solo. Mas, com a Segunda Grande Guerra, houve total interrupção dos trabalhos.

Outras pesquisas seguiram-se à de Paver e Marshal e novas teorias foram postuladas por Schofield em 1946, Chernov em 1947, Russel em 1950, e de 1952 a 1954 Coleman, trabalhando com argilas, verificou a rápida transformação das H-argilas em Al-argilas, retornando assim à teoria preconizada por Veitch em 1904.

KAMPRATH (40), evidenciando a evolução dos estudos sobre acidez, cita também Veitch, o qual mostrou que nos extratos ácidos de soluções salinas não tamponadas obtinha-se uma medida de acidez, e que esta era devida ao alumínio. Mais tarde Paver e Marshal mostraram que o alumínio era o cation predominante extraído das argilas tratadas com sal neutro.

COLEMAN & CRAIG (20) afirmaram que em condições úmidas as argilas cauliniticas e montmoriloniticas saturadas com H^+ modificaram-se es-

pontaneamente para argilas saturadas com alumínio e alumínio e magnésio , respectivamente, razão pela qual existe pouco H^+ trocável na maioria dos solos.

2.2. Efeitos do pH, ions Al^{+3} e H^+ e aspectos mineralógicos na composição e desenvolvimento da acidez dos solos

O estudo do alumínio no solo acentuou-se de modo bastante significativo nos últimos anos, sendo a principal causa desse incremento a influência do cation sobre a acidez, além de seu provável efeito nocivo a um grande número de plantas.

O alumínio é de ocorrência generalizada na natureza e, na crosta terrestre, está na ordem de 8,07% da camada relativa à litosfera, apenas superado pelo oxigênio e silício, segundo Clarke e Goldschmidt, citados por BRAUNER et alii(5). Ainda segundo BRAUNER et alii(5), o cation no solo é encontrado em várias e complexas formas, como mineral primário (feldspatos, plagioclásios, micas e outros) ou como mineral secundário (gibbsita e outros óxidos hidratados, caulinita, montmorilonita, illita, variscita e outros fosfatos de alumínio).

No solo o alumínio pode ser encontrado de três maneiras: (a) na forma trocável; (b) entre as camadas ou na superfície dos minerais de argila, tendo composição $Al(OH) X$, onde $X \gg 3$, Klages e White, citados por LIN & COLEMAN (47); e (c) como fosfatos de alumínio ou alguma outra forma similar, Cole & Jackson, citados por LIN & COLEMAN (47).

COULTER (24) afirma que uma fração apreciável da carga negativa

permanente dos solos ácidos é ocupada pelos ions Al^{+3} e H^+ , geralmente conhecidos como "acidez de troca". O seu conceito sobre acidez é de que os solos ácidos são Al - saturados com características aparentes de ácidos-fra^{co}s, devido à hidrólise do Al^{+3} adsorvido.

Quanto ao ion adsorvido, afirma que pode estar numa forma trocá-vel por cations em solução salina neutra ou mesmo fixado entre as camadas dos minerais de argila do tipo 2:1. As curvas de titulação de suspensões dessa argila evidenciaram o comportamento de ácido-fraco e que o H^+ adsor-vido, quando trocado por sais neutros dissolvia a alumina hidratada, fazendo com que o Al^{+3} aparecesse no extrato do solo.

Em resumo, pôde o autor dizer que o Al^{+3} é fortemente adsorvido pelos solos e minerais, e a energia de adsorção parece depender do tipo de argila e da composição mineralógica; montmorilonita adsorve mais Al^{+3} que K^+ , dando-se o contrário com a illita e vermiculita. Supôe o autor que o K^+ permanece nas "zonas de aprisionamento", onde é inacessível à troca com outros cations.

KAURICHEV et alii (43) estudaram os compostos de Al^{+3} , bem como as condições de formação, quantidades, formas e processos migratórios em solos da Rússia, cujos teores de Al^{+3} variavam de 1,3 a 23,9 e.mg/100 g de solo sob diferentes formas, tais como suspensão finamente dispersa e compostos coloidais solúveis (organo-minerais e outros sais) que favorecem a dissociação do Al^{+3} .

Suas pesquisas evidenciaram que, após a eliminação da matéria or-gânica, o teor de Al^{+3} na solução aumentou, vindo a comprovar a forte liga

ção com aquela. Outro fator que favoreceu o aumento do Al^{+3} foi o excesso de água (incubação por três meses a uma umidade variando de 60 a 120% da capacidade de campo), aumento que se atribuiu ao processo de redução, pois os hidróxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} estavam ausentes.

Puderam concluir os autores que: (a) a principal forma de Al^{+3} nos podzolicos estudados são compostos organo-minerais; (b) os processos de redução aumentam a matéria orgânica e os compostos de Al^{+3} na solução do solo; (c) os compostos Al-matéria orgânica podem formar-se pela interação de ion Al^{+3} e ácido fúlvico ou outras substâncias orgânicas de caráter ácido; e (d) os compostos Al-matéria orgânica são os principais compostos por meio dos quais o Al^{+3} migra no perfil durante o processo de podzolização.

MIDDLETON (55), trabalhando com solos bastante intemperizados da Malásia, verificou que a maioria das cargas do complexo coloidal eram ocupadas por ions Al^{+3} e H^+ . Constatou alta correlação negativa ($r = -0,997$) entre o teor de Al^{+3} e o pH da solução extratora. A equação encontrada foi $e.mg Al\% = 7,614 - 1,639 pH$. Igualando-a a zero, obteve o pH 4,70, valor em que e acima do qual não é mais esperado encontrar-se Al^{+3} trocável. Ainda com relação a este fato, cita trabalhos de Low, que afirma estar a pH 4,70 todo o Al^{+3} na forma de hidróxido, vindo a sugerir a existência de compostos insolúveis de Al^{+3} na suspensão coloidal.

Ainda MIDDLETON (55) infere que nos solos bastante intemperizados a carga negativa permanente esteja compensada por ions Al^{+3} associados à parte mineral, e a carga dependente do pH devida aos ions H^+ associados

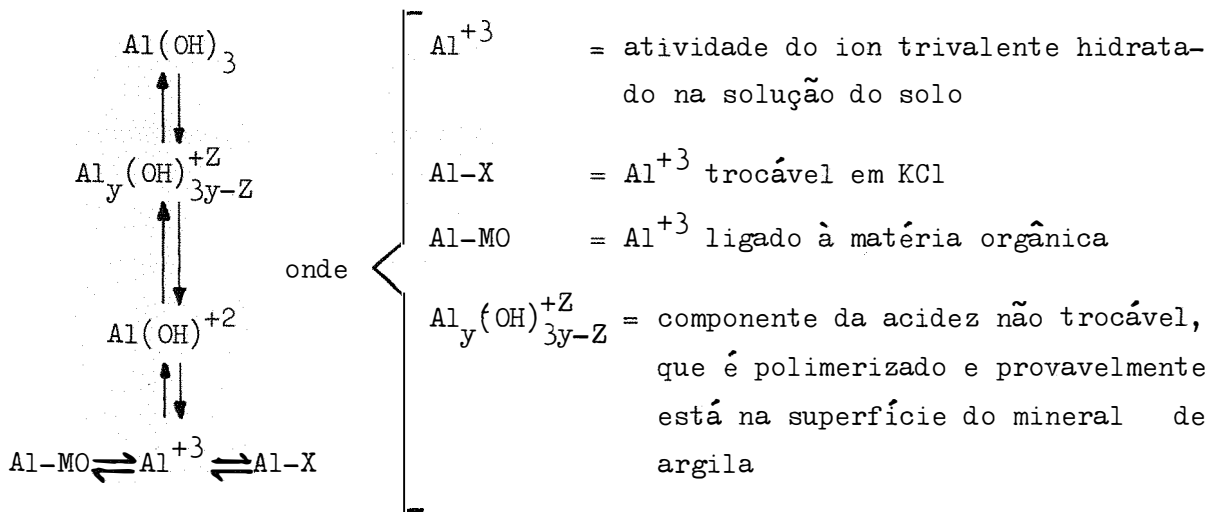
à matéria orgânica.

TISDALE & NELSON (84) comentam que muitos pesquisadores reconhecem os ions H^+ e Al^{+3} como os responsáveis pelo deslocamento do Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ , favorecendo condições de acidez. Nos solos ácidos há um equilíbrio entre os ions Al^{+3} e H^+ , e o aumento da concentração de H^+ promoverá dissolução do Al^{+3} , colocando-o em solução.

Os autores sugerem que o pH 5,50 seja o limite crítico entre as formas trocáveis e não trocáveis do ion hexahidratado de Al^{+3} . Óxidos hidratados de Al^{+3} e Fe^{+3} podem ocorrer em formas coloidais amorfas, capeando os minerais de argila ou entre as suas camadas e, quando há abaixamento do pH, esses óxidos entram em solução e pela hidrólise desprendem ions H^+ .

PIONKE & COREY (62) sugerem que o Al^{+3} neutralizado pela calagem inclui formas trocáveis e não trocáveis, sendo frequentemente referido como "alumínio acídico". O Al^{+3} é admitido existir, primariamente, como $Al(H_2O)_6^{+3}$, enquanto que os polímeros estão precipitados sobre a superfície das argilas e, por tal situação, a alinha divisória entre as duas formas ainda não está bem clara, sendo apenas diferenciada pelo método de extração.

Os resultados dos trabalhos de PIONKE & COREY (62) mostraram uma alta correlação entre o pH e o Al^{+3} trocável. Já o Al^{+3} não trocável está mais correlacionado com a matéria orgânica, e sugeriram os autores o seguinte esquema das formas influenciadas pelo pH, teor de argila e teor de matéria orgânica:



Um aumento da matãria orgãnica pode aumentar o Al^{+3} nãõ trocãvel às custas do Al^{+3} trocãvel; e um aumento no teor de argila aumentará o teor de Al^{+3} trocãvel às custas do Al-MO. A adiçãõ de um sal desloca o Al^{+3} para a soluçãõ, favorecendo o Al-MO. A hidrõlise resultante da formaçãõ do polãmero diminui o pH com despreendimento de H^+ . A pH maior que 5,30, ambas as formas sãõ baixas e, praticamente, todo o Al^{+3} estarã na forma de Al(OH)_3 .

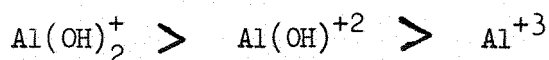
O Al^{+3} hexahidratado é estãvel e de carãter ácido, devido às cargas unitãrias positivas, havendo tendãnCIAS de ligaçãõ com uma, duas ou trãs unidades, formando polãmeros. A precipitaçãõ dos polãmeros se dá antes da formaçãõ do Al(OH)_3 . BLACK (2).

O comportamento de ácido fraco foi tambãem evidenciado por JACKSON (36) acerca do Al^{+3} hexahidratado, por ter um pK_1 em torno de 5,00, sendo semelhante ao pK_1 do ácido acãtico, 4,70.

Segundo o autor, a pH 5,00 o cation hexahidratado está 50% dissociado, a pH 4,00, 5%, e a pH 3,00 apenas 0,5%, e esse fato é atribuído ao efeito do ion comum, conforme esta reação:



Quanto às formas de Al^{+3} na troca catiônica com KCl, esta se dá na seguinte ordem:



YUAN (89), ao estudar solos da Flórida, EUA, verificou que a uma certa concentração de H^+ havia diminuição da hidrólise do Al^{+3} . Alguns solos com pH baixos apresentam consideráveis quantidades de ions H^+ e Al^{+3} (relação H/Al maior que um) e, quando as concentrações de H^+ são pequenas e não suficientes para prevenir a hidrólise do Al^{+3} , o pH em KCl se encontra na faixa de 4,00 a 5,00.

A valores de pH maiores que 5,00, pequenas quantidades de Al^{+3} e H^+ são encontradas, pois, devido à hidrólise, o principal componente da acidez é o ion H^+ . Pôde concluir o autor que, ao se medir o pH, tem-se uma idéia da atividade do ion no sistema, podendo não ser indicativo do grau da acidez ou da quantidade de calcário a ser usada, devido ao fato de solos possuírem a mesma atividade em H^+ a diferentes teores de Al^{+3} hidrolisável.

Segundo COLEMAN & CRAIG (20), algumas informações podem ser obtidas sobre o comportamento ácido dos solos e argilas, como por exemplo: (a)

argilas ácidas são sistemas de H^+ e Al^{+3} , com predominância do último; (b) quando da saturação das argilas com H^+ , há substituição do Al^{+3} pelo H^+ no sistema, minimizando a alteração da argila ou outros minerais do solo; e (c) argilas saturadas com H^+ não são estáveis, alterando-se espontaneamente para Al-argilas.

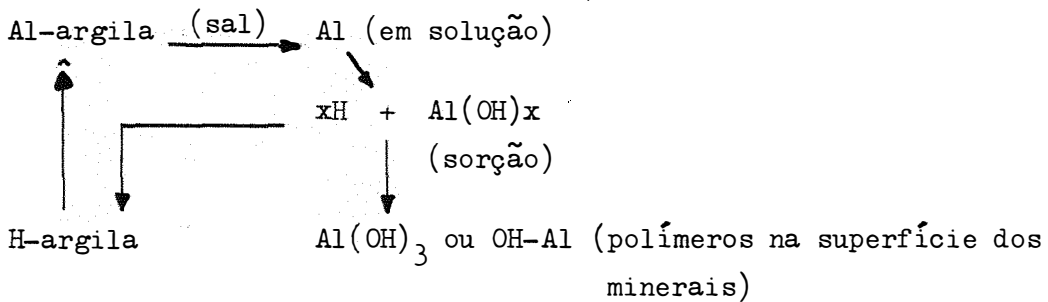
Os autores, trabalhando com argilas de grade 2:1 e 1:1, saturando-as com H^+ , verificaram substituição do H^+ por Al^{+3} e Mg^{+2} . Houve também aparecimento de sílica solúvel, a comprovar a quebra da estrutura; puderam então inferir que todo o Al^{+3} é oriundo da rede dos minerais, evidenciando também uma diminuição da CTC. Tanto a H-montmorilonita como a H-caulinita se alteram para Al-argilas, o que ocorre mais rapidamente na primeira.

Quando os minerais de argila são saturados com H^+ , alteram-se para argilas cujos cations predominantes são Al^{+3} , Fe^{+3} e Mg^{+2} , oriundos da decomposição da estrutura cristalina. Esta afirmativa se baseia no fato de que o H^+ penetra na camada octaedral, deslocando o Al^{+3} , que é o cation mais abundante, colocando-o em solução, de acordo com a seguinte equação proposta por MILLER (56):



COLEMAN (19) mostrou evidências de que nos subsolos aparecem de 2 a 20 e.mg de Al/100g de solo, e quantidades não detectáveis de H^+ . Por outro lado, é aceita a idéia de que a acidez provém da remoção de cations metálicos como Ca^{+2} e Mg^{+2} ou mesmo da remoção pelas culturas, ou ainda através da lixiviação, em que os ions H^+ passam a ocupar as cargas negati-

vas. Ainda sobre esse aspecto, o autor propôs um esquema onde evidencia a hidrólise do Al^{+3} nas argilas:



Com o aumento da hidrólise do Al^{+3} haverá produção de ions H^+ que podem vir a decompor as argilas e provocar a movimentação do Al^{+3} para os pontos de troca na superfície do mineral e finalmente para a solução.

KISSEL et alii (44), observando os tipos de acidez nos solos, verificaram que a hidrólise do $Al(OH)_x$ não deslocável pode ser a responsável pelo aparecimento do H_3O^+ nos extratos de KCl. Sugerem que a proporção desse composto hidrolisado poderia ser uma medida da estabilidade do $Al(OH)_x$ nas entrefaces dos minerais de argila, pois em solos com elevados teores de Al^{+3} os extratos de KCl apresentam quantidades proporcionais de Al^{+3} e H_3O^+ .

SCHOFIELD & TAYLOR (78) consideram que o primeiro estágio da hidrólise do Al^{+3} em soluções salinas se dá através da seguinte equação:



Os resultados encontrados pelos autores mostram relação linear entre pK ($pK = pAlOH + pH - pAl$) e a temperatura. E, pela semelhança encontrada, su

geriram que a hidrólise de Al^{+3} tenha o mesmo mecanismo da ionização da água.

A reação consiste na transferência de um próton de uma molécula de água, durante a hidratação do ion Al^{+3} , para outra molécula de água. Sugeriram que esteja presente somente o ion $AlOH^{+2}$, visto que nas condições experimentais existentes o pH alcançou elevados valores, não interferindo o segundo estágio da hidrólise do Al^{+3} .

SCHWERTMANN & JACKSON (79) sugerem que as cargas das argilas apa^{reçam} devido às substituições isomorfas e que são neutralizadas por comple^{os} que envolvem hidróxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} , que doam ou recebem protons, , com aumento ou diminuição do pH, e que os ions deslocados pelos sais não podem ser identificados como carga da rede mineral.

Portanto os ions Al^{+3} hexahidratados ou hidroxilados são doadores de protons ou receptores de OH^{-} , sendo responsáveis por uma parte da carga dependente de pH. Concluíram os autores que o componente titulável mas não trocável da acidez é o ion $AlOH^{+2}$.

RAGLAND & COLEMAN (69), pesquisando sobre a hidrólise do $AlCl_3$ em solos e suspensões de argila, verificaram que na Al-montmorilonita, após lavagens com soluções diluídas de Al^{+3} , o pH e o Al^{+3} da solução diminuíam, e o Al^{+3} trocável, praticamente, não se alterava. Mas, se os materiais eram lavados alternadamente com KCl N, ácido diluído e novamente KCl N, três moles de H^{+} eram usados para cada mol de Al^{+3} hidrolisado e sorvido.

Pela diminuição do Al^{+3} em solução, os autores concluíram que: (a) houve sorção do $Al(OH)_x$; (b) precipitação da gibbsita ou outra forma

de Al(OH)_x ; e (c) deposição de Al(OH)_x sobre as argilas e outros cristais

LINDSAY et alii (46), pesquisando sobre a atividade iônica do Al^{+3} nos extratos de solo e partindo da premissa que sais de Al^{+3} em soluções aquosas se hidrolisam formando monômeros, observaram as tendências para a formação de polímeros, cuja agregação e tamanho das moléculas formadas dependem da basicidade da solução. A natureza desse processo ainda não está bem conhecida, porém assumiram que o Al^{+3} em soluções muito diluídas e a valores de pH inferiores à 5,50 determinará o primeiro estágio da hidrólise, de acordo com a seguinte equação:



Os pesquisadores acima, tratando suspensões de solos com soluções de CaCl_2 em concentrações variando de 10^{-3} a 10^{-1} M, com o intuito de observar a constância do valor $\text{pH} - 1/3 \text{ pAl}^{+3}$ através dos teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} , verificaram um aumento aparente das concentrações de Al^{+3} e H^+ com o aumento da concentração de CaCl_2 , porém os valores $\text{pH} - 1/3 \text{ pAl}^{+3}$ permaneceram constante e correspondiam ao produto de solubilidade da gibbsita - 2,75 -.

Mirasol & Denison, citados por MAGISTAD (49), afirmaram que o composto mais facilmente atacado por ácidos é a gibbsita, e citam como ácidos mais frequentes no solo o HCl , H_2SO_4 e HNO_3 .

Segundo o autor acima, a quantidade de Al^{+3} na solução depende, pelo menos, de dois fatores: um da quantidade e espécie dos compostos de Al^{+3} e o outro da reação do solo. O Al^{+3} tem grande ação tóxica quando as

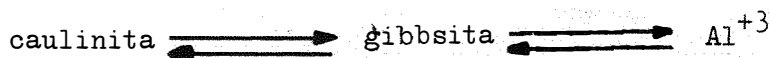
concentrações estão entre 50 e 100 ppm, porém com o pH em torno de 5,00 , provavelmente, ainda encontraremos de 2 a 3 ppm na solução do solo.

O alumínio e o ferro, como hidróxidos, estão ligados às argilas por um mecanismo específico, e por esta razão não podem ser deslocados por soluções de eletrolitos fortes. As cargas assim ocupadas não podem ser ditas "acidez de troca", bem como não serem consideradas como estimativa da percentagem de saturação em bases.

Repetidas extrações com KOAc a pH 7,00 promoveram aumento da CTC e quantidades crescentes de H^+ nas argilas saturadas com Fe^{+3} e Al^{+3} . A redução da CTC foi atribuída à interação entre os polímeros de Al^{+3} e Fe^{+3} . CLARK (15).

TAN et alii (83), estudando o comportamento termodinâmico da caulinita e gibbsita, afirmam serem os minerais mais importantes afetados durante o intemperismo. E as condições que favorecem a formação da haloisita, caulinita e gibbsita nos Ultissolos são temperatura, ressecamento e umidade.

Concluíram os autores que o equilíbrio da caulinita é dependente da gibbsita, de acordo com a equação abaixo:



Se por algum motivo o Al^{+3} é removido, o equilíbrio volta-se para a gibbsita, e a atividade do Al^{+3} é controlada pelo pH dependente; já a estabilidade da gibbsita é controlada por $pH - 1/3 pAl^{+3}$, o qual os autores chamam de "gibbsita potencial".

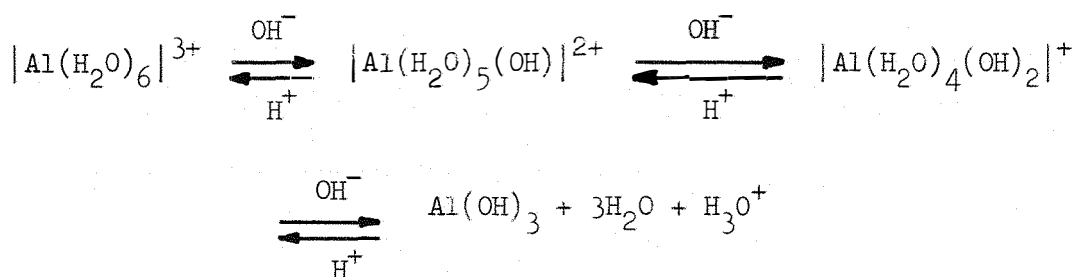
Segundo Mclean et alii, citados por BRAUNE & CATANI (6), a acidez é formada pelos seguintes componentes, em ordem decrescente de atividade: (a) H^+ de carga permanente; (b) Al^{+3} de carga permanente; (c) ions monômeros de Al^{+3} ; (d) ions polímeros de Al^{+3} ; (e) acidez da matéria orgânica; e (f) acidez das ligações Si-OH e/ou Al-OH, sendo que os três últimos podem apresentar a mesma atividade.

A acidez do solo é avaliada pela atividade dos ions H_3O^+ presentes na fase líquida de uma suspensão do solo expressa pelo pH. É evidente que o valor da atividade dos ions H_3O^+ é uma função de diversas variáveis, e dentre elas o alumínio trocável.

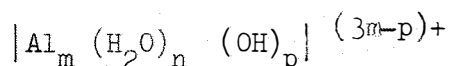
BLACK (2) avalia a acidez sob dois aspectos, o de intensidade e o de quantidade. O aspecto intensidade é caracterizado pela medida da concentração de H^+ , expressa como pH, e o aspecto quantidade caracterizado direta ou indiretamente pelos teores de base requerida para titular o solo a um valor arbitrário estabelecido para ponto de viragem.

CATANI & BITTENCOURT (8) postularam serem os ions H^+ ou H_3O^+ e os monômeros de Al^{+3} adsorvidos, os componentes mais ativos da acidez.

Os ions Al^{+3} em meio aquoso apresentam-se circundados por seis moléculas de água, formando os monômeros trivalentes positivos de fórmula $|Al(H_2O)_6|^{3+}$, e que em água funcionam como ácidos (doadores de protons) dando como produto final $Al(OH)_3$, e por ser dependente de pH, a reação torna-se reversível, podendo ser representada da seguinte maneira:



Da associação dos monômeros, há formação de dímeros, trímeros e finalmente polímeros, e sua formula geral representa-se por:



Autores como CATANI & BITTENCOURT (8) e CATANI & ALONSO (10) reconhecem que a acidez apresenta os seguintes componentes: (a) ions H^+ ou H_3O^+ livres na solução, cuja atividade é medida pelo pH; (b) ions H^+ ou H_3O^+ adsorvidos aos coloides por eletrovalência; (c) monômeros de Al^{+3} adsorvidos aos coloides; (d) ions polímeros de Al^{+3} ; e (e) ions H^+ dos grupos carboxílicos e/ou fenólicos, de ligações covalentes.

IGUE et alii (35) atribui à acidez dois conceitos básicos: um solo é ácido por ter um pH menor que 7,00 e outro pelo fato da CTC de carga permanente não estar completamente saturada com bases.

A acidez de troca é, segundo os autores, a quantidade de H^+ e Al^{+3} extraída com KCl N, existindo porém uma tendência generalizada de se considerar no extrato de KCl como existindo somente Al^{+3} trocável, desprezando-se os ions H^+ aí também presentes.

Thomas, citado por McLEAN (50), evidenciou três faixas de pH, de cunho informativo:

1ª - pH 4,00 - presença de ácidos livres da oxidação de sulfetos,

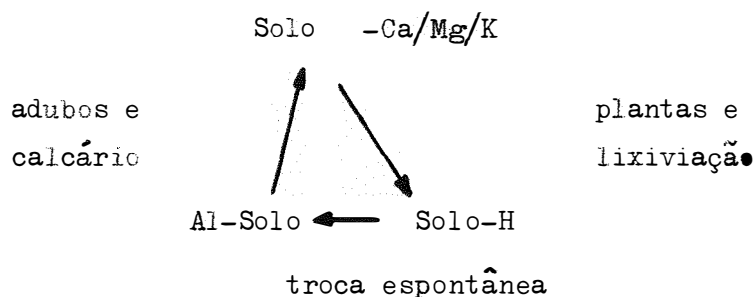
2ª - pH 5,00 - sugere a ocorrência de Al^{+3} trocável, e

3ª - pH 7,8 a 8,2 - indica a presença de $CaCO_3$.

Segundo McLEAN (50), os ions H^+ ligados eletrostaticamente não ocorrem em grandes quantidades, e os presentes têm grande tendência a se dissociar dos grupos OH^- das ligações covalentes; portanto o Al^{+3} se hidrolisa à medida que o pH aumenta liberando ions H^+ .

BLOONFIELD et alii (4) conceituam acidez como sendo o resultado da lixiviação mais ou menos prolongada, cuja primeira fase é a eliminação das bases. Após esse estágio os ions H^+ penetram no complexo sortivo, dando como resultado um solo H-saturado, vindo esta circunstância a favorecer a decomposição das argilas com liberação de SiO_2 e óxidos hidratados de Al^{+3} e Fe^{+3} que serão posteriormente solubilizados por ions H^+ , colocando Al^{+3} em solução.

Bornemiza, citado por BLOONFIELD et alii (4), sugere um esquema sobre o desenvolvimento da acidez e da recuperação da fertilidade dos solos:



2.3. Uso do KCl como extrator e a determinação do alumínio trocável

O Al^{+3} tem sido evidenciado como o cation predominante nos solos

ácidos, sendo deslocado por soluções salinas neutras, considerado como acidez de carga permanente. Portanto, a principal ação da calagem é inativar o Al^{+3} solúvel ou reativo, e inúmeros métodos para a sua extração têm sido propostos. BHUMBLA & McLEAN (1)

Inúmeros trabalhos evidenciam que o Al^{+3} tem comportamento trocável similar às bases trocáveis e que o extrator mais comum é o KCl N, onde o K^{+} é preferencial ao Al^{+3} , nesta concentração. BLACK (2)

CHERNOV (14), com bases em dados experimentais, chegou à conclusão de que a acidez da parte mineral dos podzolicos e terras vermelhas deve-se ao conteúdo de Al^{+3} em estado de adsorção, e é devido: (1) à equivalência entre a acidez titulável e o conteúdo de Al^{+3} extraído com KCl; (2) à alta energia de adsorção dos ions Al^{+3} aos solos em comparação com os ions H^{+} ; e (3) ao estabelecimento de condições que governam a existência de diferentes formas de Al^{+3} na solução e na fase sólida.

Em seu trabalho a determinação da acidez trocável, após remoção dos cations com HCl 0,05 N, mostrou que o teor de Al^{+3} extraído com KCl é muito maior que o dos ions H^{+} . Sugeriu também que há variação nos teores de H^{+} e Al^{+3} com o tempo de contato entre o solo e a solução extratora.

Trabalhando com argila montmorilonita e efetuando lavagens com HCl 1N, e em seguida tratando com KCl 1N encontrou uma relação H/Al de 9,6 (90,6% de H^{+} e 9,4% de Al^{+3}). Após 44 horas de contato com a solução de KCl, a relação anterior assumiu valores menores que um, provando grande quantidade adsorvida de Al^{+3} , podendo concluir que os ions K^{+} deslocam H^{+} e Al^{+3} trocáveis.

COLEMAN & THOMAS (22) sugerem que uma apreciável porção da carga negativa permanente das argilas e solos ácidos está ocupada por ions Al^{+3} e H^+ , chamada de acidez de troca. Porém a distribuição relativa desses ions tem sido assunto de polêmicas nestes últimos 50 anos.

Os ions trocáveis Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} deslocados por sais neutros são os mais comuns nos solos, devendo, portanto, existir dois componentes da acidez: a acidez trocável por sal neutro e a acidez titulável, mas não trocável. Quanto à acidez trocável, é função do tipo de extrator usado (KCl , $CaCl_2$ ou $NaCl$), e a acidez titulável é a quantidade de ácido neutralizado a um determinado pH. A acidez trocável é devida grandemente aos monômeros de Al^{+3} , e estes, quando deslocados dos minerais de argila por outros cations, sofrem hidrólise em solução com diminuição do pH, e a maioria dos produtos de hidrólise são reabsorvidos, aumentando ainda mais a hidrólise e os ions H^+ liberados irão reagir, decompor ou dissolver os minerais do solo.

Veitch, citado por SCHOFIELD (77), deu atenção à presença de Al^{+3} como cloreto em extratos N de $NaCl$, e sua precipitação como hidróxido quando o extrato era titulado com uma base, vindo a sugerir que o Al^{+3} é trazido à solução por troca básica.

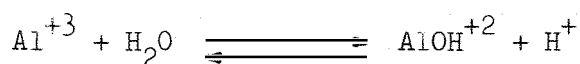
SCHOFIELD (77), citando Bradfield, diz que este verificou quando da titulação de suspensões de argilas de quatro solos ácidos com $CaCl_2$ e $NaOH$, que as argilas assim tituladas tinham comportamento similar aos dos ácidos fracos, e pôde concluir que os grupos OH^- da base adicionada se combinavam com o Al^{+3} , formando hidróxidos.

PRATT & BAIR (65), pesquisando sobre a acidez dos solos, chegaram à conclusão de que a valores de $\text{pH} \geq 5,50$ toda a acidez é titulável, mas não trocável, sendo deslocada somente por sais tamponados.

DEWAN & RICH (27), trabalhando com sete solos apresentando grande variação de materiais trocáveis, e por titulações condutimétricas com $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e NaOAc , usando como extratores KCl , NH_4OAc a pH 4,80 e $\text{BaCl}_2 + \text{TEA}$ pH 8,20, chegaram à conclusão de que o KCl não extrai outras formas de Al^{+3} que não as trocáveis. E, quando a troca é restrita, a hidrólise pode ocasionar baixos resultados para o Al^{+3} e elevados para H^+ .

FRINK & SAWHNEY (29), usando soluções salinas de Al^{+3} em graus diferentes de diluição, verificaram que após titulação alcalimétrica as soluções pareciam estar supersaturadas com respeito a gibbsita e, que os polímeros são compostos intermediários na precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

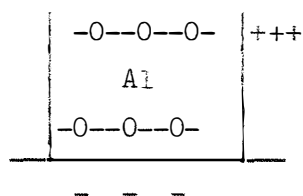
Pelas considerações acima efetuadas, puderam sugerir que, em soluções diluídas de Al^{+3} , este é precipitado estequiometricamente com a base titulante, e que o pH da solução é controlado pelo primeiro estágio da hidrólise remanescente, de acordo com a seguinte equação:



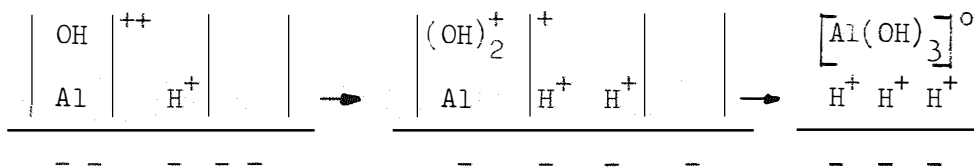
JENNY (39), investigando o comportamento ácido das argilas e as características de troca do Al^{+3} , mostrou possibilidades e algumas inferências sobre o assunto.

O Al^{+3} tem forte afinidade para o O^- e OH^- , razão por que pode-

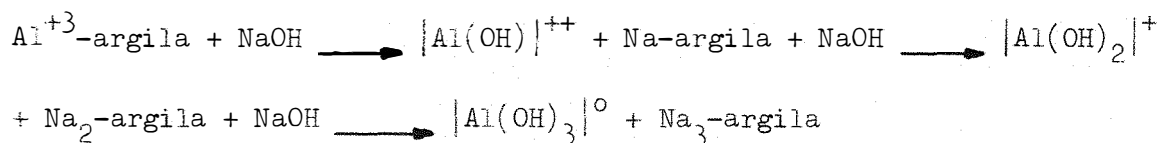
ria ser dificilmente trocável, porém a solução de KCl é conhecida por deslocá-lo rapidamente, na qual é ácido e titulável. Presumivelmente, o Al^{+3} adsorvido está hidratado octaedralmente, e talvez menos fortemente ligado por pontes de H^+ , segundo o esquema:



Continuando, sugere a existência do Al^{+3} com suas três cargas distribuídas ao longo de 12 H^+ e, em coordenação 6 com as moléculas de água, de modo que cada um teria uma valência de 0,25, havendo a possibilidade do KCl deslocar simultaneamente $[Al(H_2O)_6]^{+++}$ bem como ions H^+ , podendo ser representado:



O $Al(OH)_3$ assim precipitado poderia coexistir com a H-argila. A reação de neutralização do Al^{+3} adsorvido às partículas com o NaOH poderia ser:



Finalizando o autor sugere uma mudança de termos tais como "acidez de troca" ou "decomposição salina neutra", devendo ser substituídos

por termos como "acidez de carga permanente" ou "ions H^+ e Al^{+3} ligados eletrostaticamente". A acidez determinada pelo $BaCl_2$ a pH 8,20 chamar de "acidez de pH dependente" ao invés de "acidez hidrolítica". Portanto as recomendações de calagem diferem devido aos métodos baseados na "acidez de carga permanente" ou na "acidez de carga dependente".

Lin & Coleman, citados por KAMPRATH (40), mostraram que uma solução neutra de sal como o KCl remove o Al^{+3} trocável, mas não desloca $Al(OH)_3$, e o cation corresponde aproximadamente à quantidade de base usada entre o ponto de viragem do metil orange (pH 3,10 - 4,40) e o da fenolftaleína (pH 8,00 - 9,60).

McLEAN et alii (53), estudando o comportamento de solos de Ohio frente a doses crescentes de calcário, verificaram uma mudança na CTC medida com sais neutros, bem como na acidez dependente de pH determinada com $BaCl_2$ + TEA. Supuseram que após exaustivas lavagens com KCl algum componente ainda existente reagisse com o tampão de TEA, sendo incluído como acidez dependente de pH.

Essa variação foi atribuída à presença de hidróxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} e à matéria orgânica, sendo que os hidróxidos, quando possuem menos de três OH^- , têm carga positiva vindo a bloquear certo número de cargas negativas, e parecem ter um máximo, a pH entre 4,00 e 5,00, tornando-se praticamente nulos a pH 8,00.

Em solos ou argilas extensivamente cobertos com os hidróxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} , quando os ions são deslocados por KCl, as quantidades assim determinadas podem ser menores que a carga permanente da rede, devido

à interação entre a argila e esses compostos.

PEECH & BRADFIELD (61), comentando sobre os métodos de determinação de calcário, dizem que o mecanismo pelo qual o Fe^{+3} e o Al^{+3} são trazidos à solução na presença de soluções salinas, ainda não está bem esclarecido, e parece ser realizado por dois caminhos:

- 1) . as argilas ácidas contêm H^+ , Al^{+3} e Fe^{+3} trocáveis, sendo estes simplesmente trocados com o cation do sal;
- 2) . os ions Al^{+3} e Fe^{+3} são liberados dos solos ácidos pela extração salina, e por reações secundárias há dissolução ou decomposição da argila e outros minerais do solo, na presença de ácidos fortes formados com o deslocamento do H^+ trocável do anion do sal adicionado.

Há autores que afirmam que o Al^{+3} trocável não está em equilíbrio com o Al^{+3} da solução, e a quantidade extraída depende do tempo de extração e da relação solo: solução e do cation deslocante.

As extrações com KCl deslocam o Al^{+3} trocável, sendo este rapidamente neutralizado pela calagem. Já a extração do Al^{+3} com NH_4OAc a pH 4,80 inclui as formas trocáveis e não trocáveis. Porém a neutralização das formas não trocáveis se dá mais lentamente. PIONKE & COREY (62)

RICH (75) sugere que concentrações de KCl maiores que 0,5 N tornam este sal o mais eficiente trocador de Al^{+3} na montmorilonita, quando comparada com CaCl_2 e o NaCl .

No caso da vermiculita, sais neutros, especialmente os de K, tendem a reduzir a hidrólise do Al^{+3} nos pontos de troca, e que durante a ti

tulação certos cations podem adsorver parcialmente grupos $Al(OH)_x$.

SKEEN & SUMNER (81), testando vários extratores para Al^{+3} em so los ácidos, verificaram que o cation mais eficiente para o deslocamento do Al^{+3} foi o NH_4^+ , seguindo-se a ele o K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e Na^+ , e atribuíram essa eficiência ao raio do cation hidratado - $5,4 \text{ \AA}$.

Testaram também o efeito do anion, sendo o ideal aquele que minimizasse a quebra dos compostos de Al^{+3} , pois uma vez quebrados não são trocáveis. Os acetatos deram bons resultados, porém, pelos altos valores obtidos, supuseram que o anion acetato afeta as propriedades de superfície. E concluíram que o uso do NH_4Cl é o mais eficiente extrator, pois nessa forma há um rápido deslocamento do Al^{+3} trocável e menor quantidade de Al^{+3} não trocável.

2.4. Neutralização da acidez e efeitos sobre a Capacidade de Troca Catiônica e ions Cálcio, Magnésio e Potássio trocáveis

COLEMAN et alii (21), estudando a resposta das plantas à calagem, afirmam que esta promove uma mudança no solo, principalmente quanto: à solubilidade de substâncias tóxicas, com maior frequência o Al^{+3} e o manganês; maior disponibilidade de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e P; solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e efeitos sobre a população e atividade microbiana nos solos.

Sugerem os autores que a acidez medida pelos métodos convencionais incluem dois componentes: um referente à "acidez de carga permanente", identificado como Al^{+3} trocável em KCl N, e o outro um componente a-

dicional não trocável extraído por soluções salinas tamponadas, que poderiam ser tituladas numa faixa de pH de 5,00 a 8,00, e admitem que a soma dos cations Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} deslocados pelo KCl represente a CTC de carga permanente, oriunda das substituições isomorfias.

Quando da adição de calcário, a concentração de Al^{+3} diminui devido à precipitação ou conversão a formas hidroxilônicas não trocáveis, e a concentração de manganês acompanha esse processo pela precipitação ou oxidação, havendo como consequência aumento nas concentrações de Ca^{+2} , Mg^{+2} e na percentagem de saturação em bases.

Segundo COLEMAN & THOMAS (22), a razão de neutralização e os produ^{to}s finais da reação ainda não estão bem conhecidos, porém os primeiros ions perdidos no solo são provavelmente, os de H^{+} , seguidos pelos monôme^{ros} de Al^{+3} e como produtos finais os hidróxidos de Al^{+3} e Fe^{+3} na forma de precipitados, deixando livre certo número de cargas negativas que serão ocupadas pelo Ca^{+2} e Mg^{+2} do calcário adicionado.

KAMPRATH (40), sobre a neutralização dos ions Al^{+3} e H^{+} trocá^{veis} e do suprimento de Ca^{+2} e Mg^{+2} , propõe a seguinte equação de neutralização da acidez:



O autor, trabalhando com três solos minerais e um turfoso, observou que, na dose de valor 150% à do teor de Al^{+3} original, a neutralização foi de 80%, não sendo eficientes doses superiores àquela. Recomendou, por tanto, que as quantidades de calcário naqueles solos ácidos, o uso de um

fator 1,5 a 2,0 vezes o Al^{+3} trocável resultavam em um índice de saturação em Al^{+3} ("m") menor que 15% e, para solos túrfosos, um fator de 2,0 a 3,0 vezes a do Al^{+3} trocável.

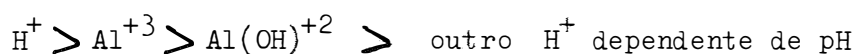
KAMPRATH (41) evidencia a presença de Al^{+3} trocável nos solos ácidos dos EUA com valores de $pH \leq 5,00$, cation este considerado fator de baixa produtividade naqueles solos. O autor, procurando verificar as formas de acidez neutralizadas com quantidades de calcário baseada no teor de Al^{+3} , e a variação do valor "m" influenciada pelo teor de matéria orgânica, concluiu para os ultissolos, que: (a) as quantidades adicionadas reagem primeiramente com o Al^{+3} trocável; (b) quantidades de calcário superiores a 1,5 vezes o Al^{+3} trocável a maioria da reação se dará com a acidez não trocável; (c) o fator 1,5 foi suficiente para neutralizar 86% do teor original de Al^{+3} trocável, reduzindo o valor "m" para menos de 15%; e (d) nos solos a serem fertilizados deve-se reduzir ao máximo o valor "m", pois teremos uma maior uniformidade do pH.

McLEAN (50), conceituando a necessidade de calagem, propõe: "a necessidade de calagem de um solo é a quantidade de calcário ou outro material básico necessário à neutralização da acidez, dissociada ou não, numa determinada faixa de condições iniciais à outra selecionadamente neutra ou menos ácida, ou ideal a uma determinada cultura".

Evidencia também o autor, sobre os principais fatores que afetam a necessidade de calagem, e dentre eles podemos citar: grau de intemperismo (fonte primária de H^+); teor de argila (maior número de pontos de troca, maior acúmulo de $Al(OH)_3$ polimerizados, segundo Jackson, citado por McLEAN

(50); teor de matéria orgânica (na adsorção de cations e formação de complexos e quelatos) e formas de acidez presentes, que virão a compor a acidez total do solo. Ions H^+ que deslocaram outros cations se acumulam a um certo limite máximo, e quando a uma determinada concentração de H^+ , ocorre reação com o cristal, ficando adsorvido internamente deslocando simultaneamente Al^{+3} . Com a remoção dos ions H^+ da solução há elevação do pH devido à neutralização do Al^{+3} formando $Al(OH)^{+2}$ e $Al(OH)_2^+$, sendo o último não complexado pela matéria orgânica, porém se polimerizam sobre a superfície das argilas como camadas contínuas ou "ilhas de acidez" não trocável, segundo Jackson, citado por McLEAN (50).

Autores como COLEMAN (18), COLEMAN & THOMAS (22) e McLEAN(50) concordam que, quando da aplicação de calcário, a seqüência de neutralização dos cations ácidos é a seguinte:



McLEAN et alii (51), evidenciando a importância do Al^{+3} como fator de recomendação de calcário, testou três métodos em 101 solos de Ohio; Woodruff, Mehlich e o SMP.

Verificaram que o método de Woodruff (incubação por 17 meses) indicou cerca de 42% menos que a quantidade de calcário exigida pelo SMP. Em contraste, o método de Mehlich indicou cerca de 96% mais que a do SMP.

Os métodos de Woodruff e Mehlich concluíram que são rígidos na determinação da acidez em solos com elevados teores de Al^{+3} , indicando os autores acima o método SMP por ser este mais suave, indicando a acidez atual do solo.

ramente, do H^+ e à medida que o pH aumenta, o Al^{+3} sofrerá hidrólise com produção de ions H^+ em quantidades equivalentes ao de Al^{+3} presente.

Ressalta-se, por outro lado, a importância da calagem na agricultura, quanto à disponibilidade de P, de micronutrientes, nitrificação e fixação do N, e também sobre as condições físicas dos solos. TISDALE & NELSON (84)

REEVE & SUMNER (73) dizem que a aplicação de calcário aos solos ácidos é comumente usada para elevar o pH próximo à neutralidade, e exercer efeitos benéficos sobre a baixa saturação em bases, toxidez pelo Al^{+3} e fixação de P, podendo esses fatores serem eliminados ou favoravelmente afetados.

Diversos autores não recomendam aplicação do calcário a pH maior que 6,50, porquanto induzirá a precipitação do P e deficiência de microelementos, com exceção do MO.

Os autores acima citados, trabalhando com grama Trudan (Trudan grass), verificaram um aumento na produção na razão direta da aplicação de P. A relação entre produção e "índice de alumínio trocável" - IAT - foi afetada pelas quantidades de P aplicadas (40 e 200 ppm), podendo concluir que o P e o Al^{+3} são fatores independentes sobre a produção.

Houve boa correlação entre o IAT e o calcário, sendo a máxima produção alcançada quando o IAT era de 0,2 e.mg/100g.

A pequena eficiência para a neutralização do Al^{+3} trocável é atribuída, parcialmente, à extração incompleta desse cátion. O uso do Al^{+3}

trocável como critério de recomendações de calcário é limitado a um grupo de solos que tenham inúmeros caracteres similares, sendo de cunho prático, e um fator quantitativo, não se tendo idéia de sua intensidade.

Santana et alii, citado por IGUE (35), trabalhando com solos da região cacaueira da Bahia a fim de neutralizar o Al^{+3} trocável pelo método preconizado por KAMPRATH (40) e REEVE & SUMNER (73), verificaram que para oxissolos houve aumento linear na produção com as quantidades crescentes de calcário, enquanto que para alfissolos o máximo foi atingido com a dose 1,5 vezes a do Al^{+3} trocável.

Tal fato evidenciou que o método estimou bem a calagem para os alfissolos, mas subestimou para os oxissolos.

SKEEN & SUMNER (82), medindo o Al^{+3} trocável em solos ácidos nos extratos salinos oriundos de extrações sucessivas, afirmaram que muitas vezes as quantidades de Al^{+3} extraídas com sais neutros excedem a CTC, nas quais temos que separar as formas trocáveis e não trocáveis no extrato. Assume-se para tal fato que a parte não trocável é constante, e por subtração do teor de Al^{+3} total, conseguida através de extrações sucessivas, encontramos o teor de Al^{+3} trocável.

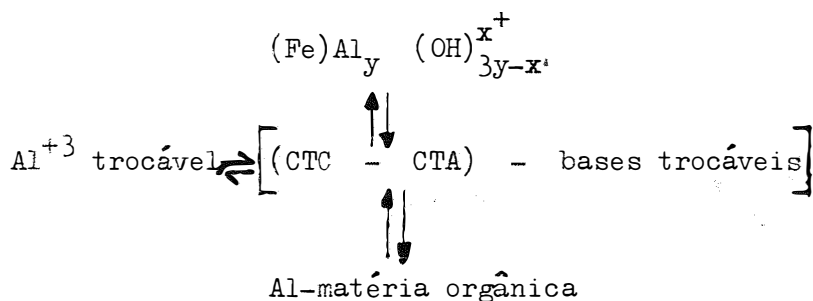
SAWHNEY et alii (76), estudando a acidez trocável oriunda da CTC de pH dependente, estimada através da diferença entre os tratamentos com NaOAc a pH 8,20 e a CTC determinada com sal neutro, e ainda efetuando um novo tratamento com NaOAc a pH 4,80, verificaram que, devido ao último tratamento, houve decréscimo da CTC. Atribuíram esse fato a fração orgânica pela grande protonação dos grupos ácidos a valores de pH mais baixos, e a

CTC remanescente ao Fe^{+3} e ao Al^{+3} . E chegaram a conclusão de que a CTC de pH dependente é devida aos grupos dissociados da matéria orgânica.

A carga dependente de pH é equivalente à acidez titulável ou acidez dependente de pH, segundo autores como Pratt & Bair (65), Villiers & Jackson, citados por REEVE & SUMNER (74). A carga dependente de pH é devida a fatores como: desprotonização de ácidos fracos da matéria orgânica ou liberação, nos pontos de troca, dos complexos de Al^{+3} precipitado; diminuição das cargas negativas das substituições isomorficas, pela desprotonização dos grupos $Al-OH$ e também o comportamento anfotérico dos óxidos de Al^{+3} e Fe^{+3} .

Em trabalhos anteriores REEVE & SUMNER (74) mostraram não haver correlação entre o Al^{+3} trocável e a CTC a pH 7,00. Por outro lado, não há ainda concordância entre as formas trocáveis e não trocáveis nos solos. Concluíram que sesquióxidos positivamente carregados não são solúveis em soluções de sais podendo ocupar ou bloquear as cargas negativas.

Propõem os autores uma equação onde evidenciam as formas de Al^{+3} que são governadas primeiramente pela CTC líquida (CTC a pH de campo - CTA) e bases trocáveis e, por último, pelo pH:



Os hidróxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} podem bloquear a CTC ou neutralizá-

la pela interação da dupla camada. O Al^{+3} ligado a matéria orgânica está em equilíbrio com o Al^{+3} trocável, sendo este dependente da CTC líquida e das bases trocáveis.

PRATT (64) reporta que solos com pouca ou nenhuma carga permanente há pouca ou nenhuma formação de Al^{+3} trocável, já que o Al^{+3} solúvel é naturalmente baixo o oposto é válido para solos com elevada carga permanente.

O autor conceituou fator de calagem como sendo a quantidade de calcário realmente necessária no campo para trazer o pH a um determinado valor, dividido pela estimativa feita em laboratório ou na estufa. Geralmente, está em torno de 2,0, mas por vezes torna-se maior devido à mistura deficiente do calcário com o solo, no campo.

Nos solos tropicais e subtropicais, esse valor pode ser mais elevado devida a alta precipitação, e pela movimentação de cations Ca^{+2} e Mg^{+2} no perfil do solo.

NYE et alii (59) descrevem um método no qual é estudada a troca iônica envolvendo Al^{+3} , K^{+} , Na^{+} e Ca^{+2} , em presença da montmorilonita e caulinita em podzolicos e latossolos, e concluíram: (a) há grande afinidade de de argila com o K^{+} , quando a saturação deste é pequena; (b) há uma menor afinidade para o Ca^{+2} do que para o K^{+} , quando o Al^{+3} ocupa grande parte dos pontos de troca; (c) grande eficiência do KCl no deslocamento do Al^{+3} ; (d) a impossibilidade prática no deslocamento de todo o Al^{+3} trocável com solução de Ca^{+2} , K^{+} ou Na^{+} e (e) nos solos com baixa concentração salina, quantidades apreciáveis de Al^{+3} trocável são encontradas quando a

saturação em Al^{+3} é maior que 60%.

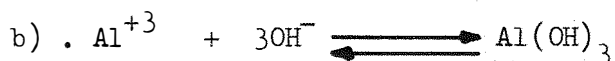
Há muito que se procura estabelecer testes ou métodos rápidos de se avaliar a exigência de calcário. Exigência esta que não constitui ou não está ligada a uma característica química ou físico-química definida do solo, e as tentativas de se estabelecer um método adequado têm sido numerosas.

Correlacionando-se o pH da suspensão aquosa (1: 2,5) e o teor de Al^{+3} trocável, foi encontrada a equação $Al^{+3} = -2,49 \text{ pH} + 14,11$ $r = -0,70^{***}$. Portanto o pH onde não é mais esperado encontrar-se Al^{+3} será 5,70. CATANI & ALONSO (11)

RAIJ et alii (66), utilizando horizontes superficiais de solos com B textural e B latossolico do Estado de São Paulo, acharam correlação positiva entre o pH e o $V\%$, tanto nos horizontes superficiais como nos B_2 dos solos latossolicos.

Concluíram que o pH pode dar uma idéia da saturação em bases dos solos e ser de utilidade prática quando em condições de campo pudermos estimar o pH. Contudo, as conclusões nesse sentido poderão ser um tanto falhas, ao considerar-se horizontes mais profundos.

Segundo TURNER et alii (85), duas reações, troca e precipitação, ocorrem quando $Ca(OH)_2$ é adicionado a uma suspensão de argila saturada com Al^{+3} , podendo ser representadas da seguinte maneira:



Onde Al^{+3} , Ca^{+2} e OH^- representam ions na soluçãõ e Alx_3 e Cax_2 cations na fase trocãvel, ocupando cargas negativas permanentes. Devido ao fato do $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado variar com o grau de saturaçãõ em Ca^{+2} no sistema, é õbvio que a precipitaçãõ deste nãõ descreve completamente o destino do Al^{+3} deslocado pelo Ca^{+2} durante a reaçaõ.

2.5. Alumínio e plantas

Os efeitos dos ions alumínio sobre os vegetais, apesar destes serem variavelmente resistentes às suas concentrações, constituem assunto de grande interesse agronômico.

Mesmo nãõ tendo sido conduzido ensaios com plantas, e pelas razões acima expostas, houve-se por bem incluir uma sucinta revisãõ bibliogrãfica sobre o assunto.

Vlamis, citado por BLACK (2), trabalhando com cevada, verificou que as variações na produçãõ estavam na dependência da concentraçãõ de Al^{+3} , e nãõ diretamente do pH, Ca^{+2} ou Mg^{+2} na soluçãõ.

Foy & Brown, citados por BLACK (2), verificaram que um excesso de Al^{+3} causava diminuiçãõ na absorçãõ de P, Ca^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Na^+ e B pelo algodoeiro.

EVANS & KAMPRATH (28), sobre o Al^{+3} , afirma ser este cation o mais abundante elemento nos solos orgãnicos, e quando liberado pela açãõõ intemperismo sofre hidrõlise, aumentando a acidez. Por tal fato, torna-se tóxico à maioria das plantas, mas elas apresentam resistência variãvel de espécie para espécie. Aparentemente, a matéria orgãnica tem alguma influ-

ência na disponibilidade do Al^{+3} às plantas, pois as mesmas se desenvolvem satisfatoriamente em solos orgânicos com pH baixo.

Trabalhando com milho, verificaram um aumento no crescimento quando se efetuou calagem nas parcelas cuja saturação em Al^{+3} era maior que 70%; o mesmo aconteceu com a soja, quando a saturação era maior que 30%. Ao se correlacionar calagem com concentração de Al^{+3} , houve resposta ao corretivo pela cultura do milho, quando a concentração em Al^{+3} era maior que 0,4 e.mg/100g, e pela cultura do feijão quando esta era maior que 0,2 e.mg/100g.

PRATT (64) cita o pH e o Al^{+3} como fatores que afetam o desenvolvimento das plantas. Por outro lado afirma que a concentração de 1 ppm é tóxico a um grande número de plantas, interferindo nas funções biológicas do sistema radicular a ponto de cercear o seu crescimento.

Existe pouca ou nenhuma ocorrência de Al^{+3} solúvel a valores de pH entre 5,20 e 7,50, porém ele pode se apresentar com valores elevados a pH entre 4,00 e 5,00, dependendo da natureza do solo e da razão direta da concentração salina.

RAGLAND & COLEMAN (68), estudando numerosos solos americanos, verificaram que grande porção de CTC estava ocupada pelo Al^{+3} , e sugeriram maiores pesquisas sobre as relações entre a saturação do cation em relação à CTC e a concentração de Al^{+3} na solução do solo.

Em trabalhos com plantas os autores verificaram que: (a) a quantidade de Al^{+3} e a percentagem de saturação em Al^{+3} nos subsolos da catena de Norfolk aumentaram com o decréscimo da drenagem; (b) o desenvolvimento das raízes de sorgo diminuiu com o aumento da saturação em Al^{+3} , havendo

bom desenvolvimento nas parcelas onde era aplicado calcário; (e) a adição de sais neutros aos solos que não receberam calcário aumentou grandemente a concentração salina, provocando diminuição das raízes do milho. A aplicação de calcário reduziu a concentração salina, promovendo bom desenvolvimento radicular mesmo nas maiores concentrações de KCl.

2.6. Problemas sobre o fósforo e sua fixação ou retenção pelos solos

HSU (34) comenta sobre os termos precipitação e adsorção de fosfatos pelos solos. Refere como precipitação aos precipitados solúveis de Al^{+3} e Fe^{+3} em condições ácidas, e de Ca^{+2} em condições alcalinas. E como adsorção, um caso especial de precipitação, no qual o Al^{+3} e o Fe^{+3} permanecem como constituintes da fase original com o PO_4^{-3} através da força residual da superfície.

A precipitação ocorre quando o fosfato remove Al^{+3} ou Fe^{+3} da estrutura, precipitando-se em uma nova fase, e adsorção ocorre quando o fosfato pode quebrar parte das ligações Si-O-Al ou Al-OH, deixando ainda na estrutura certa quantidade de Al^{+3} e Fe^{+3} , sendo um fenômeno idêntico à substituição isomorfa.

A fixação do PO_4^{-3} apresenta dois estágios distintos de reação: (1ª) é um processo ultra-rápido, podendo se dar no espaço de minutos ou até poucas horas e (2ª) é um processo mais lento.

O autor prediz que ions Al^{+3} e Fe^{+3} não governam a concentração de PO_4^{-3} na solução, mas sim os hidróxidos amorfos desses ions, pois eles

estão na dependência do pH que os governa, e se tornam negligíveis a valores de $\text{pH} > 5,00$, sendo a concentração de PO_4^{-3} em solução governada pelo produto de solubilidade desses compostos.

Conclui o autor que o conhecimento de cations fixadores de PO_4^{-3} ou, particularmente, hidróxidos amorfos de Al^{+3} e óxidos de Fe^{+3} , são mais importantes do que o estudo sobre a solubilidade dos compostos fosfatados.

DEAN (25), estudando solos do Havai, propôs as possíveis composições das frações de fósforo no solo:

- a) solúveis em soluções alcalinas - fosfatos de Fe^{+3} e Al^{+3} e fosfatos mono e dicálcicos;
- b) solúveis em ácidos mas insolúveis em soluções alcalinas - apatita e fosfato tricálcico;
- c) fosfatos orgânicos - combinações orgânicas de P ; e
- d) fósforo insolúvel - composição desconhecida.

Os estudos sobre fixação evidenciaram formação de fosfatos básicos de Fe^{+3} e/ou Al^{+3} após aplicação de P, e puderam concluir que: o P adicionado a solos ácidos tende a se acumular como formas alcalinas solúveis; o P adicionado a solos calcários ou neutros tende a se acumular nas formas ácidas solúveis, e as formas insolúveis podem ter origem no material originário.

COLE et alii (16), verificando a natureza da sorção do PO_4^{-3} pelo CaCO_3 , conceituou que o carbonato de cálcio tende a diminuir a solubilidade do fósforo, porém poucas informações existem acerca das reações que ocorrem quando adubos fosfatados são adicionados. Há possibilidades de ,

quando da aplicação do PO_4^{-3} , haver formação de fosfato dicálcico, sendo este um contínuo supridor de elemento às plantas. Recentes trabalhos mostram haver adsorção do P ao carbonato de cálcio quando as concentrações de P são baixas, e precipitação quando a concentração é elevada.

Em concentrações elevadas de CaCO_3 , há precipitação de fosfato tricálcico, porquanto o fosfato dicálcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um estágio intermediário da fosfatização do calcário. Este último é decomposto pela ação da água, portanto é de se esperar teores maiores de P do que Ca^{+2} na solução.

Concluíram os autores que quando adubos fosfatados estão em presença de CaCO_3 há rápida formação de uma monocamada de P sobre o carbonato, e é esperado encontrar-se elevadas concentrações de P nas proximidades das partículas dos fertilizantes, havendo aí grande precipitação de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

HSU (33), tratando solos fracamente ácidos com soluções diluídas de PO_4^{-3} a pH 7,00, com o intuito de estudar o mecanismo de fixação, verificou duas reações: uma rápida, presumivelmente, devido à adsorção em superfície com os hidróxidos amorfos de Al^{+3} e óxidos de Fe^{+3} e, outra mais demorada devida aos mesmos elementos da primeira, porém estes desenvolvidos durante o experimento.

O trabalho mostrou evidências de que a variscita e strengita não são produtos de fixação. Tendo sido sugerido que a adsorção e precipitação são basicamente o mesmo mecanismo, resultante da atração entre o Al^{+3} e Fe^{+3} e o PO_4^{-3} .

Outra conclusão a que chegou o autor é de que a maior parte do fosfato foi fixado ao Al^{+3} , seguindo-o o Fe^{+3} , porquanto o fosfato de cálcio não variou. Os hidróxidos amorfos de Al^{+3} e óxidos de Fe^{+3} existentes na maioria dos solos, talvez sejam os responsáveis pela rápida fixação do PO_4^{-3} , pois sua remoção promoveu grande acréscimo na disponibilidade do P.

BLACK (3) cita trabalhos de Murphy & Stout, onde evidenciam a fixação de P pela caulinita, afirmando sua alta capacidade fixadora em condições de extrema acidez, esta diminui com o aumento do pH ou mesmo devido à presença de grupos OH^- em suas camadas. O citado autor afirma que há penetração do fosfato na estrutura cristalina, deslocando alguns grupos OH^- , podendo também haver fixação nesses grupos desde pH 3,00 à 7,00. BLACK (3), tratando argilas onde variou as proporções de solo, concentração da solução e volume do extrator, em dois períodos de contacto; 48 horas de agitação ininterruptas e 30 dias com agitações esporádicas, verificou que, a fixação pelos OH^- da caulinita é dependente de uma série de fatores, como: grau de subdivisão da argila, pH da solução, concentração de PO_4^{-3} e tempo de contato. Os resultados mostraram que a fixação não se verifica em soluções diluídas de P, até que as argilas tenham superfícies específicas suficientemente grandes para que ocorra a fixação. Soluções mais concentradas podem fixar PO_4^{-3} por substituições dos grupos OH^- . Outros responsáveis pela fixação são os óxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} recobrando as argilas e, uma vez fixado o P, sua liberação é dependente dos teores de óxidos livres na solução. A máxima fixação do P devida aos grupos OH^- se deu a valores de pH entre 3,00 e 4,00, e a devida ao Al^{+3} se deu entre pH 5,00 e 7,00.

COLEMAN (18), trabalhando com argila montmorilonita e caulinita, com o intuito de observar o mecanismo de adsorção, efetuou tratamentos cujos objetivos eram estudar a fixação antes e depois da remoção dos óxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} , bem como determinar se a precipitação por aqueles ions é responsável pela fixação do P.

Concluiu que a adsorção do PO_4^{-3} na caulinita e montmorilonita é devida, primeiramente, aos ions Al^{+3} e Fe^{+3} livres. Ambas as argilas adsorvem fosfato, porém a quantidade fixada é determinada pela atividade do Al^{+3} e do Fe^{+3} na solução.

COLEMAN (17), pesquisando sobre o mecanismo da fixação de fosfato pela caulinita e montmorilonita, verificou que dentro de uma faixa de pH, em ambas as argilas, a maior fixação se deu nas primeiras 24 horas. Nas curvas representativas de fixação nas duas argilas, endenciaram haver dois tipos distintos quanto ao mecanismo: um que opera a $pH > 5,00$, de fixação imediata, e outro que opera a $pH < 5,00$, fixando mais vagarosamente.

No que se refere à fixação por troca aniônica, não se sabe ao certo se há substituição do OH^- pelo PO_4^{-3} , ou se é o OH^- dos óxidos hidratados que o fixam, pois nos resultados obtidos o pH não sofreu variação quando da remoção desses óxidos hidratados, o que sugere não haver troca entre o PO_4^{-3} e o OH^- da rede cristalina, mas sim com os óxidos.

COLEMAN et alii (23), a despeito do grande interesse dado aos fosfatos de Fe^{+3} e Al^{+3} como produtos finais das reações do ortofosfato nos solos, pouca atenção tem sido dada ao Al^{+3} trocável como reagente.

Os resultados experimentais mostraram que houve correlação posi-

tiva entre o P adsorvido e o Al^{+3} trocável. Encontraram valores crescentes na adsorção com o aumento do pH, sendo que a valores de 3,50 a adsorção correspondeu a 24% do Al^{+3} trocável, a pH 5,00, 70% e a pH 7,00 cerca de 97%. Isto sugere que sistemas com Al-argilas não contêm suficientes eletrólitos livres para deslocar o Al^{+3} , devendo ser ele hidrolisado antes que ocorra a reação com o ortofosfato.

LOW & BLACK (48), examinando a validade da hipótese de que o fosfato decompõe a caulinita devido ao distúrbio no equilíbrio entre a argila e seus componentes iônicos, verificaram que durante a fixação há liberação de sílica e o Al^{+3} assume a forma trocável. Supõem os autores uma substituição do tetraedro de sílica por um tetraedro de P, e que este induz a decomposição dessa camada. Por outro lado, há evidência de troca do OH^- pelo PO_4^{-3} . Os autores sugerem que a fixação do fosfato pelo Al^{+3} seja chamada de "fosfatólise", que é semelhante à hidrólise, e isso foi mostrado quando se efetuou extração da argila- PO_4 com reagentes complexantes do Al^{+3} , onde o Al^{+3} extraído foi proporcional ao P extraído, evidenciando que compostos de Al^{+3} e fosfatos foram formados.

RAGLAND & SEAY (70), estudando a fração argila de solos de Kentucky sobre a sua capacidade de retenção (considerada como a porção removida por solução aquosa do P adicionado) e fixação (porção do P retido não recuperado da argila, extraído com H_2SO_4 0,005 N), e quando da adição de 100 ppm de P_2O_5 a retenção e a fixação aumentaram, em quatro argilas, com o aumento da saturação em Ca^{+2} . Nenhum aumento considerável foi verificado até que a saturação em Ca^{+2} atingisse 60%. Em outra argila, quando se adicionou 800 ppm P_2O_5 , a fixação diminuiu com o aumento da saturação em

Ca^{+2} . A retenção foi, inicialmente, maior nas argilas-Al, porém a fixação foi semelhante às argilas-H.

A fixação de P pelas argilas (com valor V% natural) diminui com o aumento do pH, podendo indicar que estudos em argilas-H não são métodos muito acurados.

Os autores correlacionaram pH, P fixado e percentagem de Ca^{+2} usando 100, 350, 800, 2000 e 4000 ppm de P_2O_5 e mostraram que a partir de 75% de Ca^{++} a fixação aumentou (nas doses 100 e 350), acontecendo o inverso nas doses maiores.

Concluíram que a fixação e a retenção aumentaram quando a percentagem de Ca^{+2} era maior 60 e que, possivelmente, a retenção era devida à formação de fosfato de cálcio ou do sistema argila - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, e que mesmo com extração ácida continuou fixado.

Wild, citado por RAGLAND & SEAY (70), propôs que o aumento da fixação e retenção do P com o aumento da saturação em Ca^{+2} são devidos a formação de AlPO_4 , pelo fato de que a elevada fixação nas argilas com soma de bases natural, as cargas negativas estejam ocupadas pelos ions Al^{+3} .

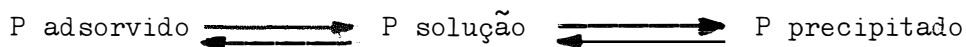
PERKINS (60), tratando com fosfato, argilas e quatro amostras de solos de horizontes diferentes, e verificando os efeitos sobre a CTC dos materiais, pôde concluir que os tratamentos com fosfato nos solos e argilas resultam em um aumento da CTC, aumento este que, provavelmente, se deve à precipitação do AlPO_4 , e Gaarder, citado por PERKINS (60), mostrou que a baixos valores de pH há precipitação de fosfatos de Al^{+3} e Fe^{+3} . Em suporte a esta afirmativa, o autor, provocando o intemperismo da caulinita

(trituração de 100g do material por 14 semanas a 96 rpm), verificou que o maior aumento da CTC se deu em 14 semanas, coincidindo com o período de maior solubilidade do Al^{+3} . E sugere que as fertilizações fosfatadas podem aumentar significativamente a CTC.

PRATT (63), trabalhando com dois solos apresentando elevados teores de $Ca_3(PO_4)_2$, acidificou-os desde a neutralidade até o pH 3,50. A acidificação produziu alta solubilização do P.

A máxima solubilidade do P foi a pH 4,2 em ambos os solos. Mesmo com a alta solubilidade do fósforo, este não foi capaz de prevenir o acúmulo de Al^{+3} trocável com o decréscimo do pH a 3,50. Durante a acidificação, o $Ca_3(PO_4)_2$ decresceu cerca de 50% em um solo e 80% em outro, sendo este decréscimo balanceado devido ao aumento do P originário da formação do $AlPO_4$, onde o Al^{+3} foi determinado no extrato do NH_4F .

Segundo LARSEN (45), o P em solução pode encontrar-se em dois equilíbrios diferentes: homogêneo e heterogêneo. No equilíbrio homogêneo, o P em solução é governado por reações de protonação ($P \text{ ácido} \rightleftharpoons P \text{ básico} + H^+$) e formação de complexo $CaHPO_4$ (quando se usa $CaCl_2$ como extrator). Quanto ao equilíbrio heterogêneo, as reações principais são de dissolução e precipitação dos sais solúveis de P, sendo estas controladas pelo produto de solubilidade e adsorção às superfícies coloidais, de acordo com a seguinte reação:



E o P na fase sólida está presente sob três formas:

1ª) adsorvido as partículas do solo;

- 2ª) como minerais fracamente solúveis; e
- 3ª) como compostos orgânicos.

O autor conceitua adsorção como o fenômeno de concentração de materiais líquidos ou gasosos na superfície de um sólido; já a absorção é a incorporação desses materiais dentro dos sólidos, sendo a remoção do P na solução considerada como resultado destes dois mecanismos.

Segundo Basset, citado por LARSEN (45), em condições normais somente o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ pode existir no solo como hidroxiapatita numa ampla faixa de pH. De acordo com inúmeros pesquisadores como Chang & Jackson, Lindsay & Moreno, Taylor & Gurney, citados por LARSEN (45), há ocorrência de variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em solos levemente ácidos, e à medida que o pH aumenta, esta sofre dissolução e dá-se o início do processo de formação da apatita.

E conclui o autor que em solos virgens o teor de P é controlado pelo produto de solubilidade do mineral primário fosfatado. Por esta razão o teor de P na solução é naturalmente baixo.

REEVE & SUMNER (72), estudando os efeitos da toxidez pelo Al^{+3} e a capacidade de fixação de P nos oxissolos de Natal, usando o Sorghum sudanenense, verificaram que, aparentemente não houve correlação entre fixação do P e Al^{+3} trocável, bem como o calcário não afetou a fixação, a despeito da eliminação do Al^{+3} trocável. Puderam concluir que a fixação é o resultado de uma reação de adsorção seguida por uma de precipitação.

Comentando ainda sobre o mecanismo, inferem que, se a fixação é

um processo de precipitação, cations capazes de formar fosfatos insolúveis são requeridos na solução. A fixação por precipitação pode ser controlada pelo pH, porém a presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo e Fe_2O_3 poderia contestar essa suposição.

HEMWALL (32), trabalhando com caulinita e montmorilonita Al^{+3} e Na^+ saturadas, sugeriu que a grande "fixação" do fosfato adicionado deva estar ligado ou ligar-se com o ion Al^{+3} dos minerais de argila. O Al^{+3} so lúvel responsável pela "fixação" é originado dos pontos de troca ou da dis sociação na rede cristalina dos minerais de argila, vindo a formar um composto altamente insolúvel de AlPO_4 , e apoia esta afirmativa em duas razões:

- a) as argilas suportam apreciável concentração de Al^{+3} na solução;
- b) deve existir uma relação entre as concentrações de Al^{+3} e PO_4^{-3} nas suspensões de argila.

Portanto, a "fixação" é uma função da habilidade das argilas de colocar Al^{+3} em solução, e o Al^{+3} originado da dissociação promove uma rea ção lenta com o P. Já o Al^{+3} trocável é de ação bem rápida.

Os trabalhos experimentais do autor evidenciaram a baixa "fixação" de P pela caulinita, quando as concentrações de Al^{+3} são também baixas, e não é de se esperar mais "fixação" quando a concentração de Al^{+3} su portada pela argila e o AlPO_4 formado tiverem o mesmo valor, atingindo assim um equilíbrio. E quando mais fosfato é adicionado, ou houver remoção de sílica, a reação recomeçará.

KANWAR (42), verificando a capacidade de retenção de fosfato em

solos do sul da Austrália, chegou à conclusão de que a retenção era devida em grande parte aos sesquióxidos de Fe^{+3} e Al^{+3} presentes, sendo os de Al^{+3} mais ativos.

A maior parte da retenção residiu na fração areia, e com maior intensidade na areia fina, porquanto a fração argila contribuiu somente com 20% da retenção total. Verificou que a retenção aumentava com o decréscimo do tamanho da partícula, mas na areia fina apresentava elevados teores, e o autor atribuiu esse fato ao elevado teor de sesquióxidos nesta fração.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Solos utilizados

No presente trabalho foram utilizadas amostras de seis horizontes superficiais de solos, compreendendo: dois pertencentes à área experimental do Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Oeste (IPEAO), em Campo Grande, Mato Grosso, e os quatro outros do Município de Piracicaba, São Paulo.

Os solos de Campo Grande (números 1 e 2) foram classificados por DOROFFEEF et alii^(*), e os outros por RANZANI et alii (71) e estão relacionados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Classificação dos solos estudados.

Solo nº	Ordem (**)	Grande Grupo	Série	Classe textural
1	Oxissol	LR, eutrófico	-	argila
2	Oxissol	LA	-	argila
3	Ultissol	PVA, v. Laras Cruz Alta		areia fina
4	Oxissol	LE	Paredão Vermelho	areia fina
5	Ultissol	PVA	Saltinho	areia barrenta grossa
6	Entissol	Hidromórfico	Três Municípios	argila

(**) Correspondência à 7ª Aproximação.

(*) DOROFFEEF et alii. Levantamento de solos do IPEAO (no prelo).

Nos quadros seguintes estão representadas as principais características físicas e químicas dos solos utilizados.

QUADRO 2 - Características físicas principais dos solos, segundo análises efetuadas pelo Centro de Estudos de Solos da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

Solo nº	Areia muito grossa (%)	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Limo (%)	Argila (%)
1	-	0,50	4,39	10,29	4,73	24,41	55,68
2	0,46	1,41	18,47	22,23	3,27	21,91	32,25
3	0,05	0,32	14,67	56,12	15,35	2,54	10,95
4	0,15	0,83	9,86	69,13	10,28	2,11	7,64
5	-	0,73	15,86	39,03	25,27	10,47	8,64
6	0,20	1,86	6,42	10,40	4,42	28,37	48,33

Métodos analíticos: pipeta - Calgon.

QUADRO 3 - Principais características químicas dos solos.

Solo nº	e.mg/100g								S
	PO ₄ ³⁻	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Al ³⁺ (Acidez Trocável)	H ⁺ +Al ³⁺ (Acidez Titulável)	CTC		
1	0,057	0,325	2,016	1,520	1,720	8,220	12,081	3,861	
2	0,016	0,100	0,288	0,176	0,992	6,990	7,554	0,564	
3	0,039	0,212	0,608	0,640	2,500	3,928	5,388	1,460	
4	0,048	0,117	0,416	0,248	0,264	1,712	2,493	0,781	
5	0,102	0,120	1,264	0,592	0,396	3,024	5,000	1,976	
6	0,086	0,578	2,320	1,104	0,824	5,672	9,683	4,011	

Solo nº	pH (H ₂ O) 1:2,5	C orgânico (%)	C/N	V (%)	"M" (%)
1	5,20	1,450*	6,61*	31,96	14,24
2	5,30	1,338*	6,97*	7,47	13,13
3	5,40	0,830**	21,00**	27,10	46,40
4	5,70	0,730**	10,00**	31,33	10,59
5	5,40	0,820**	8,00**	39,52	7,92
6	5,30	1,780**	11,00**	41,42	8,51

* Análises realizadas pelo IPEACO.

** Segundo Carta de Solos do Município de Piracicaba, RANZANI et alii (71).

3.2. Delineamento experimental

O delineamento experimental usado foi o de "blocos casualizados", com cinco tratamentos repetidos cinco vezes, num total de 25 parcelas por solo.

3.3. Tratamentos efetuados

Os tratamentos constaram da aplicação de quantidades de CaCO_3 p.a., cujas doses correspondiam a 0,1,2,3 e 4 vezes os teores originais de Al^{+3} trocável ("acidez trocável"), e estão relacionados no quadro 4.

QUADRO 4 - Tratamentos com CaCO_3 p.a. efetuados nos solos, em função dos teores originais de Al^{+3} trocável ("acidez trocável").

Solo nº	Al^{+3} ("acidez trocável") (e.mg/100g)	Tratamentos mg CaCO_3 /500g TFSA				
		0 (testemunha)	I	II	III	IV
1	1,720	-	430	860	1.290	1.720
2	0,992	-	248	496	744	992
3	2,500	-	625	1.250	1.875	2.500
4	0,264	-	66	132	198	264
5	0,396	-	99	198	297	396
6	0,824	-	206	412	618	824

3.4. Execução do ensaio

Foram pesadas 25 porções de 500g de cada solo e passadas para vasos plásticos de polietileno, após íntima mistura com as quantidades de CaCO_3 correspondentes.

Em seguida determinou-se a quantidade de água destilada necessária para se manter durante o período de incubação (30 dias) uma umidade inicial de 70% e daí até o final, uma umidade não inferior a 40-50% da capacidade de campo.

Após o período de incubação, os solos foram deixados secar ao ar e acondicionados em sacos plásticos para posteriores análises químicas e ensaio sobre fixação de fósforo.

3.5. Análises químicas

- 1 . pH
relação solo: água 1:2,5 (CATANI et alii, 13).
- 2 . Fósforo
método de Norte Carolina, mistura de HCl 0,05 N e H₂SO₄ 0,025 N como solução extratora e determinação por colorimetria, usando-se ácido ascórbico como redutor (VETTORI, 86).
- 3 . Potássio
determinação por fotometria de chama, no mesmo extrato utilizado para dosagem do fósforo (VETTORI, 86).
- 4 . Cálcio e Magnésio
extração com KCl 1N e titulação com EDTA-Na 0,01 M (CATANI & JACINTHO, 12).
- 5 . Acidez trocável
extração com KCl 1N e titulação com NaOH 0,02N, segundo BRAUNER et alii (5).
- 6 . Acidez titulável
extração com solução N de acetato de cálcio a pH 7,00, e titulação com NaOH 0,02 N, segundo CATANI et alii (13).
- 7 . Soma das bases trocáveis
através a soma dos valores obtidos nas determinações do Ca⁺², Mg⁺² e K⁺ trocáveis.

8 . Capacidade de Troca Catiônica

calculada pelo método indireto, da soma das bases trocáveis (S) e da acidez titulável, segundo CATANI & BITTENCOURT (9).

9 . Índice de Saturação em Bases

obtido através da seguinte fórmula:

$$V (\%) = \frac{S}{CTC} \cdot 100$$

10. Índice de Saturação em Alumínio (valor "M")

calculado através a seguinte fórmula: segundo MOHR (57.)

$$"M" = \frac{Al ("Acidez Trocável")}{CTC} \cdot 100$$

3.6. Ensaio sobre fixação de fósforo

O método empregado nesse ensaio é o preconizado por WAUGH & FITTS (88), com uma pequena modificação, assim descrito:

Pesaram-se de cada saco plástico 10g de TFSA anteriormente incubadas com $CaCO_3$ p.a., conforme descrito em 3.4., colocando-se em frascos de Erlenmeyer de 150 ml de volume. Adicionaram-se 4 ml de uma solução contendo 100 ppm de P, sob a forma de $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, deixando-se em contato por um período de quatro dias.

Após este período, adicionaram-se a cada frasco 100 ml da solução extratora de Norte Carolina, agitando-se em agitador horizontal por cinco minutos, deixando-se em seguida decantar por 24 horas. A seguir pipetou-se 5 ml do líquido sobrenadante, colocando-os em tubos de ensaio e adicionando-se 10 ml de solução sulfomolibdica e três gotas de ácido ascórbico a 20% como redutor. Após 30 minutos, para estabilização da coloração, efetuava-se a leitura no colorímetro Klett & Somerson com filtro 520-550 m μ .

Utilizando-se o mesmo procedimento anterior, efetuou-se a prova em branco, esta, porém, incubada com 4 ml de água destilada, em porções de 10g das parcelas que não receberam CaCO_3 (testemunhas).

A quantidade de P fixada foi calculada de acordo com a seguinte expressão proposta por GHANI & ISLAN (30).

$$P_{\text{fixado}} = P_{\text{existente}} + P_{\text{adicionado}} - P_{\text{extraído}}$$

sendo:

$P_{\text{existente}}$ = teores médios da incubação com água, e posterior extração

$P_{\text{adicionado}}$ = 4 ml da solução de 100 ppm às 10g de solo

$P_{\text{extraído}}$ = da extração ácida relativo aos tratamentos com CaCO_3

3.7. Análise mineralógica da fração argila

3.7.1. Preparo das amostras

As diversas fases por que passaram as amostras em estudo foram executadas de acordo com métodos preconizados por JACKSON (37), e são ordenadamente descritas:

- Remoção dos sais solúveis e cations divalentes.

Tratamento de 30g de TFSA de cada solo, acondicionados em pirex de 500 ml, adicionando-se 300 ml de solução de acetato de sódio 1N ajustado a pH 5,00, aquecidas por 30 minutos em banho-maria. Após o tratamento deixou-se em repouso para decantação sifonando-se o sobrenadante, sendo repetidas duas vezes esta operação.

- Oxidação da matéria orgânica e eliminação de óxidos de manganês livres.

O tratamento consiste na adição de 5 ml de H_2O_2 a 30%, aguardando-se por alguns minutos para que a reação iniciasse. Em seguida foram colocadas em chapa aquecida a $60^\circ C$, aproximadamente, até que a reação fosse abrandada.

O tratamento prosseguiu, com adições de 10 ml e 20 ml de H_2O_2 e aquecimento por 15 minutos e quatro horas, respectivamente.

Os copos de pirex foram cobertos, a fim de se evitar o ressecamento das amostras.

- Remoção dos óxidos de ferro livres.

A eliminação do cation é baseada na sua redução com ditionito de sódio e remoção por meio de um agente complexante, citrato de sódio. O tratamento consistiu da adição às amostras, sais solúveis de óxido de manganês, ditionito de sódio em presença de citrato de sódio tamponado, mantendo-se a temperatura entre $75-80^\circ C$ por 15 minutos. As amostras tomaram coloração branca-amarelada suave após esses tratamentos.

Em seguida provocou-se a floculação, com adição de solução de NaCl 1N, após decantação, sifonamento sucessivo repetindo-se a operação anterior, até que, o líquido sifonado permanecesse incolor, fase indicativa da total remoção do Ferro.

- Separação da fração argila.

Após os tratamentos anteriores, foi adicionado às amostras carbonato de sódio a 2%, agitando-se e passando-se as mesmas em uma peneira de malha 50 μ , promovendo-se a separação da areia, silte e argila, sendo coleta

da a argila e o silte em proveta de 1000 ml. A areia retida na peneira foi lavada e armazenada.

Na proveta onde se encontravam o silte e argila, completou-se o volume, e agitação sucessiva, deixando-se em repouso por 24 horas, após o qual pipetou-se os primeiros 20 cm da suspensão, para separação da fração argila. O volume foi completado e repetidas operações foram efetuadas até a remoção completa da argila.

- Saturação da argila com potássio..

Em tubos de centrifuga de 15 ml, foram colocados 50 mg de argila, aproximadamente. Efetuaram-se tratamentos com KCl 1N, centrifugando-se em seguida e eliminando o sobrenadante após cada tratamento.

Uma vez completada a saturação, foram feitas lavagens da amostra a fim de se eliminar o anion cloreto, e para tal, sucessivos tratamentos com água, álcool e acetona foram feitos, comprovando-se a ausência de cloreto com solução de AgNO_3 a 1%.

- Saturação da argila com magnésio

Os tratamentos são idênticos aos anteriormente descritos, apenas modificando-se o cation saturante, que no caso foi usado solução de MgCl_2 1N.

3.7.2. Análises de raio X

- Preparo e montagem de amostras de argila orientada.

O preparo e montagem das lâminas de argila para identificação dos minerais através dos raios X foi conduzido segundo metodologia preconizada

por HARWARD & THEISEN (31).

A confecção da lâmina denominada glicolada foi conseguida com o auxílio de uma espátula, tomando-se certa porção da argila saturada com magnésio, adicionando-se uma gota de etileno glicol, provocando-se a orientação da argila.

As lâminas saturadas com Potássio foram preparadas pelo mesmo método anterior, com exceção do etileno glicol, tendo sido irradiadas três vezes, na seguinte ordem:

- 1ª) não sofreu nenhum tratamento, sendo denominada "K-natural";
- 2ª) mesma lâmina com tratamento térmico a 350°C ; e
- 3ª) tratamento térmico a 550°C .

Para as análises difratométricas utilizou-se aparelho NORELCO de fabricação da Philips Instruments, cuja fonte de irradiação é um tubo de cobre com filtro de níquel, trabalhando-se com velocidade de $2^{\circ} 20/\text{minuto}$, de 2° a 28° .

- Identificação dos minerais de argila presentes nos solos.

A identificação dos minerais foi de acordo com WARSHALL & ROY (87) e BRINDLEY (7), baseando-se no espaçamento basal dos minerais e na capacidade de serem ou não alterados com os diversos tratamentos efetuados, e estão relacionados no Quadro 5.

QUADRO 5 - Identificação dos minerais de argila.

Minerais	Tratamentos		Aquecimento	
	Natural	Glicolada	350°C	550°C
Mica	10 Å	10 Å	10 Å	10 Å
Vermiculita	14 Å	14 Å	10 Å	10 Å
Montmorilonita	14 Å	17 Å	10 Å	10 Å
Caulinita	7,2 Å	7,2 Å	7,2 Å	-
Gibbsita	4,8 Å	4,8 Å	-	-

Um dos fatores fundamentais nas inferências e sugestões em trabalhos de química ou de fertilidade dos solos é sobre os constituintes mineralógicos a que eles estão estruturados. Para tal, as análises mineralógicas aqui incluídas, além de sua finalidade primordial, são mais um subsídio ao conhecimento dos solos do Município de Piracicaba e de Campo Grande, e podem ser visualizados nos difratogramas apresentados no Apêndice desta dissertação.

3.8. Análise estatística dos dados obtidos

A análise estatística foi obtida através de um programa para determinação de regressões polinomiais, processado no computador eletrônico da marca IBM 1130, pertencente ao Departamento de Estatística da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

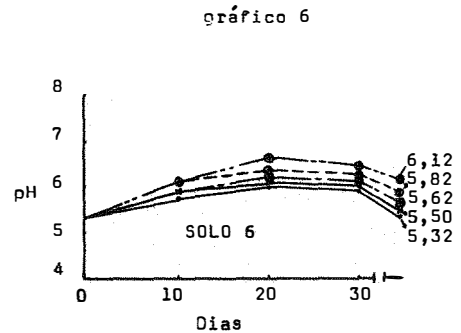
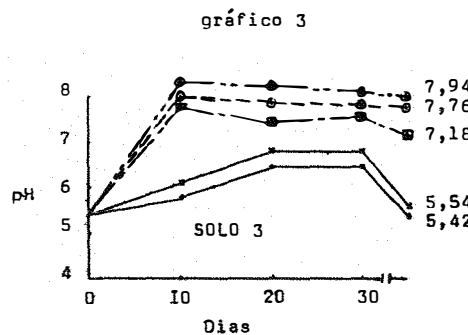
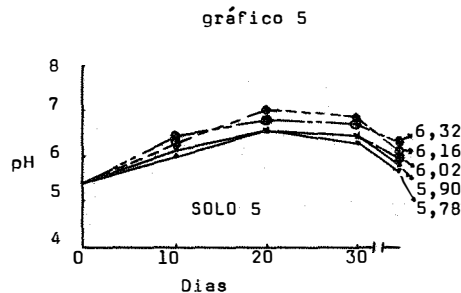
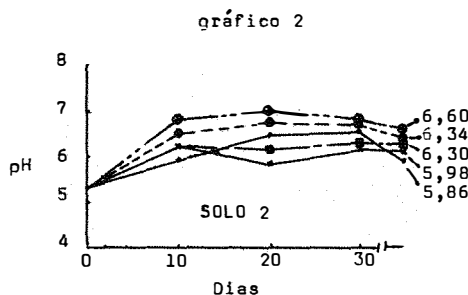
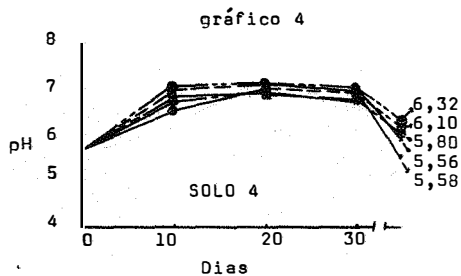
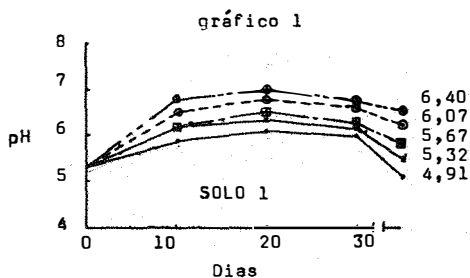
4.1. Resultados relativos à variação do pH influenciados pela aplicação de CaCO_3

Os dados expostos no Quadro 6 resumem os resultados obtidos com a aplicação das diferentes doses de carbonato de cálcio aos solos, após o período de incubação.

QUADRO 6 - 6 - Valores de pH, média de cinco repetições.

SOLO Nº	pH				
	0	I	II	III	IV
1	4,91	5,32	5,67	6,07	6,40
2	5,86	5,98	6,30	6,34	6,58
3	5,42	5,54	7,18	7,76	7,94
4	5,58	5,66	5,80	6,10	6,32
5	5,78	5,90	6,02	6,16	6,36
6	5,32	5,50	5,62	5,82	6,12

Os Gráficos 1 a 6 representam a variação do pH durante o período de incubação, e o pH encontrado após o mesmo.



• = testemunha
x = dose I
■ = dose II

● = dose III
● = dose IV

GRÁFICOS de 1 a 6 - Variação do pH durante o período de incubação (30 dias), influenciados pelas doses de CaCO_3 utilizadas.

Como pode ser observado, todos os solos que não receberam carbonato, portanto as testemunhas, apresentaram variação de pH, cuja tendência era acompanhar os demais tratamentos, com exceção do solo número 3. O efeito desse fenômeno não era para se ter observado, porquanto não estavam sendo neutralizados pelo carbonato.

As razões e argumentos para tais fatos nem sempre são passíveis de explicação, sendo portanto suficientes para o levantamento do problema e da necessidade de maiores estudos.

Outro fato também observado foi que, nos tratamentos testemunhas, os solos números 3 e 6 apresentaram valores de pH bastante próximos dos iniciais. Os demais ora eram menores (solos 1 e 4), ora maiores (solos 2 e 5), quando comparados aos valores iniciais dos mesmos.

Ao analisarmos o Quadro 6 e os Gráficos de 1 a 6, nota-se que os valores de pH sofreram acréscimos consideráveis em todos os solos, sendo o mais acentuado no solo 3, onde, a partir da dose II, já havia atingido a faixa alcalina. Todos os solos sofreram decréscimos a partir do 20º dia de incubação.

Os maiores acréscimos de pH em relação às doses utilizadas de carbonato foram nos solos 1 e 4, tratamento III; solos 2 e 3, tratamento II, e solos 5 e 6, tratamento IV.

A análise de variância dos efeitos das regressões polinomiais está apresentada no Quadro 7, onde também aparecem os coeficientes de variação, de determinação e de correlação dos solos estudados.

Os dados do Quadro 7 evidenciam a alta significância em todos os

solos para as regressões lineares a 1%. Há que se notar, também, a significância a 1% às regressões do 2º grau para os solos 3, 4 e 6, já que no solo 3 continua até o 4º grau.

A opção para se representar a tendência das correlações através das equações lineares em todos os solos prende-se ao coeficiente de determinação (R^2), onde se observa que a maior participação do evento é explicada através das regressões lineares.

Os coeficientes de correlação foram todos altamente significativos, cujos valores t superam em muito o valor a 0,1% - 3,77.

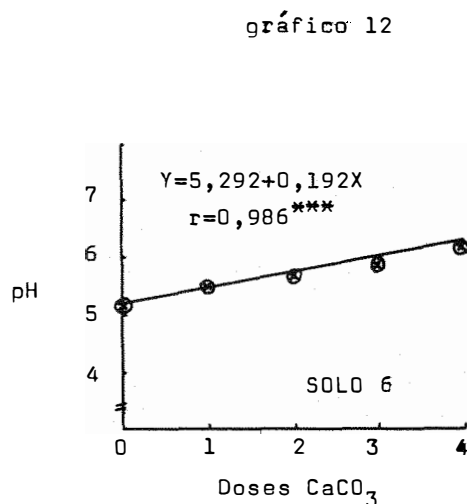
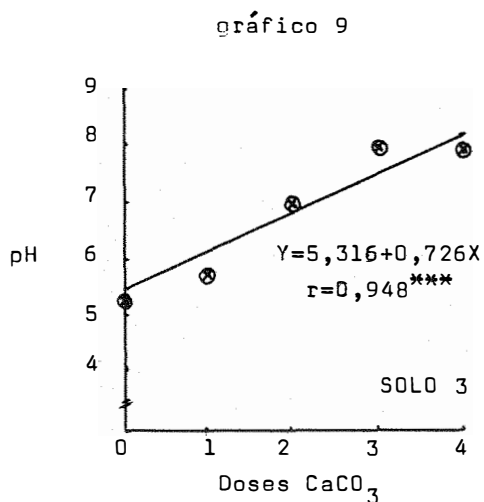
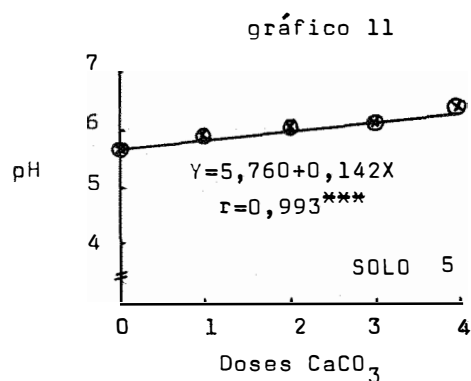
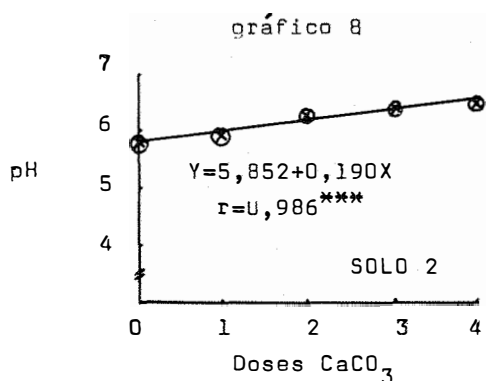
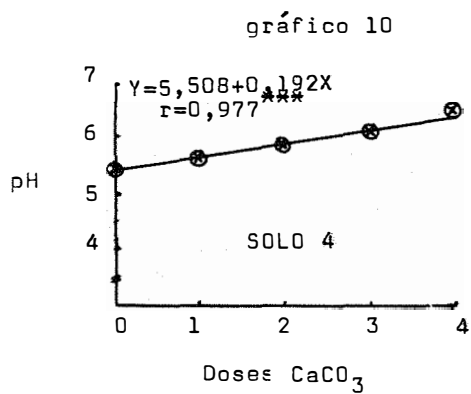
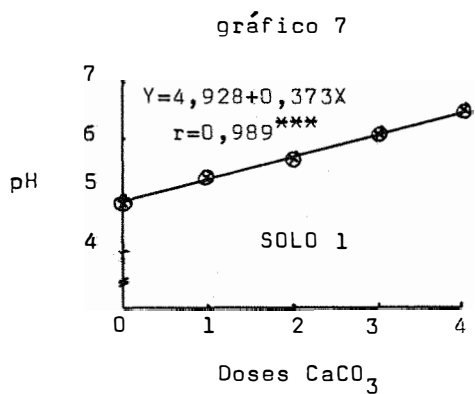
Como podem ser observados em todos os solos houve variação do pH na razão direta com as doses de carbonato de cálcio; todos apresentaram elevado grau de correlação entre o pH e as doses de carbonato utilizadas.

Pode-se inferir que os solos 1 e 3 apresentam a menor capacidade tamponante, visto a grande variação do pH apresentada com o aumento das doses de carbonato.

QUADRO 7 - Valores de "F" e coeficientes de variação, determinação e de correlação, dos valores de pH e doses de CaCO_3 .

$F_{1\%} = 8,53$; $F_{5\%} = 4,49$

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV %)	Determinação (R ² %)	Correlação (r)
1	1.701,918	1,057	0,122	0,924	1,13	98,0 = linear	0,989***
2	162,612	0,631	1,802	2,018	1,69	97,3 = linear	0,986***
3	1.379,775	16,522	96,502	39,258	2,04	90,1 = linear	0,949***
4	250,773	9,407	1,333	1,123	1,45	95,5 = linear	0,977***
5	107,256	1,231	0,191	0,003	1,60	98,7 = linear	0,993***
6	472,602	9,377	3,282	0,264	1,10	97,3 = linear	0,986***



GRÁFICOS 7 a 12 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre as doses de CaCO₃ e a variação do pH, nos seis solos estudados.

4.2. Resultados relativos à variação da "acidez trocável", representada pelos ions AL^{+3} e H^{+} , devida à aplicação de doses crescentes de carbonato de cálcio.

Os resultados obtidos, média de 5 repetições, aparecem resumidamente no Quadro 8.

QUADRO 8 - "Acidez trocável", em e.mg/100g de solo, encontrados nos diversos tratamentos.

SOLO Nº	ACIDEZ TROCÁVEL (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	1,712	0,764	0,304	0,166	0,102
2	0,620	0,313	0,153	0,147	0,115
3	2,475	0,161	0,070	0,049	0,004
4	0,273	0,091	0,062	0,057	0,043
5	0,195	0,134	0,107	0,099	0,092
6	0,489	0,252	0,167	0,143	0,116

Como se pode observar, o carbonato foi eficiente na redução dos teores da "acidez trocável" nos seis solos estudados.

A maior percentagem de neutralização, na dose I, foi verificada para o solo 3, com cerca de 94%, e a menor foi a do solo 1, com cerca de 56% de neutralização.

Mesmo havendo diminuição progressiva da "acidez trocável", em nenhum dos casos parece ter-se conseguido uma eliminação total, podendo isso ser atribuído à metodologia empregada. Isso está de acordo com as afirmativas de PRATT & BAIR (65), segundo os quais em valores de pH 5,50 toda acidez é titulável mas não trocável.

De posse dos valores do Quadro 8, construiu-se o Gráfico 13, onde se tem a percentagem de neutralização da "acidez trocável" em função das doses de CaCO_3 aplicadas. Como pode ser observado, a neutralização dos ions Al^{+3} e H^+ trocáveis variou de 77 a 99%, porém a mais rápida eliminação foi verificada no tratamento I do solo 3, com cerca de 94%, a partir da qual as doses maiores não promoveram acréscimos proporcionais às quantidades usadas.

Pelo Gráfico 13 nota-se que a neutralização da "Acidez Trocável" aumentou progressivamente com o aumento das doses de carbonato em todos os solos. Para os solos 3 e 5 a neutralização, a partir da dose 2, não foi tão intensa como a verificada para os outros quatro solos.

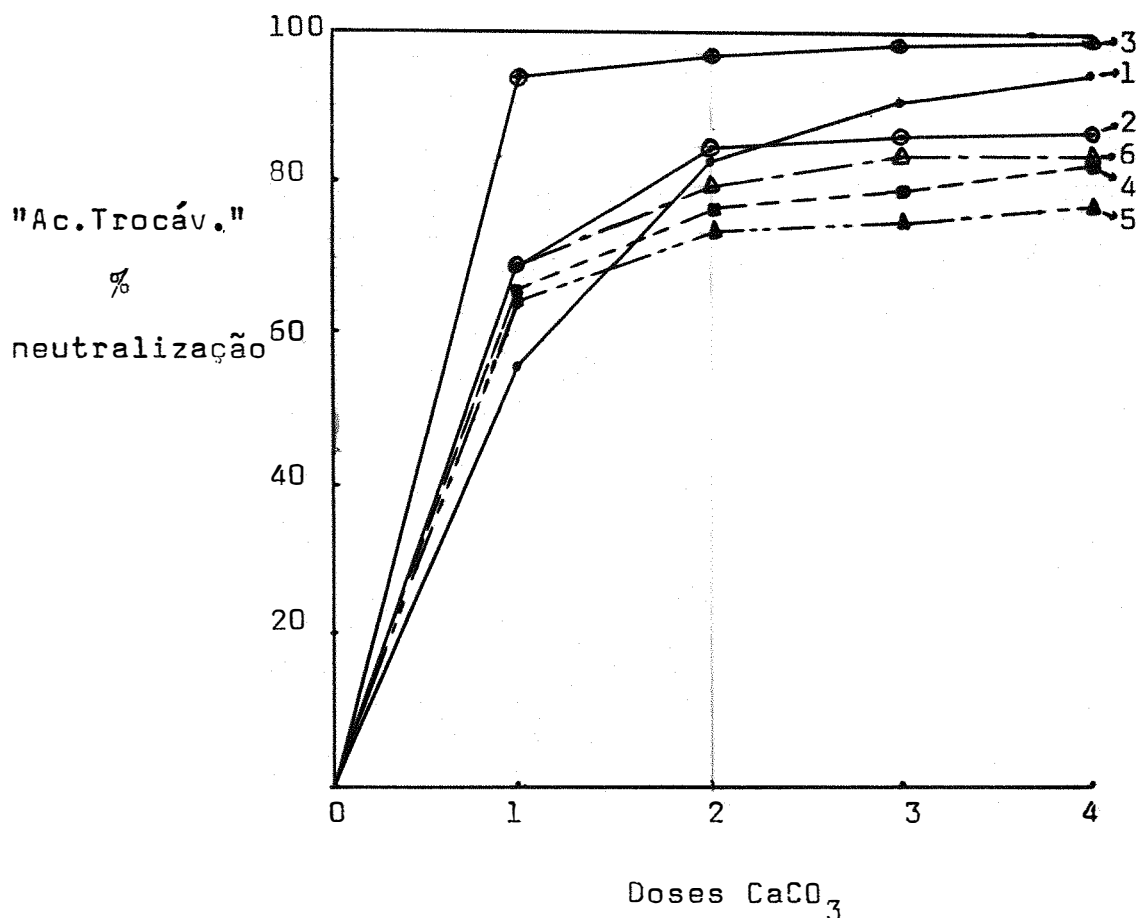


GRÁFICO 13 - Percentagem de neutralização da "acidez trocável", em função das doses de CaCO₃ aplicadas.

Baseado nas assertivas de COLEMAN et Alii (21), nas quais a soma dos cations Ca⁺², Mg⁺² e Al⁺³ extraídos com KCl N representa a CTC permanente ou efetiva, oriunda das substituições isomorfas, construiu-se o Gráfico 14, através da soma das colunas 3, 4 e 5 do Quadro 3. Nele se evidencia a participação dos ions Al⁺³ e H⁺ ("acidez trocável") em ligação eletrostática na micela, que variou de 17,58% a 68,13% da CTC permanente.

Esses percentuais das cargas negativas permanentes ocupadas pelos ions Al⁺³ e H⁺, quando comparados com os dados do Gráfico 13, verifica

-se que eles apresentam, praticamente, os mesmos valores encontrados relativos à neutralização da "acidez trocável" como proposto por COLEMAN et alii (21), representando as cargas oriundas das substituições isomorfas do complexo.

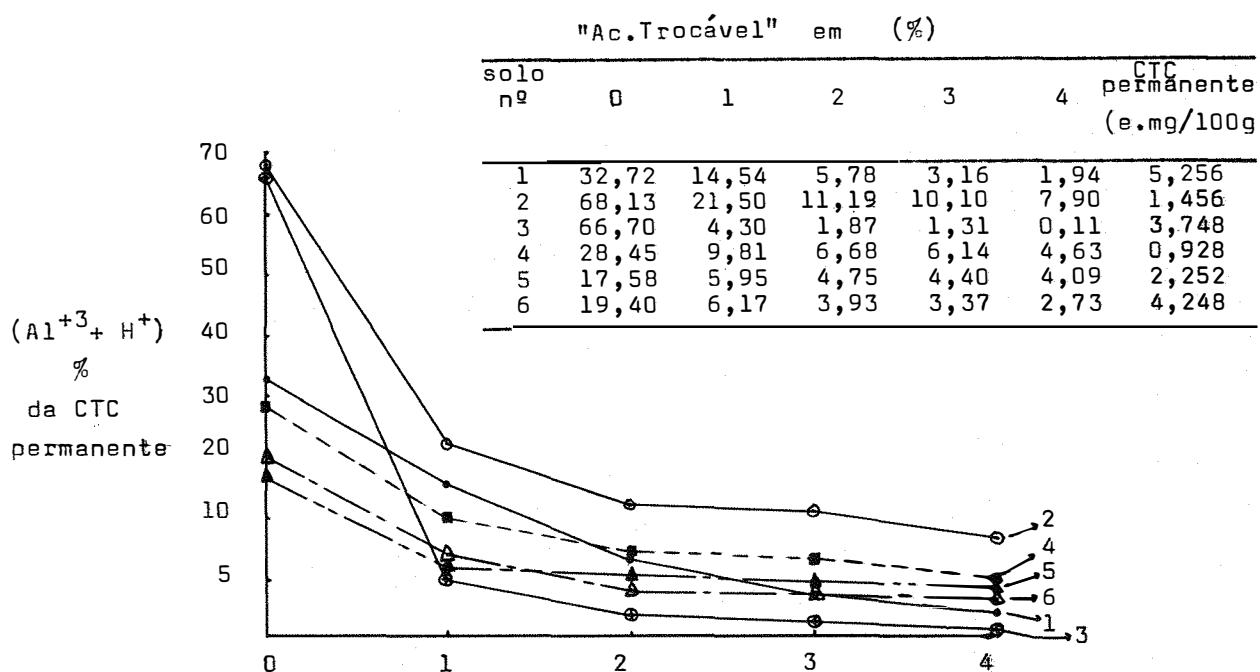


GRÁFICO 14 - Efeitos das doses de CaCO_3 sobre a participação da "acidez trocável" na CTC permanente ou efetiva dos solos.

Os resultados nos levam a corroborar as afirmativas de KAMPRATH (41) no qual o valor "m" menor ou igual a 15% não ocorre problemas de toxicidade pelo Al^{+3} às plantas, vemos pelo Gráfico 14 que o solo 2 exige uma dose maior que a 1ª e menor que a 2ª, podendo-se estimar que 1,5 vezes o teor de Al^{+3} trocável seja uma quantidade de carbonato suficiente para a manutenção daquele índice proposto por KAMPRATH (41).

Nos demais solos a 1ª dose foi suficiente para alcançar o índice proposto pelo autor acima citado.

A análise de variância dos efeitos das regressões polinomiais está apresentada no Quadro 9, juntamente com os coeficientes de variação, de determinação e de correlação dos solos estudados.

Como se nota no Quadro 9, a significância à linearidade é bastante acentuada nos seis solos. A opção da escolha para representação do fenômeno recair nas equações quadráticas para os solos 1, 2, 4 e 6, linear para o solo 5, e de 4º grau para o solo 3, prende-se ao coeficiente de determinação (R^2), como pode ser evidenciado no Quadro 9.

Deve-se frisar que a tendência estatística nem sempre é acompanhada da possibilidade de uma explicação de ordem química, porém, este autor a julga de grande validade na percepção de outros fatores que venham a interferir quando da aplicação do carbonato para neutralização da "acidez trocável". Assim sendo, apesar das altas correlações encontradas, tais fatos nos levam a pensar na necessidade de maiores estudos.

QUADRO 9 - Valores de F e coeficientes de variação, de determinação e de correlação, entre os valores da "acidez trocável" e doses de CaCO₃ utilizadas.

F_{1%} = 8,53; F_{5%} = 4,49

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV%)	Determinação (R ² %)	Correlação r
1	1.724,105	368,962	20,159	0,126	10,66	99,04 = quadrática	-0,995***
2	341,803	79,610	6,498	0,750	16,27	98,31 = quadrática	-0,991***
3	7.200,064	4.380,839	1.421,159	174,964	7,54	99,99 = 4º grau	-0,999***
4	1.080,518	408,472	117,443	5,775	10,03	89,43 = quadrática	-0,946***
5	38,760	7,875	0,689	0,001	21,68	81,91 = linear	-0,905***
6	84,337	18,043	2,040	0,003	28,25	98,05 = quadrática	-0,990***

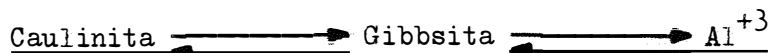
A escolha para representação da tendência matemática da correlação entre as doses de CaCO_3 e "acidez trocável" em relação ao solo 3, recair em uma equação de 4º grau, deve-se as equações de grau inferior apresentarem valores negativos, o que quimicamente é impossível. Poderia ter sido esse solo representado por uma equação linear, porém esta explica o fenômeno ocorrido em apenas 55% ($R^2 = 55\%$), por tais fatos, a equação de 4º grau foi a que melhor se ajustou aos dados obtidos.

SERVIN (80), trabalhando com quatro unidades de solos do Município de Piracicaba, encontrou alta significância para os coeficientes de correlação em regressões de grau superior ao 1º, porém, pelos limites experimentais pré-estabelecidos, explicou-as pelas equações lineares.

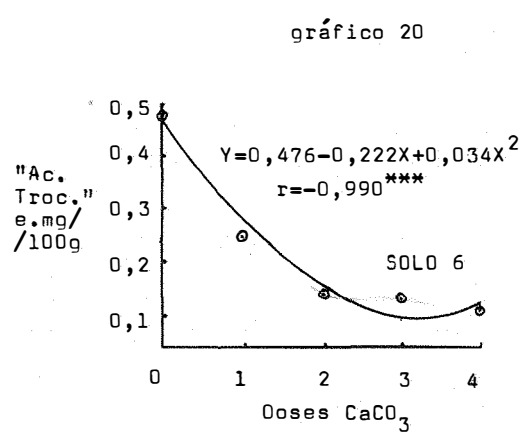
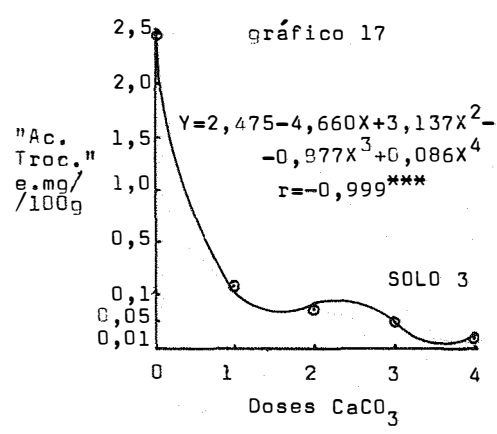
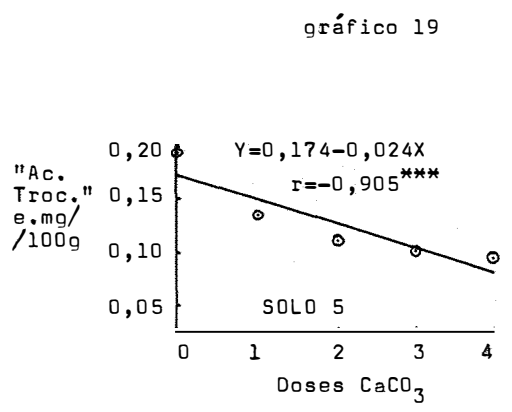
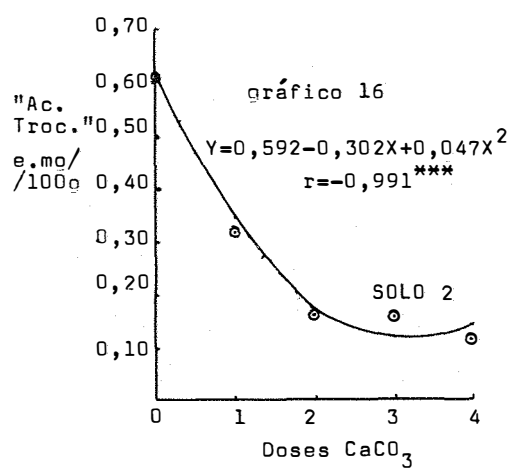
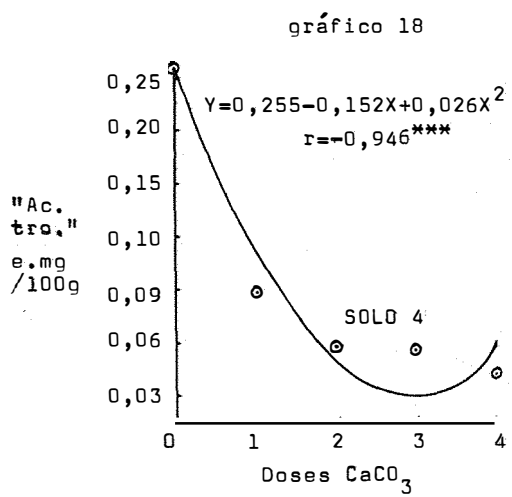
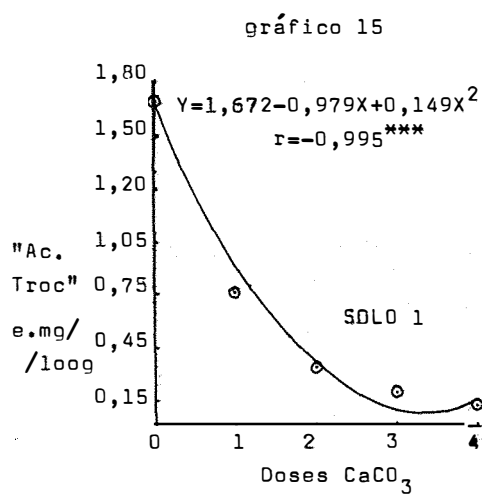
Observando-se os gráficos 15 a 20 e com especial atenção aos solos 1, 2, 4 e 6, onde se representou o fenômeno através as equações quadráticas, pode-se inferir que a tendência a promover, a partir de uma determinada dose de CaCO_3 , um aumento da "acidez trocável", seja devido a ligações Al-Mo, que devido a elevação do pH esse Al^{+3} foi liberado. BLACK (2) prediz que solos com pH na faixa de 5,2 a 6,5 ou 7,0 os grupos carbonílicos da matéria orgânica têm significativa importância sobre a acidez dos solos. Outro fator também apontado pelo autor acima citado é que nessa faixa de pH os polímeros de alumínio situado nas entre camadas dos minerais silicatados podem também contribuir para evidenciar a presença do alumínio nos solos. Como se pode observar os quatro solos citados anteriormente se encontram nessa faixa de pH, o que, por inferência, pode estar em concordância com BLACK (2), como uma tentativa para explicação do ocorrido.

Outra possível inferência, é que os difratogramas evidenciam a presença de gibbsita para os solos 1 e 2, além de possuírem 2,49 e 2,30% de matéria orgânica (teores calculados), respectivamente, o que de certa forma pode estar influenciando no processo de neutralização. A mineralogia do solo 6 não apresentou gibbsita, porém é o que possui teor mais elevado de matéria orgânica (3,06%). Em todos os solos o mineral predominante é a caulinita.

Com relação aos solos 1 e 2, as assertivas acima podem estar em concordância com a hipótese lançada por TAN et alii (83). Afirmam que o equilíbrio da caulinita é dependente da gibbsita, de acordo com a seguinte equação:



E, se por algum motivo o Al^{+3} é removido, o equilíbrio volta-se para a gibbsita. A atividade do Al^{+3} é controlada pelo pH-dependente, e a estabilidade da gibbsita é em função da fórmula ($\text{pH} - 1/3 \text{ pAl}$).



GRÁFICOS 15 a 20 - Equações das regressões polinomiais e suas representações gráficas, dos efeitos das doses de CaCO₃ e a "acidez trocável", nos seis solos.

Afim de tirar maiores inferências sobre o Al^{+3} e H^+ ou a "acidez trocável" dos solos estudados, o autor desta dissertação efetuou correlações entre a "acidez trocável" e os valores de pH, cujos resultados podem ser visualizados. Nos Gráficos, 21 a 26:

Como era de se esperar a "acidez trocável" correlacionou-se inversamente com o pH do solo, em todos os casos. Chama-se a atenção para o fato de que, ao igualarmos as equações a zero, para verificação do valor de pH onde não é esperado, teoricamente, encontrarmos mais "acidez trocável", apresentam valores superiores a 6,00 o que, até certo ponto é cabível, porém, para os solos 3 e 5, esses valores recaem na faixa alcalina, fato esse que contradiz a literatura, mas essa contradição pode ser apenas aparente devido ao método empregado para dosagem do Al^{+3} .

Podem ser citados os trabalhos de ZUÑIGA & CATANI (90) nos quais encontraram correlação negativa entre o pH e o " Al^{+3} trocável" com coeficiente de correlação $r = -0,70^{**}$.

MUZILLI et alii (58), trabalhando com latossolo roxo do Oeste do Paraná, ao correlacionar o pH com o " Al^{+3} trocável" evidenciaram três faixas de pH, da seguinte maneira:

$$pH < 5,00 = Al^{+3} > 1 \text{ e.mg/100g}$$

$$pH 5,00 - 5,50 = Al^{+3} 0,5 - 1,0 \text{ e.mg/100g}$$

$$pH > 5,50 = Al^{+3} < 0,5 \text{ e.mg/100g}$$

gráfico 21

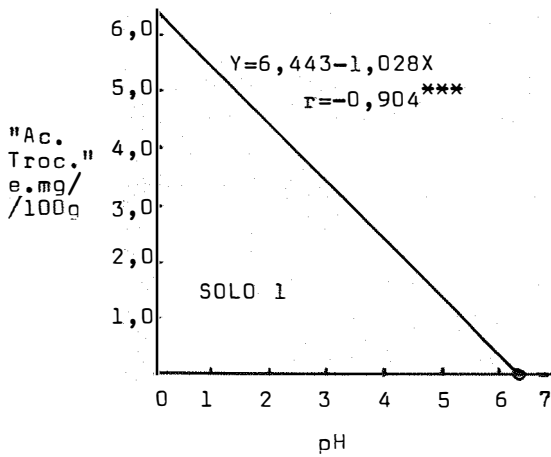


gráfico 24

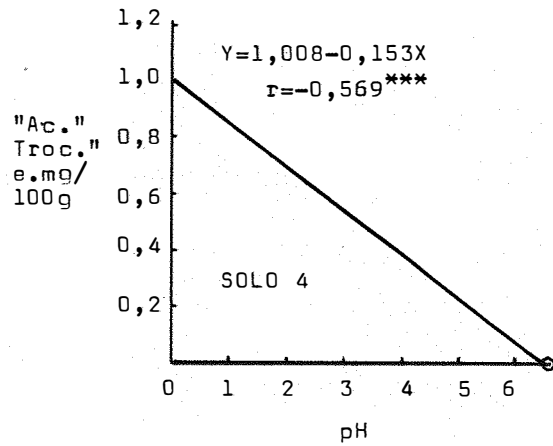


gráfico 22

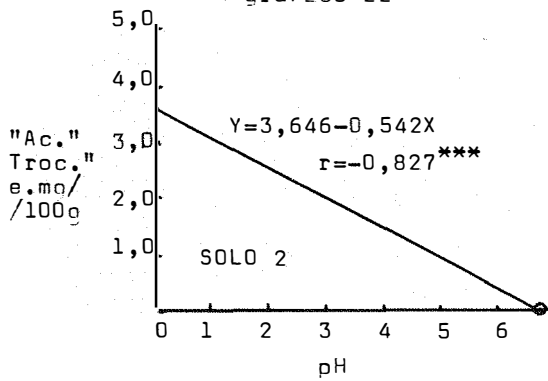


gráfico 25

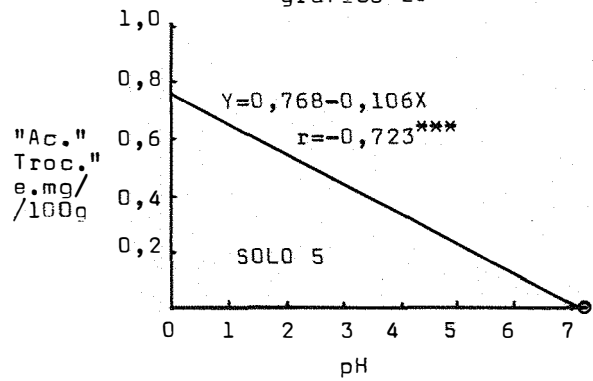


gráfico 23

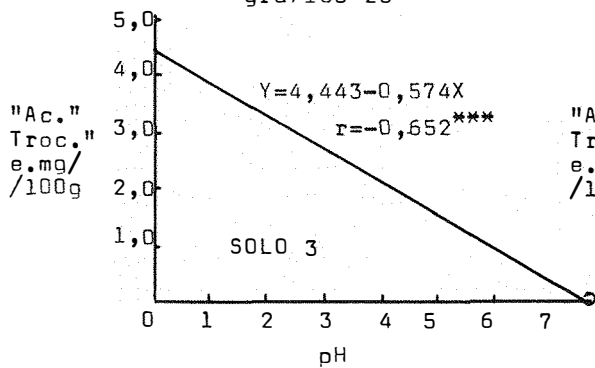
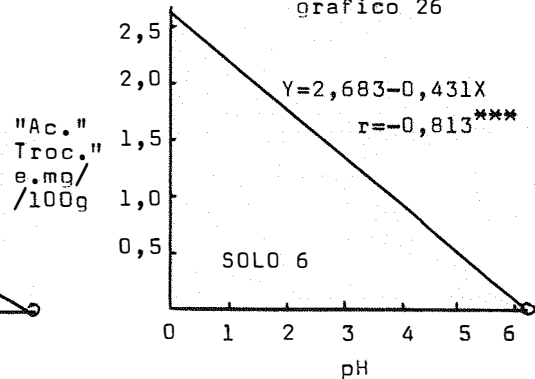


gráfico 26



GRÁFICOS 21 a 26 - Correlações entre a "acidez trocável" e os valores de pH, nos seis solos estudados.

Ao nos reportamos ao caso presente, com excessão do solo 3, os demais se enquadram perfeitamente nos limites atrás postulados por estes autores.

CATANI & ALONSO (11), avaliando a exigência de calcário dos solos de Piracicaba, correlacionaram " Al^{+3} trocável" com o pH, e encontraram a equação seguinte: $Al = 14,11 - 2,49 \text{ pH}$. Pelo mesmo raciocínio anterior, encontraremos um pH 5,70 onde não se espera encontrar mais " Al^{+3} trocável".

4.3. Resultados da variação da acidez titulável, representada pelos ions Al^{+3} e H^+ , quando da aplicação de doses crescentes de carbonato de cálcio

Os resultados obtidos, médias de cinco repetições, encontram-se relacionados no Quadro 10.

QUADRO 10 - Acidez titulável, média de cinco repetições, influenciados pelas doses de CaCO_3 usadas.

SOLO Nº	ACIDEZ TITULÁVEL (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	9,833	8,515	7,571	6,550	5,624
2	8,552	7,947	7,326	6,907	5,955
3	3,572	1,171	0,332	0,172	0,211
4	1,841	1,526	1,270	0,976	0,936
5	3,531	4,267	3,697	2,566	2,140
6	6,071	5,192	4,571	4,156	3,302

Observa-se que, no tocante à acidez titulável, o solo 4 apresenta valor baixo, os solos 5 e 6 valores médios, e os demais altos.

As doses de CaCO_3 foram de eficiência variável na redução da acidez titulável. Para o solo 3, os efeitos foram mais evidentes nas doses mais altas de carbonato.

De posse dos dados do Quadro 10, calcularam-se as percentagens de neutralização relativas à cada dose. Os resultados estão no Quadro 11, onde se pode verificar bem o ocorrido.

QUADRO 11 - Neutralização da acidez titulável, em percentagem, em função das doses de CaCO_3 empregadas.

SOLO Nº	% DE NEUTRALIZAÇÃO				
	0	I	II	III	IV
1	-	13,40	23,00	33,39	42,80
2	-	7,07	14,34	19,23	30,37
3	-	67,22	90,70	95,51	94,09
4	-	17,11	31,02	46,98	49,16
5	-	-20,84	-4,70	27,33	39,39
6	-	14,48	24,71	31,54	45,61

Nota-se que as doses de CaCO_3 não foram suficientes para uma eliminação total da acidez titulável, sendo que o efeito maior se verificou no solo 3.

Associado ao fato de ter ocorrido elevação do pH, em todos os solos, a neutralização percentual da acidez titulável no solo 3 se aproximou bastante dos valores encontrados para a acidez trocável (Gráfico 13), o que nos leva a supor que a maior parte da acidez desse solo esteja na forma trocável, cuja contribuição da acidez titulável seja relativamente pequena. Esse fato pode ser corroborado pelo baixo teor de matéria orgânica existente nesse solo.

Para os outros cinco solos tal fato não se verificou, o que torna-se difícil tal afirmativa, porquanto tenha ocorrido aumento progressivo da neutralização de acidez titulável com os tratamentos efetuados.

Um fato que nos chama atenção é quando a neutralização nas doses I e II do solo 5, onde foram representados como números negativos, indicando não ter havido neutralização em relação à dose testemunha. Nota-se no Quadro 10 ter havido acréscimos de 0,736 e 0,166 e.mg/100g para os tratamentos I e II.

A possibilidade de ter havido erro experimental mesmo que válida, é um pouco remota, pois esses dados exprimem média de cinco repetições. E, se houvesse liberação de protons, os valores de pH teriam diminuído, fato esse que não ocorreu.

Convém também observar que para a dose IV no solo 3, houve um decréscimo de 0,039 e.mg/100g para a acidez titulável. O autor desta Dissertação não dispõe de argumentos para esclarecer o fato.

Os efeitos das regressões polinomiais estão representadas no Quadro 12. No mesmo quadro aparecem os coeficientes de variação, de determinação e de correlação.

A alta significância à linearidade para os solos 1, 2, 4 e 6 é bastante evidente, sendo o fato de se representar a tendência do fenômeno através de equações de grau superior ao 1º nos solos 3 e 5, é como mostra o Quadro 12, justificável.

A possível inferência a ser feita com relação ao aumento da acidez titulável no solo 3, a partir da dose III, pode ser devido à liberação de protons ou H_3O^+ oriundo de compostos outros de Al^{+3} , compostos orgânicos ou mesmo das ligações Al-OH da rede cristalina do mineral, que aos

valores elevados de pH alcançados, estes promoveram sua dissociação. Essa assertiva pode ser viável, pois encontrou-se um pequeno aumento da CTC, a partir da 3ª dose aplicada. Porém, tais inferências não se adaptam ao solo 5, onde a 1ª e 2ª doses promoveram acréscimo da acidez titulável e, para tal fato o autor dessa dissertação não encontrou argumentos plausíveis para uma tentativa de elucidação do ocorrido.

QUADRO 12 - Valores de F e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os

valores da acidez titulável e doses crescentes de CaCO_3 .

$$F_{1\%} = 8,53; F_{1\%} = 4,49$$

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV%)	Determinação (R ² %)	Correlação r
1	891,140	3,038	0,627	0,465	3,22	99,54 - linear	-0,998 ^{***}
2	178,437	0,748	1,092	0,524	4,51	98,70 - linear	-0,993 ^{***}
3	284,820	105,421	8,898	0,112	29,40	99,97 - cúbica	-0,999 ^{***}
4	55,107	1,850	0,374	0,215	17,20	95,80 - linear	-0,979 ^{***}
5	28,627	8,472	5,765	0,056	18,30	86,44 - quadrática	-0,929 ^{***}
6	134,886	0,146	1,523	0,158	8,59	98,70 - linear	-0,993 ^{***}

Os Gráficos 27 a 32 proporcionam uma visualização do fenômeno.

O autor correlacionou os valores da acidez titulável com os de pH, e cujas equações estão apresentadas nos Gráficos 33 a 38.

Notam-se as altas correlações inversas encontradas em todos os solos.

Chama-se a atenção para a correlação relativa ao solo nº 3, onde se observa uma redução mais acentuada da acidez titulável com o aumento do pH, porquanto se tenha verificado cerca de 94% de neutralização.

Os demais não acompanharam igual tendência, porém todos os solos sofreram reduções da acidez titulável, o que faz com que possamos julgar terem sido pequenas as doses de carbonato empregadas.

gráfico 27

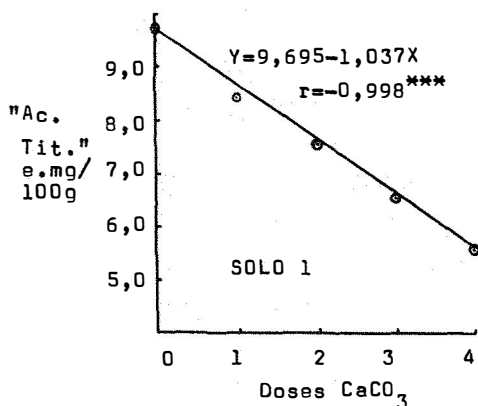


gráfico 30

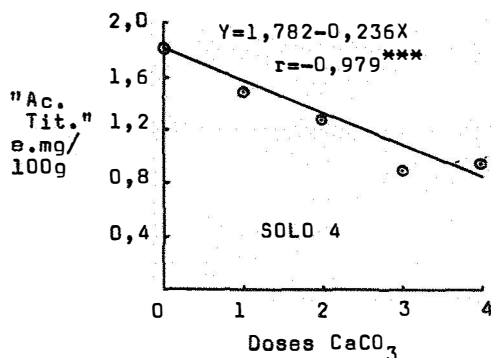


gráfico 28

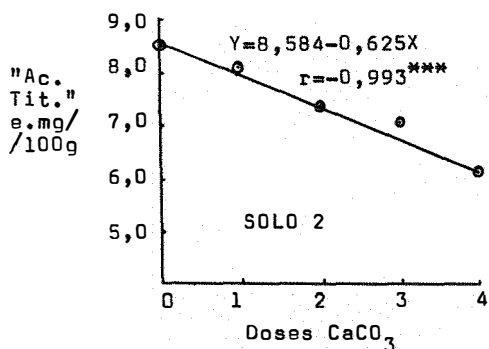


gráfico 31

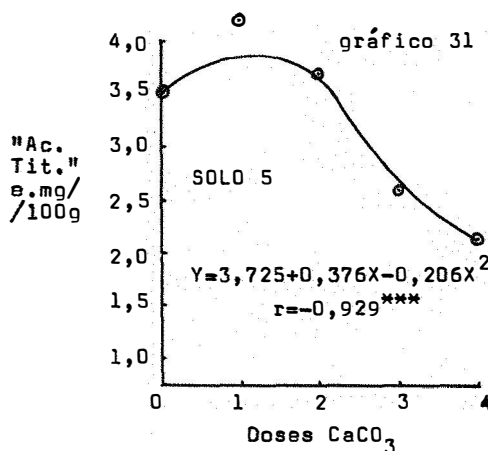


gráfico 29

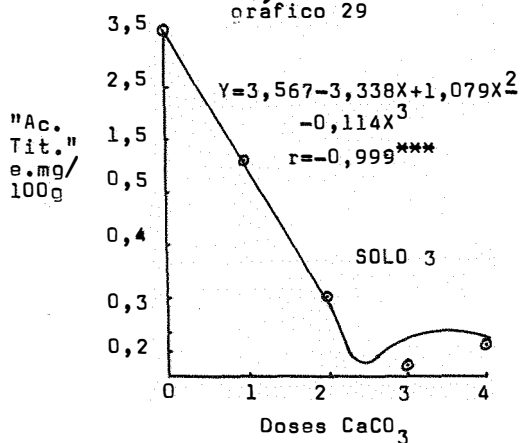
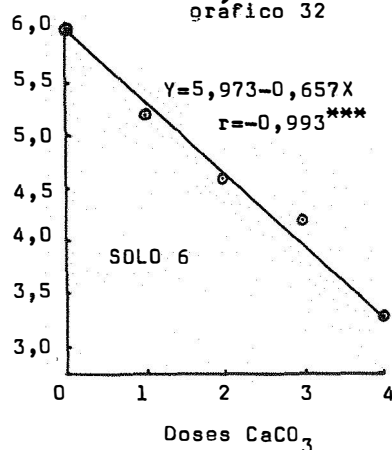


gráfico 32



GRÁFICOS 27 a 32 - Equações das regressões polinomiais, e suas representações gráficas dos efeitos das doses crescentes de CaCO₃ sobre a acidez titulável.

gráfico 33

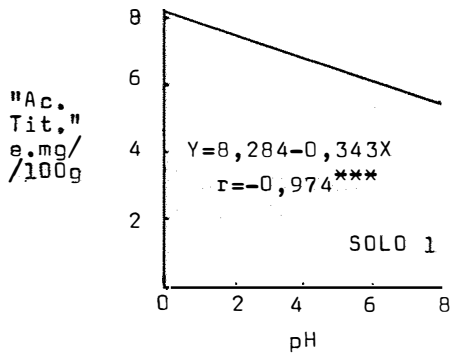


gráfico 36

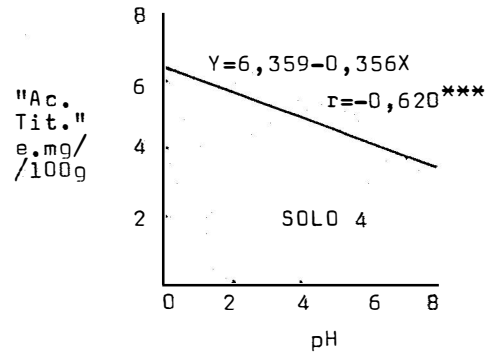


gráfico 34

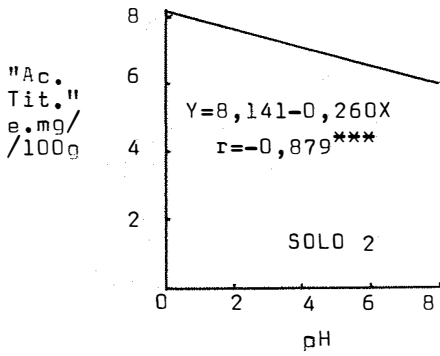


gráfico 37

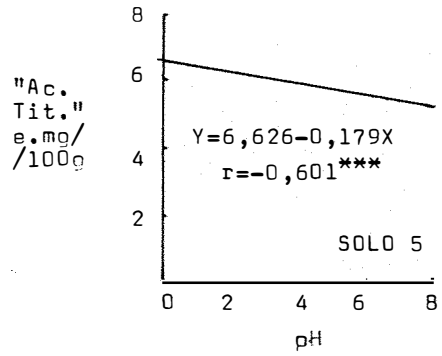


gráfico 35

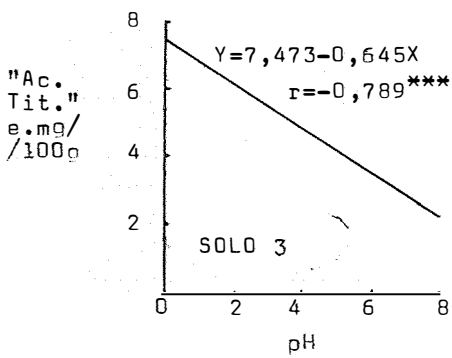
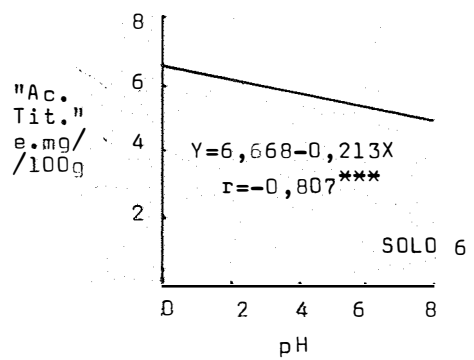


gráfico 38



GRÁFICOS 33 a 38 - Efeitos das correlações efetuadas entre o pH e a acidez titulável nos seis solos.

4.4. Resultados relativos a variação do índice de saturação em alumínio ("M"), em função das doses crescentes de carbonato de cálcio

Os resultados relativos a variação do valor "M" influenciados pelas doses de CaCO_3 estão contidas no Quadro 13.

QUADRO 13 - Variação do valor "M", média de cinco repetições, em função das doses de CaCO_3 utilizadas.

SOLO Nº	VALORES "M" (%)				
	0	I	II	III	IV
1	11,99	5,27	2,03	1,09	0,66
2	6,58	3,24	1,63	1,43	1,15
3	48,34	3,16	1,16	0,75	0,06
4	10,19	3,42	2,39	2,25	1,60
5	3,55	2,04	1,68	1,81	1,77
6	4,66	2,52	1,58	1,32	1,12

Como se nota, a relação $\text{Al}^{+3}/\text{CTC} \times 100$, denominada "Índice de Saturação em Alumínio", exprime bem a participação dos ions Al^{+3} e H^+ adsorvidos ao complexo sortivo dos solos.

Autores como KAMPRATH (40 e 41) sugerem que a valores "M" superiores a 15%, este se torna prejudicial a um grande número de plantas. Verificamos, no caso deste trabalho, que para o solo 1, alcançaremos àquele valor entre as doses II e III, para o solo 2 nenhuma das doses, para o solo 3, uma dose menor que a primeira, para o solo 4, a dose IV se aproximou

e para os solos 5 e 6, nenhum dos tratamentos foi suficiente.

A não generalização desse índice pode ser evidenciada em trabalhos de EVANS & KAMPRATH (28) quando da introdução de plantas de diferentes espécies, verificaram que, devido as suas tolerâncias a diferentes concentrações de Al^{+3} , estas reagiam diferentemente. Por tais fatos, deve-se efetuar maiores estudos no que tange as correlações entre o valor "m" para uma determinada cultura e, a quantidade de calcário suficiente a manutenção de um valor considerado mínimo.

Os efeitos das regressões polinomiais relativos às variações de valor "M" e doses de $CaCO_3$ usadas, estão apresentadas no Quadro 14, juntamente com os coeficientes de variação de determinação e de correlação.

Pelos dados do Quadro 14, notamos a alta significância às regressões lineares para todos os solos, porém, através o coeficiente de determinação, optou-se pelas de grau superior, por representarem mais adequadamente o fenômeno, como pode ser evidenciado através o Quadro citado.

É de se notar a coincidência dos graus de regressão entre os valores da "acidez trocável" e os obtidos para "M", em termos de significância, bem como para os coeficientes de correlação. A exceção recaiu no solo 5, no qual optou-se pela linear para representação da "acidez trocável" e quadrática para o valor "M".

As curvas elaboradas para representação da diminuição dos valores "M", quase na sua totalidade, acompanham as representativas da neutralização da "acidez trocável"; portanto as mesmas inferências para a últi-

QUADRO 14 - Valores de F e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre as doses de CaCO_3 e os valores "M".

$F_{1\%} = 8,53$; $F_{5\%} = 4,49$

SOLO N°	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV%)	Determinação ($R^2\%$)	Correlação r
1	1.618,227	356,369	19,605	0,141	11,20	99,01 - quadrática	-0,995 ***
2	907,998	227,585	17,951	1,077	10,60	98,35 - quadrática	-0,992 ***
3	1.063,603	642,276	199,852	23,784	19,86	99,99 - 4º grau	-0,999 ***
4	289,480	95,826	35,582	2,600	18,13	90,98 - quadrática	-0,954 ***
5	32,265	17,019	3,253	0,002	21,34	93,81 - quadrática	-0,968 ***
6	134,836	29,137	2,881	0,000	22,53	98,27 - quadrática	-0,991 ***

ma, são válidas para o caso em questão. Os Gráficos 39 a 44 exprimem bem a tendência dos dados obtidos.

Ao correlacionarmos os valores "M" com os de pH dos solos, encontramos as seguintes equações de regressão, que podem ser destacadas no Quadro 15.

QUADRO 15 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os valores "m" e os de pH dos seis solos.

SOLO Nº	EQUAÇÕES DE REGRESSÃO	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO
1	pH = 6,148 - 0,113 "M"	r= -0,902 ***
2	pH = 6,558 - 0,162 "M"	r= -0,824 ***
3	pH = 7,174 - 0,037 "M"	r= -0,654 ***
4	pH = 6,102 - 0,051 "M"	r= -0,521 **
5	pH = 6,515 - 0,215 "M"	r= -0,556 **
6	pH = 6,057 - 0,172 "M"	r= -0,819 ***

Podemos observar que, se considerarmos "M" igual a zero, obteremos um valor para pH bastante elevado em relação ao que seria de se esperar.

gráfico 39

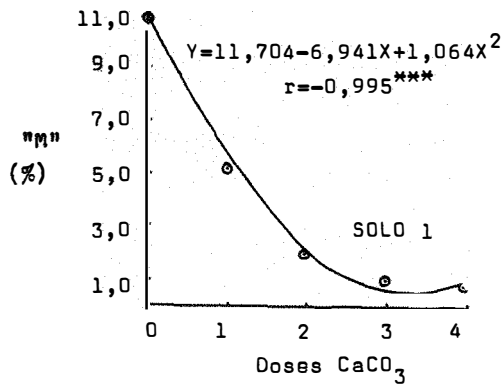


gráfico 42

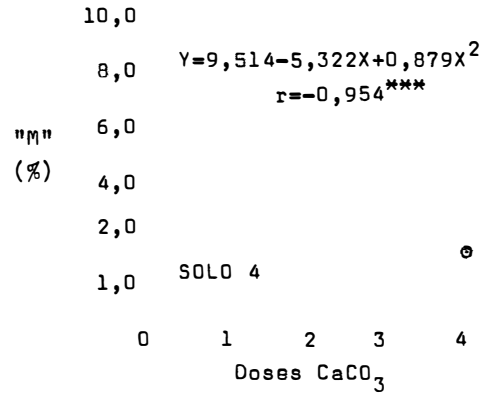


gráfico 40

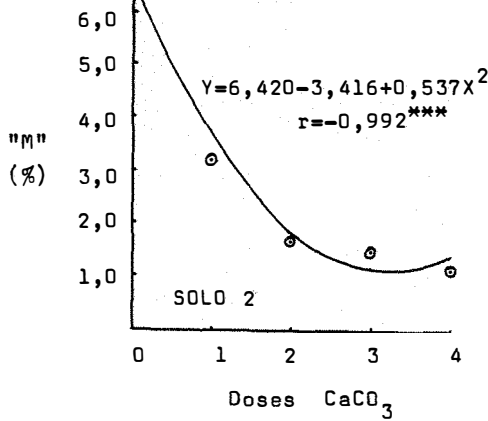


gráfico 43

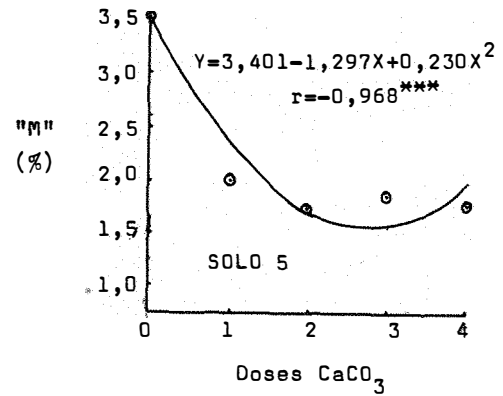


gráfico 41

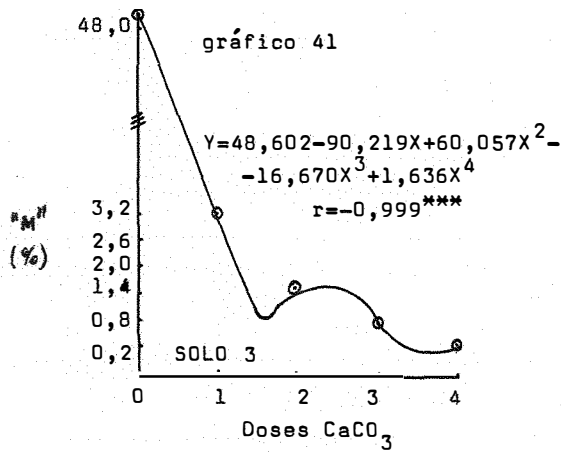
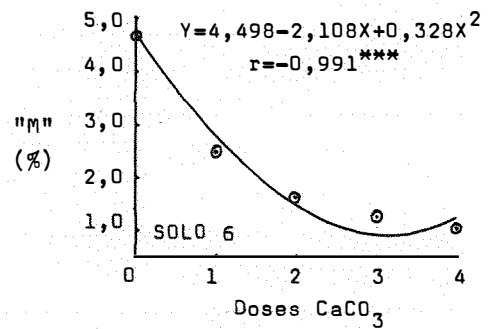


gráfico 44



GRÁFICOS 39 a 44 - Efeitos das regressões polinomiais entre as doses CaCO_3 e a variação dos valores "M".

Convém aqui ressaltar que a determinação do valor "M" encontrado no presente trabalho é baseado na fórmula proposta por MOHR (58) expressa da seguinte maneira: $Al^{+3}/CTC \times 100$, e ao compararmos com o valor "m" proposto por Coleman et alii, citado por KAMPRATH (40), no qual representa aquele valor através a relação: $Al^{+3}/Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^{+} + Al^{+3}$ estaremos estimando a acidez de carga permanente. Quando computamos a relação: $Al^{+3}/CTC \times 100$ como proposta por MOHR (58), a CTC aqui representa a soma dos cations Ca^{+2} e Mg^{+2} , extraídos com KCl 1N, o K^{+} extraído com solução ácida e os ions H^{+} ou protons, extraídos com CaOAc a pH 7,00, estaremos portanto incluindo a acidez de carga permanente e dependente. Por tais razões, os valores "M" aqui encontrados são menores, devido a introdução dos ions H^{+} . Os Quadros 16 a 21 esclarecem bem o fato.

Os dados dos Quadros 16 a 21 nos mostram que, tanto para os valores "m" como para os "M" as maiores reduções nesses índices se deram na 1ª dose de carbonato (solos 1, 2, 3 e 4) da ordem de 59,4 a 93,6% de redução. Para os solos 5 e 6 os maiores efeitos recaíram na segunda dose, porquanto tenha sido verificado redução crescente, em ambos os índices, como o amento das concentrações de carbonato.

Nota-se, por outro lado, que o valor "M" representa, praticamente, a metade dos valores "m", a exceção se deu nos solos 2 e 3 (1/6 e 1/3 menores) respectivamente.

QUADRO 16 - Variação dos valores "M" quando calculados pela relação proposta por MOHR (58) - CTC

II - e por COLEMAN et alii - CTC I.

DOSES CaCO ₃	e. mg/100g - MÉDIA DE 5 REPETIÇÕES										"M" II (%)
	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	(Ac. tro cavel) Al+3	(acidez titula- vel) H ⁺	CTC I	CTC II	(II-I)	"M" I (%)		
0	2,566	1,526	0,353	1,712	9,833	6,157	14,278	8,121	27,80	11,99	
S I	4,096	1,545	0,340	0,764	8,515	6,745	14,496	7,751	11,30	5,27	
0 II	5,622	1,468	0,342	0,304	7,571	7,736	15,003	7,267	3,93	2,03	
L III	6,883	1,484	0,335	0,166	6,550	8,868	15,252	6,384	1,87	1,09	
0 IV	8,048	1,360	0,347	0,102	5,620	9,857	15,379	5,522	1,03	0,66	

QUADRO 17 -

S 0	0,326	0,422	0,117	0,620	8,552	1,485	9,417	7,932	41,75	6,58
0 I	1,244	0,364	0,114	0,313	7,947	2,035	9,669	7,634	15,38	3,24
L II	2,226	0,345	0,108	0,163	7,326	2,842	10,005	7,163	5,73	1,63
0 III	2,966	0,310	0,118	0,147	6,907	3,541	10,301	6,760	4,15	1,43
2 IV	3,706	0,246	0,121	0,115	5,955	4,188	10,028	5,840	2,74	1,15

QUADRO 18 - Variação dos valores "m" quando calculados pela relação proposta por MOHR (58) - CTC

II - e por COLEMAN et alii - CTC I.

DOSES CaCO ₃	e. mg/100g - MÉDIA DE 5 REPETIÇÕES										"m" I (%)	"m" II (%)
	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Al ⁺³ (Ac. tro- cáve)	H ⁺ (Acidez titula- vel)	CTC I	CTC II	(II-I)	CTC II	(II-I)		
0	0,726	0,620	0,202	2,475	3,572	4,023	5,120	1,097	5,120	1,097	61,52	48,34
I	3,169	0,542	0,212	0,161	1,171	4,084	5,094	1,010	5,094	1,010	3,94	3,16
0	5,076	0,414	0,210	0,070	0,332	5,770	6,032	0,262	6,032	0,262	1,21	1,16
L	5,816	0,364	0,208	0,049	0,172	6,437	6,560	0,123	6,560	0,123	0,76	0,75
0	5,990	0,362	0,209	0,004	0,211	6,565	6,772	0,207	6,772	0,207	0,06	0,06

QUADRO 19 --

0	0,441	0,300	0,098	0,273	1,841	1,112	2,680	1,568	2,680	1,568	24,55	10,19
I	0,694	0,323	0,118	0,091	1,526	1,226	2,661	1,435	2,661	1,435	7,42	3,42
0	0,880	0,332	0,111	0,062	1,270	1,385	2,593	1,208	2,593	1,208	4,48	2,39
L	1,104	0,334	0,119	0,057	0,976	1,614	2,533	0,919	2,533	0,919	3,53	2,25
0	1,270	0,307	0,171	0,043	0,936	1,791	2,684	0,893	2,684	0,893	2,40	1,60

4

Ao nos reportarmos MOHR (58) onde os valores "M" situados entre 10 a 20% não são prejudiciais as leguminosas e entre 30 e 40% às gramíneas, verifica-se pelos dados dos Quadros 16 a 21, apenas os solos 1 e 3 deveriam ser neutralizados pelo CaCO_3 . Por outro lado, o valor "m" proposto por Coleman *et alii*, citado por KAMPRATH (40), em termos de "acidez trocável", é muito mais significativo nos dando uma estimativa mais real da presença dos íons Al^{+3} adsorvidos ao complexo.

4.5. Resultados relativos a variação da Soma das Bases Trocáveis (S) em função das doses crescentes de CaCO_3

A soma das bases trocáveis dos solos variaram em resposta às doses de CaCO_3 empregadas, conforme mostram os dados do Quadro 22.

QUADRO 22 - Variação do valor S com os tratamentos de CaCO_3 , média de cinco repetições.

Solo nº	Valores S - (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	4,445	5,981	7,432	8,702	9,755
2	0,865	1,722	2,679	3,394	4,073
3	1,548	3,923	5,700	6,388	6,561
4	0,839	1,135	1,323	1,557	1,748
5	1,962	2,291	2,652	2,902	3,057
6	4,416	5,218	5,988	6,651	7,086

Convém ressaltar que o valor S, neste trabalho, é o somatório dos cations Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^{+} trocáveis. Nota-se que os valores S sofreram considerável acréscimo, da ordem de 1 a 5 vezes o valor original, sendo mais

acentuado nos solos 2 e 3. Nos demais chegaram a quase 2 vezes o valor original.

Esse acréscimo é perfeitamente explicável, pois com a eliminação dos íons Al^{+3} e H^{+} as cargas antes bloqueadas por eles passaram agora a ser neutralizadas pelos íons Ca^{+2} do carbonato, uma vez que os teores de Mg^{+2} e K^{+} permaneceram, em alguns solos, mais ou menos constantes, como veremos mais adiante.

Os efeitos das regressões polinomiais e os coeficientes de variação, de determinação e de correlação estão apresentados no Quadro 23.

Como era de se esperar encontrou-se elevada correlação positiva entre os valores S e doses de $CaCO_3$. Isto é, os valores S aumentaram na razão direta com as doses de carbonato.

Ao se correlacionar o valor S com o pH, foram encontradas as seguintes equações, conforme evidencia o Quadro 24.

QUADRO 23 - Valores F e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os valores S e doses crescentes de CaCO_3

$F_{1\%} = 8,53$; $F_{5\%} = 4,49$

Solo nº	Valores do teste F para as regressões			Coeficientes de:			
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variacão (CV %)	Determinacão (R² %)	Correlacão r
1	5203,848	27,595	0,522	0,015	1,80	99,46 - Linear	0,997***
2	4128,609	16,223	1,119	2,683	3,51	99,51 - Linear	0,997***
3	1860,618	244,270	0,194	2,064	4,27	88,30 - Linear	0,937***
4	556,614	1,734	0,464	1,286	5,08	95,58 - Linear	0,978***
5	459,910	9,810	0,945	0,437	3,58	97,62 - Linear	0,988***
6	2533,121	9,973	0,074	0,098	1,68	99,60 - Linear	0,998***

QUADRO 24 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os valores S e o pH dos seis solos estudados.

Solo nº	Equações de regressão	Coeficientes de correlação
1	pH = 3,670 + 0,276 S	r = 0,989***
2	pH = 5,604 + 0,231 S	r = 0,774***
3	pH = 4,223 + 0,526 S	r = 0,917***
4	pH = 4,848 + 0,791 S	r = 0,816***
5	pH = 4,936 + 0,430 S	r = 0,535**
6	pH = 4,108 + 0,266 S	r = 0,860***

Um fato interessante quanto às equações acima é que, se considerarmos o valor S, no solo 2, igual a zero, o pH estaria algo elevado, numa faixa não tão ácida como era de se esperar. Os demais estão em concordância com as estimativas.

4.6. Resultados relativos a variação do Índice de Saturação em Bases (V%), em função das doses crescentes de CaCO₃

Os dados apresentados no Quadro 25 resumem os resultados obtidos com referência ao valor V%.

Os resultados apresentados nos indicam que grande parte desse acréscimo sofrido se deve a introdução do íon Ca⁺², agora em quantidade proporcional aos íons Al⁺³ e H⁺ deslocados.

QUADRO 25 - Variação do valor V%, média de cinco repetições, e doses de CaCO₃

Solo nº	Valores V (%)				
	0	I	II	III	IV
1	31,13	41,26	49,54	57,06	63,43
2	9,19	17,81	26,78	32,95	40,62
3	30,23	77,01	94,50	97,38	96,88
4	31,31	42,65	51,02	61,47	65,13
5	35,72	34,93	41,77	53,07	58,82
6	42,11	50,12	56,71	61,54	68,21

O solo 2 apresenta um valor inicial naturalmente baixo, e por ser o índice V% um indicador da fertilidade e também uma estimativa do "estado" de acidez do solo, seria coerente encontrar-se um pH extremamente baixo, o que não se verifica. Os demais estão coerentes, como pode ser visto no Quadro 25.

Pode ser evidenciado também que o efeito do Ca⁺² foi significativo no aumento do índice V%, uma vez que este passou a neutralizar um grande número de cargas negativas da micela.

Os efeitos das regressões polinomiais entre os valores V% e doses de CaCO₃, onde estão também representados os coeficientes de variação, de determinação e de correlação.

Estão contidos no Quadro 26.

QUADRO 26 - Valores de F e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os índices 1% e doses crescentes de CaCO_3 .

$F_{1\%} = 8,53$; $F_{5\%} = 4,49$

Solo nº	Valores do Teste F para as regressões				Coeficientes de:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV %)	Determinação (R ² %)	Correlação r
1	2799,080	20,718	0,026	0,006	2,22	99,26 - linear	0,990***
2	2855,021	7,921	0,509	3,414	4,04	99,58 - "	0,990***
3	413,842	157,904	15,021	0,246	6,62	97,40 - Quadrática	0,987***
4	81,106	2,204	0,096	0,054	13,92	97,18 - linear	0,986***
5	112,878	4,372	4,028	0,150	9,17	92,95 - "	0,964***
6	783,607	1,110	1,941	0,454	2,87	99,55 - "	0,998***

O Quadro 26 evidencia, com exceção do solo 3, uma forte tendência à linearidade, com alta correlação positiva, o que nos indica que a introdução do íon Ca^{+2} realmente promoveu significativo aumento no valor V% dos seis solos estudados.

As equações de regressão encontradas, a partir dos dados do Quadro 25, onde Y é o valor V(%) e X as doses de CaCO_3 , foram:

$$\begin{aligned} \text{Solo 1} & - Y = 32,329 + 8,052 X \\ \text{" 2} & - Y = 9,907 + 7,801 X \\ \text{" 3} & - Y = 33,452 + 46,855 X - 7,921 X^2 \\ \text{" 4} & - Y = 33,834 + 9,301 X \\ \text{" 5} & - Y = 33,003 + 6,278 X \\ \text{" 6} & - Y = 43,292 + 6,386 X \end{aligned}$$

Ao correlacionarmos o Índice de Saturação em Bases V% com os valores de pH, foram obtidas as seguintes equações de regressão e coeficientes de correlação, representadas no Quadro 27.

QUADRO 27 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os valores V% e os de pH.

Solo nº	Equações de regressão	Coefficientes de correlação
1	pH = 3,470 + 0,045 V%	r = 0,989***
2	pH = 5,612 + 0,024 V%	r = 0,931***
3	pH = 4,124 + 0,033 V%	r = 0,780***
4	pH = 5,293 + 0,012 V%	r = 0,676***
5	pH = 5,164 + 0,020 V%	r = 0,641***
6	pH = 4,089 + 0,028 V%	r = 0,882***

Observando-se os dados do Quadro 27, em relação ao solo 2, verifica-se que para este, ao igualarmos a zero obteremos um valor de pH 5,61, o que não está em concordância com o valor V% original do mesmo, como índice estimativo do pH.

RAIJ et alii (66) correlacionando o pH e o Índice de saturação em bases nos horizontes superficiais de solos com B latossolico (LE orto; LR; LE fase arenosa e fase terraço) e solos com B textural - (TE, PVA variação Lins e Marília; PVA orto e PVA variação Piracicaba), encontrou as seguintes equações de regressão $\text{pH} = 4,49 + 0,025 \text{ V\%}$ e $\text{pH} = 4,36 + 0,026 \text{ V\%}$, respectivamente.

No presente trabalho, os solos 3 e 5 possuidores de B textural apresentaram valores próximos aos de RAIJ et alii (66). Valores também um pouco mais elevados são encontrados nos solos 1, 2 e 5, com B latossolico.

4.7. Resultados relativos a variação do teor de Ca^{+2} trocável quando da aplicação de doses crescentes de CaCO_3

A variação dos teores de Ca^{+2} trocável das amostras decorrentes da aplicação de CaCO_3 , está apresentada no Quadro 28.

O Quadro 28 nos mostra a evolução da concentração do íon Ca^{+2} adsorvido às partículas do solo. Outro ponto para o qual devemos atentar, é o da proporcionalidade desses acréscimos em função da quantidade de carbonato aplicada, em termos da equivalência aos íons Al^{+3} e H^+ existentes. Isso nos leva a crer que apenas uma parte do cálcio é utilizado na neutralização dos íons Al^{+3} e H^+ . As inferências acima levantadas podem estar em concordância com TURNER et alii (85).

QUADRO 28 - Variação nos teores de Ca^{+2} trocável em função das doses de CaCO_3 empregadas, média de 5 repetições.

Solo nº	Teores de Ca^{+2} trocável (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	2,566	4,096	5,622	6,883	8,048
2	0,326	1,244	2,226	2,966	3,706
3	0,726	3,169	5,076	5,816	5,990
4	0,441	0,694	0,880	1,104	1,270
5	1,353	1,665	2,004	2,307	2,526
6	2,636	3,345	4,036	4,752	5,235

O autor correlacionou os valores de Ca^{+2} trocável com os da "acidez trocável" e os resultados estão contidos no Quadro 29.

QUADRO 29 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os teores de Ca^{+2} trocável e os da "acidez trocável".

Solo nº	Equações de regressão	Coeficientes de correlação
1	$\text{Al}^{+3} = 2,140 - 0,281 \text{Ca}^{+2}$	$r = - 0,913***$
2	$\text{Al}^{+3} = 0,560 - 0,139 \text{Ca}^{+2}$	$r = - 0,878***$
3	$\text{Al}^{+3} = 2,334 - 0,428 \text{Ca}^{+2}$	$r = - 0,885***$
4	$\text{Al}^{+3} = 0,323 - 0,246 \text{Ca}^{+2}$	$r = - 0,833***$
5	$\text{Al}^{+3} = 0,250 - 0,062 \text{Ca}^{+2}$	$r = - 0,571***$
6	$\text{Al}^{+3} = 0,723 - 0,121 \text{Ca}^{+2}$	$r = - 0,719***$

Como era esperado, a "acidez trocável" correlacionou-se inversamente com o Ca^{+2} trocável, confirmando que o cation deslocante tem efeito na troca iônica dos primeiros pelo segundo. Porém, a razão de como se dá essa

substituição é ainda não muito clara, conforme citam também COLEMAN & THOMAS (22).

Os efeitos das regressões polinomiais dos teores de Ca^{+2} trocável em função das doses de CaCO_3 , juntamente com os coeficientes de variação, de determinação e de correlação, estão representados no Quadro 30.

Os dados do Quadro 30 evidenciam a correlação direta dos acréscimos sofridos pelos teores de Ca^{+2} trocável quando da adição de carbonato, onde se observa tendência acentuada a linearidade, com exceção do solo 3, no qual optou-se pela quadrática.

Pode-se pois inferir para o caso do solo 3 que, devido aos altos valores de pH estes promoveram uma insolubilização do CaCO_3 , razão pela qual não se verificou mais acréscimos, promovendo, como mostra a equação, uma tendência a diminuição em seus teores.

As equações encontradas, baseadas nos dados do Quadro 28, onde Y é o teor de Ca^{+2} trocável e X as doses de CaCO_3 , foram:

QUADRO 30 - Valores de F e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os teores de Ca⁺² trocável e doses crescentes de CaCO₃.

$$F_{1\%} = 8,53; F_{5\%} = 4,49$$

Solo nº	Valores do teste F para as regressões				Coeficientes de:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV %)	Determinação (R ² %)	Correlação r
1	3640,942	13,623	0,166	0,513	2,96	99,61 - Linear	0,990***
2	7143,539	25,457	0,386	4,271	3,39	99,58 - "	0,990***
3	5701,504	764,083	0,034	7,084	2,97	99,89 - quadrática	0,999***
4	1514,762	4,573	0,033	2,058	4,27	99,56 - Linear	0,990***
5	997,192	4,783	1,362	0,115	3,38	99,34 - "	0,997***
6	1895,034	0,365	0,131	0,112	2,79	99,96 - "	0,999***

$$\begin{aligned} \text{Solo 1} - Y &= 2,693 + 1,375 X \\ \text{" 2} - Y &= 0,397 + 0,848 X \\ \text{" 3} - Y &= 0,706 + 2,948 X - 0,408 X^2 \\ \text{" 4} - Y &= 0,465 + 0,207 X \\ \text{" 5} - Y &= 1,376 + 0,298 X \\ \text{" 6} - Y &= 2,649 + 0,692 X \end{aligned}$$

4.8. Resultados relativos a variação do teor de Mg^{+2} trocável com a aplicação de doses crescentes de $CaCO_3$

Os dados referentes a este estudo se acham no Quadro 31.

QUADRO 31 - Variação nos teores de Mg^{+2} trocável em função das doses de $CaCO_3$ usadas, média de 5 repetições.

Solo nº	Teores de Mg^{+2} trocável (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	1,526	1,545	1,468	1,484	1,360
2	0,422	0,364	0,345	0,310	0,246
3	0,620	0,542	0,414	0,364	0,362
4	0,300	0,323	0,332	0,334	0,307
5	0,488	0,507	0,529	0,468	0,416
6	1,145	1,243	1,302	1,275	1,260

Observa-se ter havido uma considerável diminuição nos teores de Mg^{+2} trocável nos solos 1, 2 e 3, uma variação não muito significativa nos solos 4 e 5 e um ligeiro acréscimo no solo 6. As maiores reduções foram verificadas nos solos 2 e 3, da ordem de aproximadamente 48% em ambos os solos.

Para os outros três, praticamente, não houve variação significativa nos teores de Mg^{+2} com o aumento da concentração do Ca^{+2} .

Os efeitos das regressões polinomiais, coeficientes de regressão, de variação, de determinação e de correlação entre os teores de Mg^{+2} trocável e doses de $CaCO_3$ utilizadas, estão apresentados no Quadro 32.

Observando-se os dados do Quadro 32, verifica-se uma significância a linearidade nos três primeiros solos, correlacionando-se inversamente o Mg^{+2} trocável e doses de $CaCO_3$. Nos três últimos as correlações não foram significativas aos níveis de 1% ou 5%, o que indica não haver influência do carbonato sobre o magnésio trocável nesses solos.

Baseados nos dados do Quadro 31, as equações encontradas foram as seguintes, onde Y é o teor de Mg^{+2} trocável e X as doses de $CaCO_3$.

$$\text{Solo 1} - Y = 1,556 - 0,039 X$$

$$\text{Solo 2} - Y = 0,419 - 0,041 X$$

$$\text{Solo 3} - Y = 0,590 - 0,059 X$$

Solos 4, 5 e 6 = não significativos.

Observando mais detalhadamente os dados do Quadro 31, parece existir uma certa tendência a uma dada concentração de Ca^{+2} promover diminuição no teor do Mg^{+2} . O autor correlacionou também os teores dos dois cations, e as equações encontradas estão relacionadas no Quadro 33.

As equações do Quadro 33 evidenciam haver uma tendência a redução nos teores de Mg^{+2} para os solos 1, 2, 3 e 5, com maior intensidade nos três primeiros mesmo nas doses mais elevadas do carbonato.

QUADRO 32 - Valores de "F" e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os teores de Mg^{+2} trocável e as doses de $CaCO_3$.

$F_{1\%} = 8,53$; $F_{5\%} = 4,49$

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV%)	Determinação (R ² %)	Correlação (r)
1	10,919	1,918	0,141	1,796	5,70	73,91 - linear	-0,860 ***
2	19,699	0,071	0,534	0,026	19,06	96,04 - linear	-0,980 ***
3	15,849	3,419	0,943	0,078	22,51	77,44 - linear	-0,880 ***
4	0,084	0,934	0,037	0,086	18,31	-	-
5	2,077	2,301	0,002	0,281	18,56	-	-
6	2,076	2,075	0,079	0,093	10,35	-	-

QUADRO 33 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os teores de Mg^{+2} e Ca^{+2} trocáveis.

SOLO Nº	EQUAÇÕES DE REGRESSÃO	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO
1	$Mg = 1,628 - 0,028 Ca$	$r = -0,517^{***}$
2	$Mg = 0,438 - 0,048 Ca$	$r = -0,729^{***}$
3	$Mg = 0,659 - 0,045 Ca$	$r = -0,699^{***}$
4	$Mg = 0,315 - 0,004 Ca$	$r = 0,22 \text{ n.s}$
5	$Mg = 0,664 - 0,092 Ca$	$r = -0,388^{**}$
6	$Mg = 1,123 + 0,030 Ca$	$r = 0,247^*$

O solo 4 mostra não ter sido influenciado pelo cálcio, e o solo 6, uma ligeira tendência ao aumento do teor de Mg^{+2} .

Do exposto, pode-se inferir que, para um balanceamento dos dois cations, deva ser atingido um equilíbrio tal, que a introdução do cálcio não venha a influenciar o magnésio.

O Quadro 34 evidencia a participação percentual do ions Ca^{+2} e Mg^{+2} na CTC.

Os dados do Quadro 34 mostram quantitativamente a evolução da influência dos tratamentos de $CaCO_3$ sobre a saturação em Ca^{+2} e em Mg^{+2} nos solos estudados. Nota-se que nos solos 1, 2 e 3 a partir de uma determinada dose houve diminuição do Mg^{+2} . Nos solos 4, 5 e 6 um pequeno acréscimo.

QUADRO 34 - Participação percentual dos ions Ca^{+2} e Mg^{+2} em relação a CTC dos solos.

SOLO Nº	TEORES DE Ca^{+2} E Mg^{+2} TROCÁVEIS EM RELAÇÃO A CTC											
	0		I		II		III		IV			
	$\frac{Ca}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Mg}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Ca}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Mg}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Ca}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Mg}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Ca}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Mg}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Ca}{CTC} \cdot 100$	$\frac{Mg}{CTC} \cdot 100$		
1	17,97	10,69	28,26	10,66	37,47	9,78	45,13	9,73	52,33	8,84		
2	5,46	4,48	12,87	3,76	22,25	3,45	28,79	3,01	36,96	2,45		
3	14,18	12,11	62,21	10,64	84,15	6,86	88,66	5,55	88,45	5,35		
4	16,46	11,19	26,08	12,14	33,94	12,80	43,58	13,19	47,32	11,44		
5	24,63	8,88	25,39	7,73	31,56	8,33	42,19	8,56	48,60	8,00		
6	25,14	10,92	32,13	11,94	38,22	12,33	43,97	11,80	50,39	12,13		

Esses resultados nos levam a supor que, para determinados solos há tendências de haver diminuição de magnésio pelo cálcio, porquanto para outros se dá de maneira inversa porém, o balanceamento entre esses dois cations, para que ambos estejam em conveniente disponibilidade, é ainda de difícil estimativa.

Se nos basearmos em MELLO et alii (54) segundo os quais a mineralogia do solo tem grande influência na disponibilidade do Ca^{+2} , e que argilas do tipo 1:1 requerem um grau de saturação em Ca^{+2} entre 40 e 50% e, para as do tipo 2:1, pelo menos 70%, ao se comparar com os dados do Quadro 34, notamos que para os solos 1, 4, 5 e 6 uma dose menor que a III é suficiente para alcançarmos aquele índice sugerido; já o solo 2 nenhuma das doses foi suficiente para tal, enquanto no solo 3 uma dose menor que a I foi suficiente.

A mineralogia dos solos estudados, como pode ser visualizado no Apêndice desta dissertação, revela que as argilas predominantes são do tipo 1:1.

4.9. Resultados relativos a variação dos teores de K^+ trocável em função das doses crescentes de $CaCO_3$

Os dados encontrados estão contidos no Quadro 35.

QUADRO 35 - Variação dos teores de K^+ com a aplicação de doses crescentes de $CaCO_3$, média de 5 repetições.

SOLO Nº	TEORES DE K^+ TROCÁVEL (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	0,353	0,340	0,342	0,335	0,347
2	0,117	0,114	0,108	0,118	0,121
3	0,202	0,212	0,210	0,208	0,209
4	0,098	0,118	0,111	0,119	0,171
5	0,121	0,119	0,119	0,127	0,115
6	0,635	0,630	0,650	0,624	0,591

Os dados acima evidenciam que os teores de K^+ não sofreram variações significativas com o aumento das doses de $CaCO_3$. A maior variação foi verificada no solo 4.

Os efeitos das regressões polinomiais, coeficientes de variação, de determinação e de correlação estão apresentados no Quadro 36.

Os dados do Quadro 36 evidenciam que apenas o solo 4 sofreu variação nos teores de K^+ trocável, correlacionando-se diretamente e com alta significância à linearidade, com as doses de carbonato aplicadas.

QUADRO 36 - Valores de "F" e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os teores de K^+ trocável e doses de $CaCO_3$.

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV%)	Determinação (R ² %)	Correlação (r)
1	1,026	4,262	0,057	1,371	3,46	-	-
2	0,462	1,796	0,051	0,808	10,80	-	-
3	0,403	0,932	0,906	0,047	5,35	-	-
4	7,705	1,671	1,797	0,018	30,37	68,79	0,829***
5	0,038	0,246	1,157	0,395	12,06	-	-
6	2,813	2,366	0,326	0,550	6,33	-	-

Os resultados nos levam a crer, para o solo 4, ter ocorrido erro de natureza analítica (alto coeficiente de variação) ou mesmo algum composto que retém K^+ , e que pela elevação do pH, tenha liberado parte do potássio adsorvido, razão pela qual houve tendência ao acréscimo nos teores desse cation.

4.10. Resultados relativos a variação da CTC calculada em função das doses crescentes de $CaCO_3$

Os resultados analíticos referentes à este item estão contidos no Quadro 37.

QUADRO 37 - Resultados relativos a variação da CTC calculada com as doses de $CaCO_3$, média de 5 repetições.

SOLO Nº	CTC (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	14,278	14,496	15,003	15,252	15,379
2	9,417	9,669	10,005	10,301	10,028
3	5,120	5,094	6,032	6,560	6,772
4	2,680	2,661	2,593	2,533	2,684
5	5,493	6,558	6,349	5,468	5,197
6	10,487	10,410	10,559	10,807	10,388

Pelos dados acima observa-se uma ligeira elevação da CTC nos três primeiros solos, porquanto nos três últimos, praticamente, não se tenha verificado variações.

Com o intuito de se observar a variação da CTC em função do pH, construiu-se o Gráfico 45.

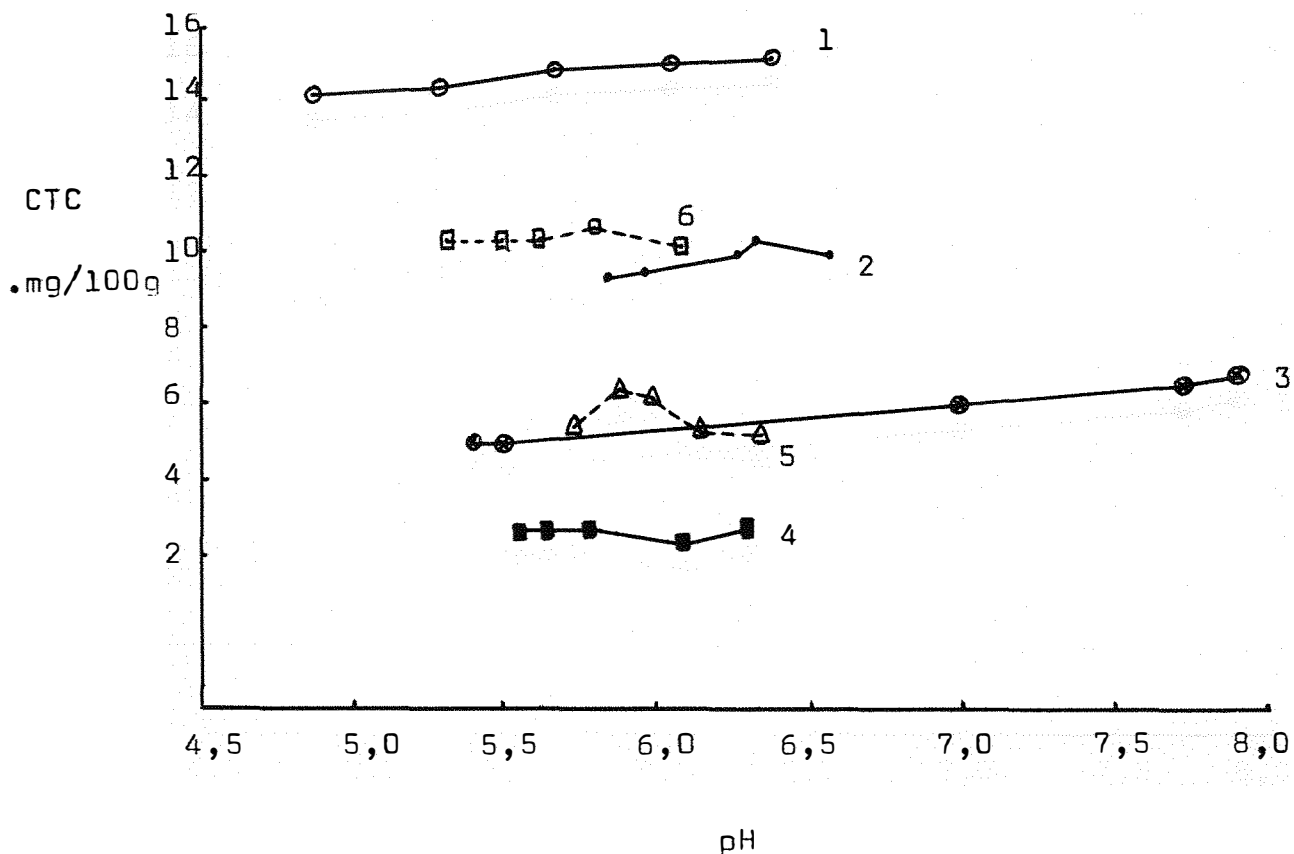


GRÁFICO 45 - Variação da CTC em função do pH nos seis solos.

Nota-se pelo Gráfico 45 que os acréscimos da CTC sofrido nos solos 1 e 3, praticamente, não foram significativos. Os outros quatro (solo 2, 4, 5 e 6) possam ter essa variação apresentada em relação ao estágio de humificação da matéria orgânica, que com a melhoria das condições de reação dos solos, possam ter evoluído no processo de humificação, de acordo com RAIJ (67).

Os efeitos das regressões polinomiais, coeficientes de variação, de determinação e de correlação, estão apresentados no Quadro 38.

Os três primeiros solos evidenciam a tendência a linearidade com uma elevada correlação positiva entre as doses de CaCO_3 e os valores para CTC o que, por decorrência dos tratamentos promoveu aumento do pH, razão pela qual esse acréscimo se deva possivelmente, as cargas dependentes. Já para os solos 4 e 6 tal fato não foi verificado. No solo 5 nota-se que existe algum outro fator interferente promovendo redução da CTC, a uma determinada dose de carbonato, razão pela qual a equação de 2º grau representa melhor o fenômeno.

As equações encontradas, baseadas nos dados do Quadro 37, para a correlação CTC (Y) e doses de CaCO_3 (X) são as seguintes:

$$\text{Solo 1} - Y = 14,290 + 0,290 X$$

$$\text{Solo 2} - Y = 9,514 + 0,186 X$$

$$\text{Solo 3} - Y = 4,953 + 0,487 X$$

Solo 4 - não significativo

$$\text{Solo 5} - Y = 5,671 + 0,796 X - 0,241 X^2$$

Solo 6 - não significativo

QUADRO 38 -- Valores de "F" e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os valores da CTC calculada e doses de CaCO₃.

F_{1%} = 8,53; F_{5%} = 4,49

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV%)	Determinação (R ² %)	Correlação (r)
1	81,749	1,245	1,553	0,632	1,56	95,97 - linear	0,980***
2	13,721	3,398	1,683	0,094	3,58	72,61 - linear	0,852***
3	73,048	0,056	4,702	1,008	6,80	92,68 - linear	0,963***
4	0,125	0,755	0,539	0,013	9,49	-	-
5	4,312	12,315	5,342	0,121	9,89	75,26 - quadrática	-0,867***
6	0,860	0,171	1,770	0,107	3,71	-	-

Com a finalidade de se quantificar a influência do pH sobre a CTC, calcularam-se as devidas correlações, e as equações encontradas estão no Quadro 39.

QUADRO 39 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os valores de pH e a CTC.

SOLO Nº	EQUAÇÕES DE REGRESSÃO	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO
1	CTC = 10,501 + 0,772 pH	0,724 ^{***}
2	CTC = 5,715 + 0,666 pH	0,365 [*]
3	CTC = 1,790 + 0,611 pH	0,803 ^{***}
4	CTC = 4,041 - 0,239 pH	-0,171 n.s.
5	CTC = 13,950 - 1,346 pH	-0,466 ^{***}
6	CTC = 12,113 - 0,275 pH	-0,120 n.s.

Para os solos 1, 2 e 3 há uma forte tendência do pH promover aumento da CTC, podendo-se inferir que grande parte da CTC seja de origem dependente de pH. No solo 5, o efeito é inverso aos outros acima citados, não sendo significativos para os solos 4 e 6.

O autor com o intuito de verificar a participação da "acidez trocável" sobre a CTC, efetuou correlações, cujas equações encontradas estão no Quadro 40.

QUADRO 40 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os valores da CTC e a "acidez trocável".

SOLO Nº	EQUAÇÕES DE REGRESSÃO	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO
1	CTC = 15,266-0,627 (Al+H)	-0,667***
2	CTC = 10,206-1,194 (Al+H)	-0,438**
3	CTC = 6,181-0,457 (Al+H)	-0,529***
4	CTC = 2,635-0,051 (Al+H)	-0,010 n.s.
5	CTC = 5,413+3,203 (Al+H)	0,163 n.s.
6	CTC = 10,323+1,014 (Al+H)	0,232 n.s.

Os dados acima evidenciam haver nos três primeiros solos uma correlação negativa entre a "acidez trocável" e a CTC. Porém, para os três últimos tal fato não foi verificado, nos sugerindo uma proporcionalidade entre a eliminação dos ions Al^{+3} e H^{+} e a neutralização das cargas negativas liberadas, pelos ions Ca^{+2} do carbonato adicionado.

4.11. Resultados relativos a variação dos teores originais de PO_4^{-3} solúvel em função das doses crescentes de $CaCO_3$

Os resultados analíticos relativos a variação dos teores originais de PO_4^{-3} solúvel estão representados no Quadro 41.

QUADRO 41 - Variação nos teores originais de PO_4^{-3} solúvel em função das doses crescentes de $CaCO_3$, média de 5 repetições.

SOLO Nº	TEORES ORIGINAIS DE PO_4^{-3} (e.mg/100g)				
	0	I	II	III	IV
1	0,067	0,062	0,059	0,058	0,058
2	0,019	0,017	0,015	0,014	0,013
3	0,028	0,025	0,034	0,034	0,037
4	0,040	0,040	0,041	0,049	0,047
5	0,099	0,100	0,104	0,102	0,104
6	0,083	0,081	0,081	0,081	0,080

Os dados do Quadro 41 nos mostram não haver, praticamente, variação nos teores originais de fosfato solúvel, mesmo nas doses mais elevadas de $CaCO_3$.

Os efeitos das regressões polinomiais, coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os teores originais de fosfato e doses de $CaCO_3$ estão apresentados no Quadro 42.

QUADRO 42 - Valores de "F" e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre os teores originais de PO_4^{3-} e doses de $CaCO_3$.

$F_{1\%} = 8,53$; $F_{5\%} = 4,49$

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV %)	Determinação (R ² %)	Correlação (r)
1	5,613	0,331	2,038	1,159	2,16	78,54 - linear	-0,886***
2	11,796	0,267	0,002	0,003	18,88	97,74 - linear	-0,989***
3	107,656	0,000	19,414	9,050	6,13	79,09 - linear	0,889***
4	7,746	0,093	1,727	0,786	12,60	74,82 - linear	0,865***
5	7,640	0,334	0,509	1,418	4,63	77,17 - linear	0,878***
6	5,835	0,463	0,648	0,133	2,14	82,42 - linear	-0,908***

Os dados do Quadro 42 mostram a clara correlação inversa do fosfato e doses de carbonato, nos solos 1, 2 e 6, e direta nos solos 3, 4 e 5.

Para os solos 3, 4 e 5 que apresentam uma correlação direta, onde as doses de CaCO_3 promoveram aumento nos teores de fosfato, a possível inferência é de haver alguma forma de PO_4^{-3} ligada às argilas, e que a elevação do pH favoreceu a dissociação do complexo PO_4 - argila, nos levando a corroborar as afirmativas de RAGLAND & SEAY (70). Nos demais pode-se admitir que boa parte do P esteja na forma solúvel, e este tenha se ligado ao Ca^{+2} , ou à algum composto de Al^{+3} , carregado positivamente, razão pela qual tenderam à redução.

Baseado nos dados do Quadro 41, calcularam-se as equações de regressão, que foram as seguintes, para a correlação CaCO_3 (X) e PO_4^{-3} (Y)

$$\text{Solo 1} - Y = 0,063 - 0,002 X$$

$$\text{Solo 2} - Y = 0,190 - 0,002 X$$

$$\text{Solo 3} - Y = 0,027 - 0,003 X$$

$$\text{Solo 4} - Y = 0,039 + 0,002 X$$

$$\text{Solo 5} - Y = 0,099 + 0,002 X$$

$$\text{Solo 6} - Y = 0,083 - 0,001 X$$

A literatura é vasta no que concerne a interação entre os íons Ca^{+2} e o fosfato. Foram calculadas as correlações entre os teores de fosfato e de cálcio, nos diversos tratamentos, e as equações encontradas estão apresentadas no Quadro 43.

QUADRO 43 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os teores de PO_4^{-3} e Ca^{+2} trocável.

SOLO Nº	EQUAÇÕES DE REGRESSÃO	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO
1	$PO_4 = 0,208 - 0,019 Ca$	-0,166 n.s
2	$PO_4 = 0,019 - 0,002 Ca$	-0,356*
3	$PO_4 = 0,024 + 0,002 Ca$	0,660***
4	$PO_4 = 0,034 + 0,011 Ca$	0,827***
5	$PO_4 = 0,090 + 0,007 Ca$	0,601***
6	$PO_4 = 0,086 + 0,001 Ca$	0,140 n.s.

Mesmo apresentando uma baixa correlação inversa com o Ca^{+2} , no solo 2, nota-se que as doses de $CaCO_3$ apresentaram uma tendência de reduzir os teores de fosfato originais. As maiores influencias foram verificadas nos solos 3, 4 e 5, cujo aumento da concentração de Ca^{+2} provocou aumento nos teores de fosfato. A explicação para isso, pode estar relacionada com as ligações do P às formas orgânicas ou mesmo devido ao complexo $Al-PO_4$, e que pelo aumento do pH haja sofrido alguma liberação. Ou ainda, que alguma forma do P tenha sido solubilizada pelo extrator ácido (HCl 0,05N + H_2SO_4 0,025N) denotando um aumento nas determinações relativas ao fósforo.

Nos solos 1 e 6, pelos seus coeficientes de correlação muito baixos, pode-se dizer não ter havido influência do cálcio sobre o fósforo.

4.12. Resultados relativos à variação das quantidades de fósforo retido ou fixado, quando da adição de 10mg (100ppm) de P, em relação aos tratamentos com CaCO₃

Os resultados obtidos neste ensaio estão resumidos no Quadro 44.

QUADRO 44 - Resultados relativos a variação dos teores de P retido ou fixado, em função dos tratamentos efetuados com CaCO₃, média de cinco repetições.

SOLO Nº	DOSES DE CaCO ₃	P EXISTENTE (mg)	P ADICIONADO (mg)	P EXTRAÍDO (mg)	P FIXADO	
					(mg)	(%)
1	0	0,512	10	2,138	8,374	83,74
	I	0,512	10	2,050	8,462	84,62
	II	0,512	10	1,926	8,586	85,86
	III	0,512	10	1,858	8,654	86,54
	IV	0,512	10	1,836	8,676	86,76
2	0	0,332	10	0,466	9,866	98,66
	I	0,332	10	0,482	9,850	98,50
	II	0,332	10	0,496	9,836	98,36
	III	0,332	10	0,500	9,832	98,32
	IV	0,332	10	0,508	9,824	98,24
3	0	0,351	10	7,898	2,453	24,53
	I	0,351	10	7,506	2,845	28,45
	II	0,351	10	7,425	2,926	29,26
	III	0,351	10	7,560	2,791	27,91
	IV	0,351	10	7,358	2,993	29,93

QUADRO 44 - Continuação

SOLO Nº	DOSES DE CaCO ₃	P EXISTENTE (mg)	P ADICIONADO (mg)	P EXTRAÍDO (mg)	P FIXADO	
					(mg)	(%)
4	0	0,396	10	7,313	3,083	30,83
	I	0,396	10	7,232	3,164	31,64
	II	0,396	10	7,380	3,016	30,16
	III	0,396	10	7,407	2,989	29,89
	IV	0,396	10	7,340	3,056	30,56
5	0	0,872	10	6,201	4,671	46,71
	I	0,872	10	6,216	4,656	46,56
	II	0,872	10	6,270	4,602	46,02
	III	0,872	10	6,202	4,670	46,70
	IV	0,872	10	6,228	4,644	46,44
6	0	0,500	10	2,675	7,825	78,25
	I	0,500	10	2,691	7,809	78,09
	II	0,500	10	2,656	7,874	78,74
	III	0,500	10	2,643	7,857	78,57
	IV	0,500	10	2,629	7,871	78,71

Como se observa no Quadro 44, os solos são naturalmente baixos em fósforo, com teores variando de 3,3 a 8,7 ppm, e com a adição de 100ppm (equivalente a 10 mg/100g) os solos, como era esperado, comportaram-se diferentemente.

As maiores retenções se deram nos solos 1, 2 e 6, de textura argilosa, sendo mais evidente no solo 2. Nos demais, de textura mais arenosa, a retenção foi relativamente pequena, quando comparada com os outros

três acima citados.

Os efeitos das regressões polinomiais, coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre as quantidades de P fixado ou retido em função das doses de CaCO_3 , estão relacionados no Quadro 45.

Nos resultados do Quadro 45 devemos ressaltar que, para os solos 1 e 3 há uma tendência no aumento da fixação do P com as doses crescentes de carbonato, ou seja uma correlação positiva, fazendo-nos supor uma possível ligação do Ca^{+2} com o PO_4^{-3} . Em relação aos solos 2 e 4, os quais apresentaram uma correlação inversa com o carbonato, estes podem estar em concordância com COLE et alii (16), que afirmam a tendência da redução na solubilidade dos fosfatos quando em presença de CaCO_3 , precipitando-se quando o P se encontra em altas concentrações, como o caso em questão.

Nos casos dos solos 1 e 3, por apresentarem uma correlação positiva, pode-se tentar uma explicação do ocorrido, recorrendo as afirmativas de DEAN (25), nos solos que receberam calagem, há tendência de acúmulo do P em formas solúveis em ácidos, mas insolúveis em bases. O extrator usado no presente ensaio foi o Norte Carolina, mistura de ácidos clorídrico e sulfúrico, que pode ter realmente solubilizado alguma forma de P, razão pela qual houve tendência ao ligeiro acréscimo encontrado.

Autores como COLEMAN (18) e BLACK (3) verificaram a existência de sesquióxidos de Al^{+3} e Fe^{+3} na solução e, quando na mineralogia do solo predomina a caulinita, a atividade daqueles ions é controladora da fixação do P.

QUADRO 45 - Valores de "F" e coeficientes de variação, de determinação e de correlação entre as quantidades de P fixadas ou retidas e doses de CaCO_3 .

$F_{1\%} = 8,53$; $F_{5\%} = 4,49$

SOLO Nº	VALORES DO TESTE "F" PARA AS REGRESSÕES				COEFICIENTES DE:		
	Linear	Quadrática	Cúbica	4º grau	Variação (CV %)	Determinação (R ² %)	Correlação (r)
1	34,971	1,393	0,371	0,082	1,18	94,99 - linear	0,975 ^{***}
2	6,165	0,286	0,021	0,041	0,30	94,75 - linear	-0,973 ^{***}
3	9,310	2,231	3,714	0,266	9,70	59,98 linear	0,774 ^{***}
4	11,345	1,366	22,603	4,396	1,80	88,93 - cúbica	-0,943 ^{***}
5	0,048	0,212	0,086	0,593	3,46	-	-
6	2,739	0,142	0,368	0,175	0,82	-	-

Outra possível inferência com relação ao solo 3, é de ter ocorrido um fenômeno semelhante ao verificado por KANWAR (42), o qual encontrou uma grande fixação do P, na fração areia-fina dos solos do Sul da Austrália.

As equações de regressão pertinentes aos dados do Quadro 44, onde Y é o P fixado e X doses de CaCO_3 , são as seguintes:

$$\text{Solo 1 } Y = 7,879 + 0,080 X$$

$$\text{Solo 2 } Y = 9,530 - 0,010 X$$

$$\text{Solo 3 } Y = 2,245 + 0,102 X$$

$$\text{Solo 4 } Y = 2,693 + 0,182X - 0,155 X^2 + 0,027 X^3$$

$$\text{Solo 5 } Y = \text{não significativo}$$

$$\text{Solo 6 } \text{--- não significativo}$$

Com o intuito de se observar a influência das doses de CaCO_3 , correlacionaram-se os teores de Ca^{+2} trocável e o P fixado. As equações encontradas estão representadas no Quadro 46.

QUADRO 46 - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre os teores de Ca^{+2} trocável e P fixado.

SOLO Nº	EQUAÇÕES DE REGRESSÃO	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO
1	$P_{\text{fix.}} = 7,718 + 0,059 \text{ Ca}$	0,784 ***
2	$P_{\text{fix.}} = 9,535 - 0,012 \text{ Ca}$	-0,480 ***
3	$P_{\text{fix.}} = 2,108 + 0,082 \text{ Ca}$	0,539 ***
4	$P_{\text{fix.}} = 2,766 - 0,114 \text{ Ca}$	-0,398 **
5	$P_{\text{fix.}} = 3,787 - 0,005 \text{ Ca}$	-0,018 n.s.
6	$P_{\text{fix.}} = 7,252 + 0,022 \text{ Ca}$	0,260 n.s.

Nos reportando aos dados do Quadro 41, onde as variações nos teores de fosfato natural foram pequenas, a possível ligação do P ao Ca^{+2} foi também baixa, podendo-se supor que a quantidade de P fixada ou retida esteja em outras formas além dos complexos Al-PO_4 , tais como outros compostos de Al^{+3} e/ou Fe^{+3} , que em algum estágio da reação possa ter contribuído na retenção do P. No caso do solo 3, pode ter havido uma adsorção em superfície nos minerais de argila presentes.

Por outro lado, HEMWALL (79) trabalhando com argila caulinita, verificou uma baixa "fixação", quando as concentrações de Al^{+3} eram também baixas, o que concorda parcialmente com os teores do cation nos solos 4 e 5, porém, para os demais não se verifica o proposto pelo autor acima citado.

Convém ressaltar que, neste ensaio, talvez o período de incubação solo-P não tenha sido suficientemente longo para que as reações se dessem de maneira mais perceptível.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões tiradas do presente trabalho são as seguintes:

a) . Variação do pH e doses de CaCO_3

1. Todos os solos sofreram variações de pH com os tratamentos.
2. No 20º dia de incubação foram alcançados os maiores valores de pH, nos indicando ser um período de tempo suficiente para estabilização dos mesmos.

b) . Variação dos íons Al^{+3} e H^+ trocáveis ("acidez trocável") e valor "m" com as doses de CaCO_3

1. Os tratamentos com carbonato de cálcio promoveram significativa redução de "acidez trocável", em todos os solos estudados.
2. Os resultados nos indicaram que, uma dose de carbonato estequiometricamente igual à do " Al^{+3} trocável" é suficiente para reduzir o valor "m" a menos de 15% (solos 1, 3, 4, 5 e 6). Para o solo 2 esse valor é atingido na segunda dose de carbonato.

c) . Variação da Soma de Bases Trocáveis e Índice de Saturação em bases e doses de CaCO_3 .

1. Tanto os valores S com os V(%) sofreram acréscimos, devido a introdução do íon Ca^{+2} do carbonato.

d) . Variação nos teores de Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ trocáveis e doses de CaCO_3

1. Os teores de Ca^{+2} trocáveis aumentaram em proporção aos tratamentos efetuados.

2. Para os solos 1, 2 e 3 há tendência ao aumento dos teores de Mg^{+2} trocável com os tratamentos. Os demais não são influenciados.
 3. Os teores de K^+ trocáveis não foram influenciados pelos tratamentos com carbonato de cálcio.
- e) . Variação da concentração original de PO_4^{-3} e doses de $CaCO_3$
1. Há uma participação muito pequena do ion Ca^{+2} dos tratamentos com carbonato sobre os teores originais de PO_4^{-3} .
- f) . Variação da capacidade de fixação ou retenção de fosfato e doses de $CaCO_3$
1. A textura e a mineralogia exercem marcada influencia sobre a disponibilidade de P nos solos estudados.
 2. Sugere-nos pelos resultados que sejam estimadas as formas pelo qual o P está ligado, bem como testado o período de incubação para este tipo de ensaio.

6. RESUMO

O presente trabalho constou da verificação no comportamento da acidez trocável, representada pelos íons Al^{+3} e H^+ , frente a doses crescentes de $CaCO_3$ p.a., em quantidades estequiometricamente equivalentes a 0, 1, 2, 3 e 4 vezes a do Al^{+3} trocável extraído com KCL 1N, cujos teores originais eram, em e.mg/100g: solo 1 - 1,720; solo 2 - 0,992; solo 3 - 2,500; solo 4 - 0,264; solo 5 - 0,396 e solo 6 - 0,824. Os dois primeiros, pertencem a área experimental do Instituto de Pesquisas Agropecuárias do

Oeste (IPEAO) em Campo Grande, MT, (LR eutrófico e IA) e os demais do Município de Piracicaba, SP, (PVA var. Laras; série Cruz Alta, LE, série Paredão Vermelho, LA, série Saltinho e Hidromórfico série Três Municípios).

Porções de 500 g de cada solo acondicionados em vasos plásticos tendo sido submetidos aos tratamentos com CaCO_3 , e repetidas cinco vezes, foram colocadas à incubação por um período de 30 dias. A cada 10 dias realizou-se medição do pH, afim de se verificar sua tendência a estabilização. Após o qual efetuou-se análises químicas com o intuito de observarmos o comportamento não só da "acidez trocável", como também no que se refere ao pH, acidez titulável, Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ trocáveis, valores S, V(%) e CTC e observações sobre o PO_4^{-3} natural, a capacidade de fixação ou retenção de fósforo nos seis solos e índice de saturação em Al^{+3} (valor "M").

Os dados nos permitiram observar que: (a) o pH dos solos sofreram considerável acréscimo, com os tratamentos, porém estes o foram na razão direta de sua capacidade tamponante. E, as maiores doses foram suficientes para elevar o pH à valores acima de 6,10 (solos 1,2,4,5 e 6) e 7,9 (no solo 3).

Aos 20 dias de incubação apresentaram valores máximos alcançados, fazendo-nos supor da indicação desse período de incubação como sendo suficiente para os solos estudados; (b) a "acidez trocável" (íons Al^{+3} e H^+ extraídos com KCl 1N) e a acidez titulável (íons H^+ ou prótons extraídos com CaAc 1N pH 7,00) sofreram acentuados decréscimos, porém as partes relativas à cada uma, estão na dependência das cargas permanentes e dependentes de cada solo, e corroborando dúvidas de inúmeros outros autores, sugerimos maiores estudos no que toca a participação no complexo sortivo da fase trocável e não

trocável e seus equilíbrios no solo; (c) os valores "m" acompanharam a progressiva eliminação na acidez trocável, o que confirma a validade do uso desse índice. Para mantermos este índice a valores menores que 15%, a 1ª dose de carbonato de cálcio foi suficiente para os solos 1, 3, 4, 5 e 6, porquanto para o solo 2 aquele valor foi alcançado na 2ª dose; (d) quanto a valores S, V(%) e CTC - calculada, os dois primeiros índices sofreram acréscimos em virtude da introdução do íon Ca^{+2} dos tratamentos que provocaram a neutralização da "acidez trocável", porém notou-se o fato de não se verificar uma tendência estequiométrica entre o Ca^{+2} usado na neutralização do $\text{Al}^{+3} + \text{H}^+$ e o encontrado como trocável, porquanto se tenha encontrado correlações positivas entre os valores S, V(%) e doses de CaCO_3 .

As pequenas variações na CTC dos solos, parece estar ligada ao estágio de humificação de matéria orgânica dos solos; (e) os efeitos dos tratamentos sobre os teores de Mg^{+2} e K^+ trocáveis, foram mais evidentes sobre o Mg^{+2} , que em função dos dados, inferiu-se que a partir de uma certa dose de CaCO_3 , este passa a deprimir o Mg^{+2} , porém a quantificação dessa concentração, não era relativa aos objetivos do presente trabalho. Quanto ao K^+ , praticamente, não houve efeito dos tratamentos; (f) houve uma participação muito pequena do íon Ca^{+2} dos tratamentos com carbonato sobre os teores originais de PO_4^{-3} .

Com a aplicação de 100 ppm de P, o comportamento foi modificado, porquanto para os solos 1 e 3 foi de aumentar a fixação com os tratamentos, nos solos 2 e 4 a tendência foi promover uma diminuição, os dois últimos (5 e 6) não foi encontrada significância. No caso dos solos 1 e 3 (LR e PVA, var. Laras) eram os dois solos que apresentam maiores teores originais de "acidez

trocável", nos sugerindo, primeiramente uma ligação do P com o Al^{+3} e/ou Fe^{+3} e posteriormente uma ligação ao Ca^{+2} .

7. SUMMARY

The main objective of this work, was to verify the behavior of the "exchangeable acidity", represented by the ions Al^{+3} and H^{+} , with the application of encreasing dosis of CaCO_3 , in stoichiometrically amounts in relation to: 0,1,2,3 and 4 times to the exchangeable Al^{+3} extracted with KCl 1N, whose original amounts in e.mg/100g was: soil 1 - 1.720; soil 2 - 0.992; soil 3 - 2.500; soil 4 - 0.264; soil 5 - 0.396 and soil 6 - 0.824.

Two of six soils studied (Latosolo Roxo Eutrophic and Red Yellow Podzolic) belong to the experimental Area of the Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Oeste (IPEAO) of Campo Grande City, State of Mato Grosso, and the four others soils of the Piracicaba County (Red Yellow Podzolic, var. Laras, Dark Red Latosol, Red Yellow Podzolic and Hidromorphic soil).

Portions of 500 g of each soil packed in poliethilene vases, each one submitted to treatments with CaCO_3 p.a. replicated five times each treatment, were incubated for thirty days. Each ten days were measured the pH (soil/solution 1:2.5) to observ the tendency to their estabilization.

After the incubation period, measurements of pH, Titrable Acidity (H^{+} ions extracted with CaAc 1N pH 7.00), "exchangeable Acidity", exchangeables Ca^{+2} , Mg^{+2} and K^{+} , values S, $\%$ and CEC-estimated, and observations concerned to the original phosphate contents and the Capacity to fix or retain P in this six soils, and the Aluminum Saturation Index (value "M") represented by the relation $\text{Al}/\text{CEC}.100$, were done.

The results shows that: (a) the pH values of the soils studied was encreased with the treatments of CaCO_3 , but the increments were directilly

correlated with the buffering capacity of each soil. The higher dosis were sufficient to put the pH values above 6.10 for soils 1,2,4,5 and 6, and 7.90 in soil 3.

In the twentieth day of incubation, the maximum values was reached, making us supposing that this is a "ideal" or sufficient period for incubation, (b) the "exchangeable Acidity" and the titrable acidity, was markedly depressed, but the relative parts of each one, there are dependent of the permanent and dependent charges of each soil. In support to any doubts of the several authors, we suggest more researchs about the participation of the exchangeable and no exchangeable forms of Al^{+3} and their equilibrium in soils, (c) The values "m" followed the increasing reduction of the "exchangeable acidity" that support the validity in use of this index for the next works, we can "to exploit" more relations to several economic crops, (d) with respect to the values S (sum of Bases), V% (Saturation of Bases Index) and CEC-estimated, the two first index supported strong increments, by the fact of the introduction of the ion Ca^{+2} concerned about treatments, that promote it by no direct ways, to neutralize than, but we noted the fact that no stoichiometric equivalence was verified in any soils between the Ca^{+2} used in neutralization of Al^{+3} and H^{+} , and the results belonged to exchangeable Ca^{+2} , while we have met positive correlations with S, V% values and dosis of $CaCO_3$.

The small variations in the CEC of the soils studied, may be bonded to the estage of humification of organic matter, (e) the effects of treatments over exchangeable Mg^{+2} and K^{+} , were more evidents in the first, whose datas indicates that one certain concentration of $CaCO_3$, in this one becomes to depress the exchangeable Mg^{+2} , but we did not estimate the concentration

that promote this event. The exchangeable K^+ , practically was not affected by the increasing $CaCO_3$ dosis, (f) was verified low influence of $CaCO_3$ in natural phosphate contents in reduce than in four soils; 1,2,3 and 6, and in the numbers 4 and 5 had a small increase.

With the application of 100 ppm of P, the behavior was modified, while for soils 1 and 3 the fixation increased with the treats, in soil 2 and 4 the tendency was to decrease and the last soils (5 and 6) was not significant the treatments with relation to fixation of P.

In the case of soils 1 and 3 (Latosolo Roxo eutrophic and RYP, var. Laras) were the two of then that had highest contents of exchangeable Al, that suggest us, firstly in a bonding Al-P and hinderelly one bonding with Ca^{+2} ions.

8. LITERATURA CITADA

1. BHUMBLA, D.R. & E.O. McLEAN. Aluminum in soils: VI Changes in pH-dependent Acidity, and Extractable Aluminum with additions of lime to acid surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29: 370-374, 1965
2. BLACK, C.A. Soil Acidity. In: Soil-Plant Relationships. 2nd Edition. John Willey & Sons Inc. NY. 273-355 pp. 1968
3. _____ Phosphate Fixation by Kaolinite and other clays as affected by pH, Phosphate concentration, and time of contact. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 7: 123-133, 1942
4. BLOONFIELD, N.J.T. et alii. PROFERTIL - Programa de Fertilidade do Solo. Vol. I: Correção da Acidez do Solo: Calagem. M.A. ECEPLAN. Capítulo 2. 1-48 pp. agosto 1969
5. BRAUNER, J.L.; R.A. CATANI & W.C. BITTENCOURT. Extração e determinação do Alumínio Trocável do Solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 23: 54-73, 1966
6. _____ & R.A. CATANI. Variação no teor de Alumínio Trocável, influenciada pela aplicação de carbonato de cálcio. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 24: 57-69, 1967
7. BRINDLEY, G.W. Identification of clay minerals by X-ray diffraction analysis. Clay and clay Technology Bull., 169: 119-130, 1955
8. CATANI, R.A. & W.C. BITTENCOURT. Acidez do solo e seus componentes. In: Apostilas de Química do solo, Curso de Pós-Graduação, E.S.A. "Luiz de Queiroz" - Piracicaba 22 pp, 1972 (mimeografado)

9. _____ & _____ Capacidade de Troca Catiônica. In: Apostilas de Química do solo, Curso Pós-Graduado, E.S.A. "Luiz de Queiroz" - Piracicaba, 22 pp. 1972 (mimeografado)
10. _____ & O. ALONSO. Extração do Alumínio Trocável e o pH do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 26: 21-29, 1969.
11. _____ & _____ Avaliação da exigência de calcário do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 26: 141-156, 1969
12. _____ & A.O. JACINTHO. Análise química para avaliar a fertilidade do solo. Bol. Tec. Científico nº 37. E.S.A. "Luiz de Queiroz" - Piracicaba, 54 pp. janeiro 1974
13. CATANI, R.A.; J.R. GALLO & H. GARGANTINI. Amostragem do solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Bol. nº 69, Inst. Agron. Campinas, 29 pp. 1955
14. CHERNOV, V.A. Genesis of exchangeable aluminum in soils. Soviet Soil Sci. Vol. II: 1150-1156, 1959
15. CLARK, J.S. Aluminum and iron fixation in relation to exchangeable hydrogen in soils. Soil Sci., 98: 302-306. 1964
16. COLE, C.V.; S.R. OLSEN & C.O. SCOTT. The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 17: 352-356, 1953
17. COLEMAN, R. The mechanism of phosphate fixation by montmorillonitic and kaolinitic clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 9: 72-78, 1944
18. _____. The adsorption of phosphate by kaolinitic and montmorillonitic clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 7: 134-138, 1942

19. COLEMAN, N.T. II. Decomposition of clays and the fate of aluminum. Economic Geology, 57: 1207-1218, 1962
20. _____ & D. CRAIG. The spontaneous alterations of hydrogen clay. Soil Sci., 91: 14-18, 1961
21. _____; E.J. KAMPRATH & S.B. WEED. Liming. In: Advances in Agronomy. Vol. X. Academic Press Inc. Publisher, NY 475-522 pp. 1958
22. COLEMAN, N.T. & G. W. THOMAS. The basic chemistry of soil acidity. In: Soil Acidity and Liming. Ed. R.W. Pearson & F. Adams, Amer. Soc. of Agronomy Publisher. Madison, Wisc. 1-41 pp. 1967
23. _____; J.T. THORUP & W.A. JACKSON. Phosphate - Sorption reaction that involve exchangeable aluminum. Soil Sci., 90: 1-7. 1960
24. COULTER, B.S. The chemistry of hydrogen and aluminum ions in soils, clay minerals and resins. Soils and Fertilizers, 32: 215-22, 1969
25. DEAN, L.A. Distribution of the forms of soil phosphorus. Soil Sci.Soc. Amer. Proc., 2: 223-227, 1937
26. DEFELIPO, B.V.; J.M. BRAGA & C. SPIES. Comparação entre métodos de determinação da necessidade de calcário em solos de Minas Gerais. Viçosa. Experientiae, 13: 111-136, 1972
27. DEWAN, H.C. & C.I. RICH. Titration of Acid soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 38-44, 1970
28. EVANS, C.E. & E.J. KAMPRATH. Lime response as related to percent aluminum saturation, solution Al, and organic matter content. Soil Sci.Soc. Amer. Proc., 34: 893-896, 1970

29. FRINK, C.R. & E.L. SAWHNEY. Neutralization of dilute aqueous aluminum salt solutions. Soil Sci., 103: 144-148, 1967
30. GHANI, M.O. & M.A. ISLAN. Phosphate fixation in acid soils and its mechanism. Soil Sci., 62: 293-306, 1946
31. HARWARD, M.E. & A.A. THEISEN. Problems in clay mineral identification by X-ray diffraction. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26: 335-341, 1962
32. HEMWALL, J.B. The role of soil clay minerals in phosphorus fixation. Soil Sci., 83: 101-108, 1957
33. HSU, P.H. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28: 474-478, 1964
34. _____. Fixation of phosphates by aluminum and iron in acidic soils. Soil Sci., 99: 398-402, 1965
35. IGUE, K. et alii. Correção da acidez do solo. Monografia apresentada na VII Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, 11 à 16 de setembro, CEPLAC, Itabuna, 35 pp. 1972
36. JACKSON, M.L. Aluminum bonding in soils: A unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27: 1-10, 1963
37. _____. In: Soil Chemical Analysis. Advanced Course. Dept. of Soil Univ. of Wisc., Madison. 991 p. 1956
38. _____. Structural role of Hydronium in layer silicates during soil genesis. 7th Int. Con. of Soil Sci. Wisc. Madison. 445-455 p. 1960
39. JENNY, H. Reflections on the soil acidity merry-go-round. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 25: 425-428, 1961

40. KAMPRATH, E.J. A acidez do solo e a calagem. Bol. Tec. nº 4 da Série International Soil Testing. Estação Experimental de Agricultura da Univ. Estad. de Carolina do Norte, USA. Tradução de O. Mazilli e R.E.Kalckman, 23 pp. 1967 (mimeografado)
41. _____. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 252-254, 1970
42. KANWAR, J.S. Phosphate retention in some Australian soils. Soil Sci., 82: 43-50, 1956
43. KAURICHEV, I.S.; Ye.M. NOZDRUNOVA & R.P. YEVSEYEVA. Content and forms of water-soluble aluminum compounds in soil solutions. Soviet Soil Sci., 5: 547-556, 1969
44. KISSEL, D.E.; E.P. GENTZSCH & G.W. THOMAS. Hydrolysis of non-exchangeable acidity in soils during salt extractions of exchangeable acidity. Soil Sci., 111: 293-297, 1971
45. LARSEN, S. Soil phosphorus. In: Advances in Agronomy, Academic Press, NY. 19: 151-211, 1967
46. LINDSAY, W.L.; M. PEECH & J.S. CLARK. Determination of aluminum ion activity in soil extracts. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23: 266-269, 1959
47. LIN, C. & N.T. COLEMAN. The measurement of exchangeable Aluminum in soils and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24: 444-446, 1960
48. LOW, P.F. & C.A. BLACK. Reactions of phosphate with Kaolinite. Soil Sci., 70: 273-290, 1950

49. MAGISTAD, O.C. The Aluminun content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth. Soil Sci., 20: 181-226, 1925
50. McLEAN, E.O. Testing soils for pH and lime requirement. In: Soil Testing and Plant Analysis. Soil Sci. Soc. Amer. Publisher, Madison, Wisc. Capítulo VII, 77-95 pp. 1973
51. _____; H.E. SHOEMAKER & W.R. HOURIGAN. Some effects of aluminun on lime requirement tests of soils. Trans. 7th Int. Cong. Soil Sci.: 142-151, 1960
52. _____; W.R. HOURIGAN; H.E. SHOEMAKER & D.R. BHUMBLA. V. Form of aluminun as a cause of soil acidity and a complication in its measurements. Soil Sci., 97: 119-126, 1964
53. _____; D.C. REICOSKI & C. LAKSHMANAN. Aluminun in soils: VII. interrelationships of organic matter, liming, and extractable aluminun with "permanent charge" (KCl) and pH-dependent cation exchange capacity of surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29: 374-378, 1965
54. MELLO, F.A.F. et alii. O cálcio no solo. In: Apostilas da Disciplina de Fertilidade dos Solos, Curso Pós-Graduado, E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba. 32 pp. 1973 (mimeografado)
55. MIDDLETON, K.R. Determination of Aluminun and iron, and the relation of aluminun to clay in certain tropical soils. Soil Sci., 100: 361-367, 1965
56. MILLER, R.J. Mechanisms for hydrogen to aluminun transformations in clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29: 36-39, 1965

57. MOHR, W. A influência da Acidez sobre a fertilidade dos solos. In: Anais, I Cong. Nac. Cons. do Solo, Campinas, (SP). 61-77 pp. 1960
58. MUZILLI, O.; R.E. KALCKMANN & F.G. MUNHOZ. Estudo da correção da acidez dos solos do Oeste do Paraná. Revista da Esc. Agron. e Veter. da Univ. Federal do Paraná. Vol. 5, nº único. 25-34 pp. dezembro 1969
59. NYE, P.; D. CRAIG; N.T. COLEMAN & J.L. RAGLAND. Ion exchange equilibria involving aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 25: 14-17, 1961
60. PERKINS, A.T. Effect of phosphate on the cation-exchange capacity of minerals and soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 22: 509-510, 1958
61. PEECH, M. & R. BRADFIELD. Chemical methods for estimating lime needs of soils. Soil Sci., 65: 35-55, 1948
62. PIONKE, H.B. & R.B. COREY. Relations between acidic aluminum and soil pH, clay and organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31: 749-752, 1967
63. PRATT, P.F. Phosphorus and Aluminum interactions in the acidifications of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 25: 467-469, 1961
64. _____. In: Química do Solo. Convênio MA/DPFS-USAID/BRASIL, nº 1. Trad. A. Nascimento e L. Vettori. 40-50 pp. 1966
65. _____; F.L. BAIR. Buffer methods for estimating lime and sulfur applications for pH control of soils. Soil Sci., 93: 329-332, 1962
66. RAIJ, B. VAN. et alii. Correlações entre o pH e o grau de Saturação em bases nos solos com B textural e horizonte B latossólico. Bragantia, 27(I): 193-200, 1968

66. RAIJ, B. VAN. et alii. Correlações entre o pH e o grau de Saturação em bases nos solos com B textural e horizonte B latossólico. *Bragantia*, 27 (I): 193-200, 1968
67. ———. A Capacidade de Troca de cations das frações orgânicas e minerais em solos. Tese de Doutorado, Piracicaba, E.S.A. "Luiz de Queiroz". 67 pp. 1967 (mimeografado)
68. RAGLAND, J.L. & N.T. COLEMAN. The effect of soil solution aluminum and calcium on root growth. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23: 355-357, 1959
69. RAGLAND, J.L. & N.T. COLEMAN. The hydrolysis of aluminum salts in clay and soil systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24: 457-460, 1960
70. ——— & W.A. SEAY. The effects of exchangeable calcium on the retention and fixation of phosphorus by clay fractions of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21: 261-264, 1957
71. RANZANI, G.; O. FREIRE & T. KINJO. Carta de Solos do Município de Piracicaba. Centro de Estudos de Solos, E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP - Piracicaba. 85 pp. 1966 (mimeografado)
72. REEVE, N.G. & M.E. SUMNER. Effects of aluminum toxicity and phosphorus fixation on crop growth on oxisols in Natal. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 263-267, 1970
73. ——— & ———. Lime requirements of Natal oxisols based on exchangeable aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 595-598, 1970
74. ——— & ———. Cation exchange capacity and exchangeable Aluminum in Natal oxisols. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 38-42, 1971
75. RICH, C.I. Conductimetric and Potentiometric titration of exchangeable aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 31-37, 1970

76. SAWHNEY, B.L.; C.R. FRINK & D.E. HILL. Components of pH dependent cation exchange capacity. Soil Sci., 109: 272-278, 1970
77. SCHOFIELD, R.K. Effect of pH on the electric charges carried by clay particles. Jour. Soil Sci., 1: 1-8, 1949
78. _____ & A.W. TAYLOR. The hydrolysis of aluminum salt solutions. Jour. Chemical Soc., 4445-4448, 1954
79. SCHWERTMANN, U. & M.L. JACKSON. Influence of hydroxy aluminum ions on pH titration curves of hydronium-aluminum clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28: 179-183, 1964
80. SERVIN, G.M. Estudos sobre a correção da acidez causada pelo Al^{+3} trocável em quatro solos e alguns efeitos dela decorrentes. Tese de Mestrado, Piracicaba, E.S.A. "Luiz de Queiroz", 47 pp. 1971 (mimeografado)
81. SKEEN, J.B. & M.E. SUMNER. Exchangeable Aluminum: I The efficiency of various electrolytes for extracting aluminum from acid soils. South Afric. Jour. Sci., 10: 3-10, 1967
82. _____ & _____. Measurement of exchangeable aluminum in acid soils. Nature, 208: 712, 1965
83. TAN, K.H.; H.F. PERKINS & R.A. McCREERY. Kaolinite-Gibbsite Thermodynamic relationship in ultisols. Soil Sci., 116: 8-12, 1973
84. TISDALE, S.L. & W.L. NELSON. Liming. In: Soil Fertility and Fertilizers. MACMILLAN CO. 2nd Edition, NY. 413-447 pp. 1966
85. TURNER, R.C.; W.E. NICHOL & J.E. BRYDON. A study of lime potential: 3. Concerning reactions responsible for the magnitude of the lime Potential.

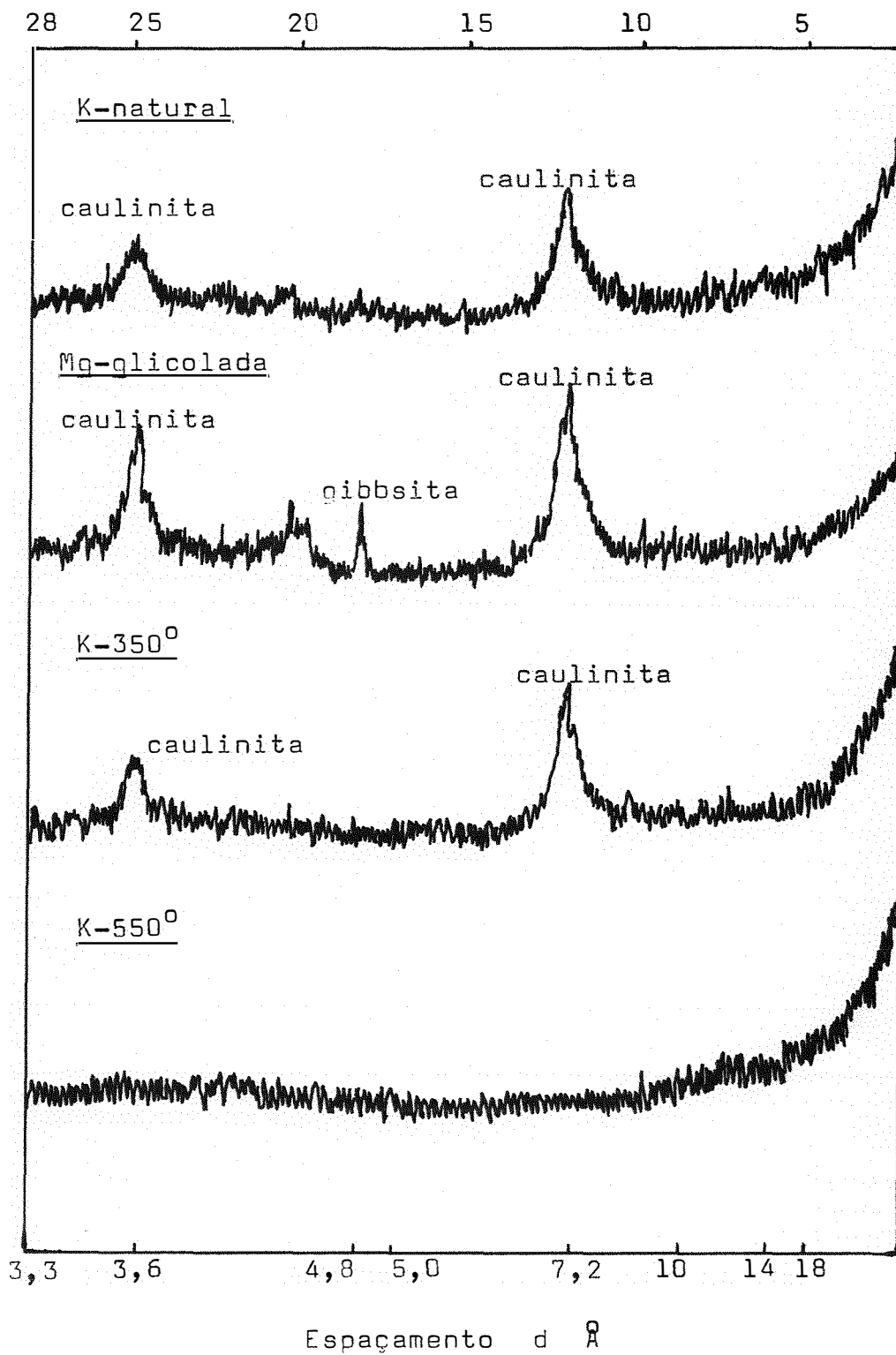
Soil Sci., 95: 186-191, 1963

86. VETTORI, L. In: Métodos de análises de solo. Bol. Tec. nº 7. EPFS. EPE-MA. 24 pp. 1969
87. WARSHALL, C.M. & R. ROY. Classification and scheme for the identification of layer silicates. Geological Soc. Amer. Bull., 72: 1455-1492, 1961
88. WAUGH, D.L. & J.W. FITTS. Estudos para interpretação de análises de solo: de laboratório e em vasos. Bol. Tec. nº 3 da Série International Soil Testing. Estação Experimental da Agric. da Univ. Estadual de Carolina do Norte, USA. 39 pp. 1966
89. YAN, T.L. Some relationships among hydrogen, aluminum, and pH in solution and soils systems. Soil Sci., 95: 155-163, 1963
90. ZUÑIGA, A.A.T. & R.A. CATANI. Extração de diversos íons do solo com solução N da KCl. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 24: 289-313, 1967

9. APÊNDICE

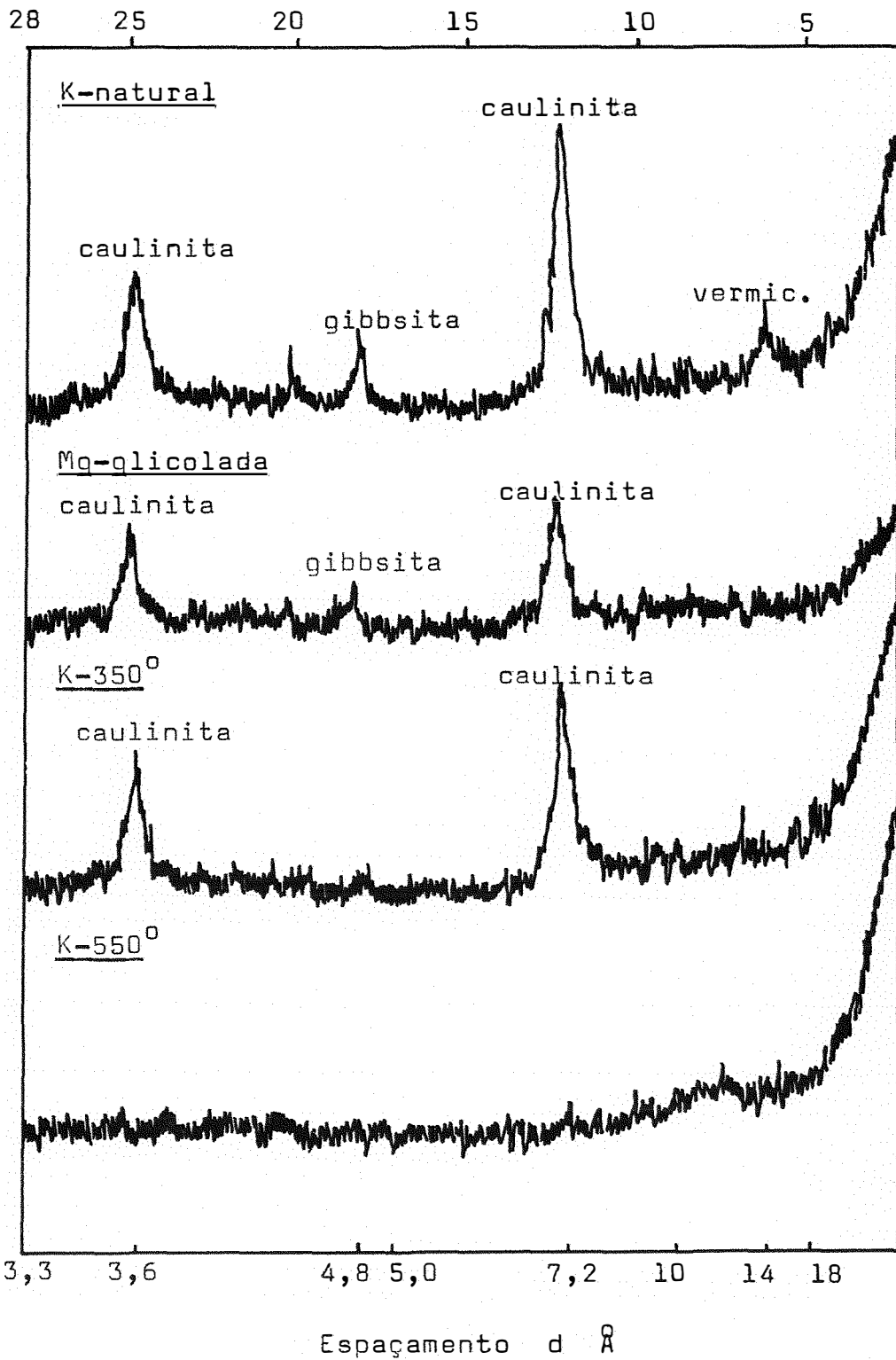
Solo nº 1 . Identificação dos minerais de argila

GRAUS 2 θ



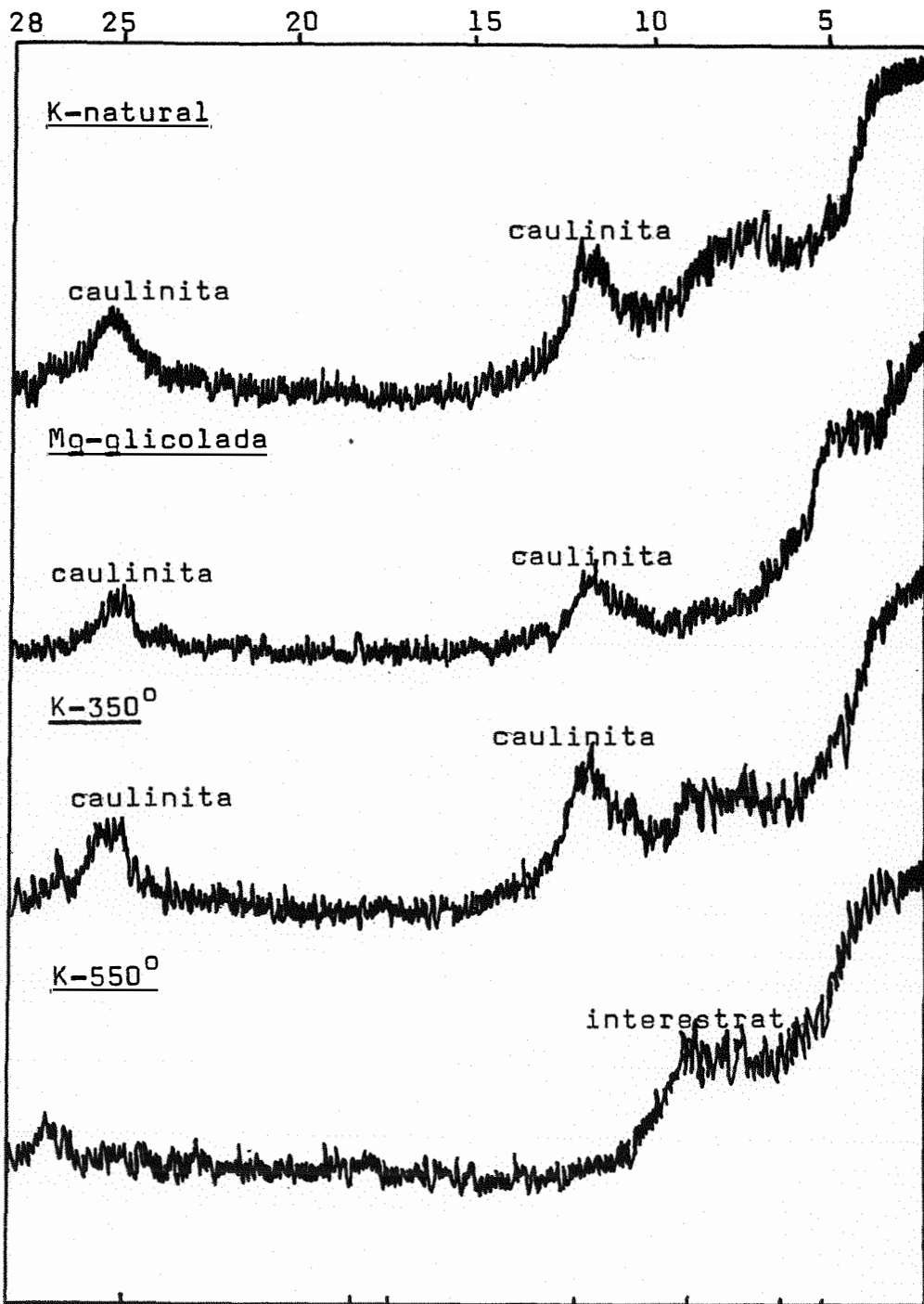
Solo nº 2 . Identificação dos minerais de argila

GRAUS 2 θ



Solo nº 3 . Identificação dos minerais de argila

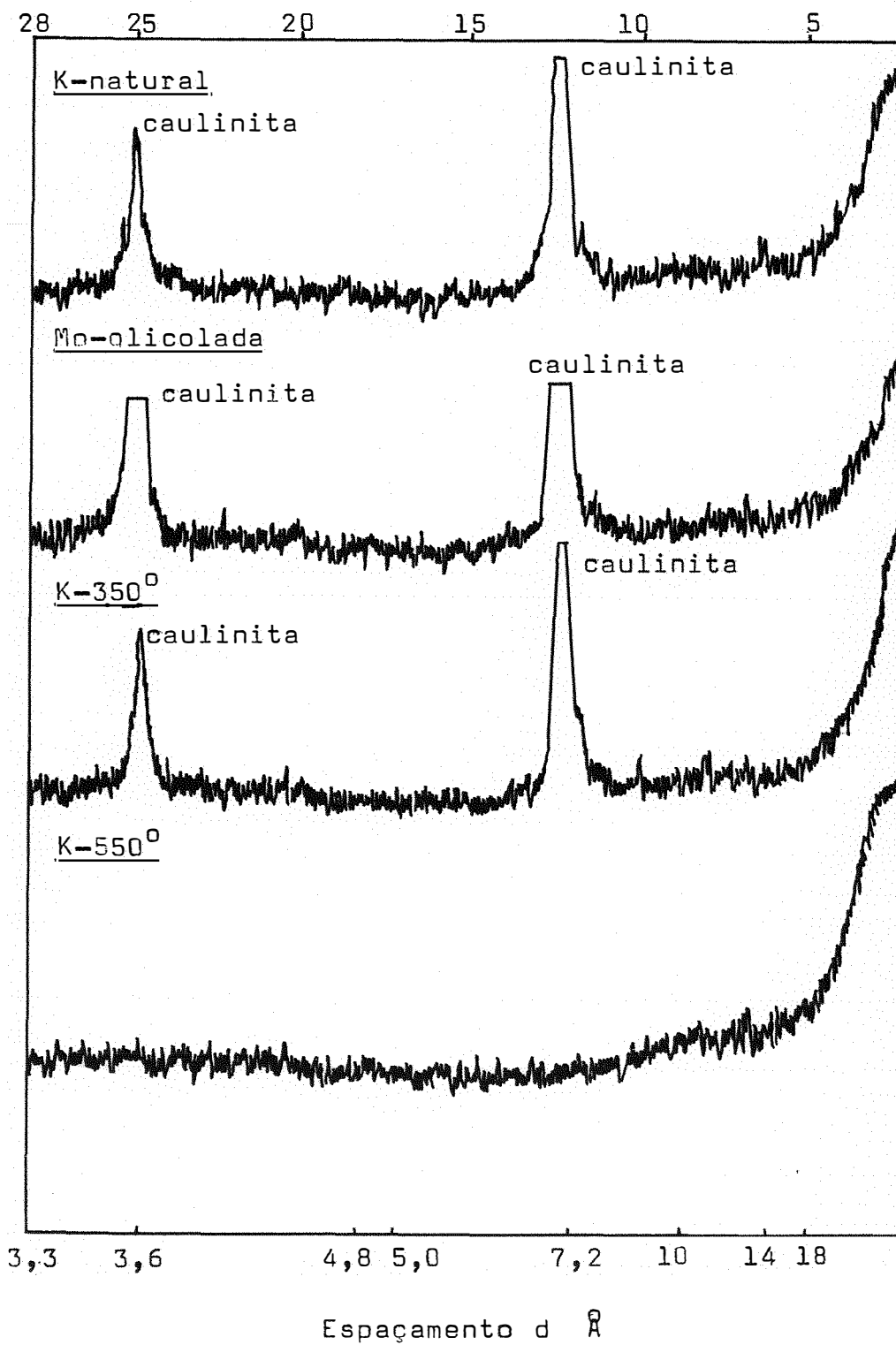
GRAUS 2 θ



Espaçamento d Å

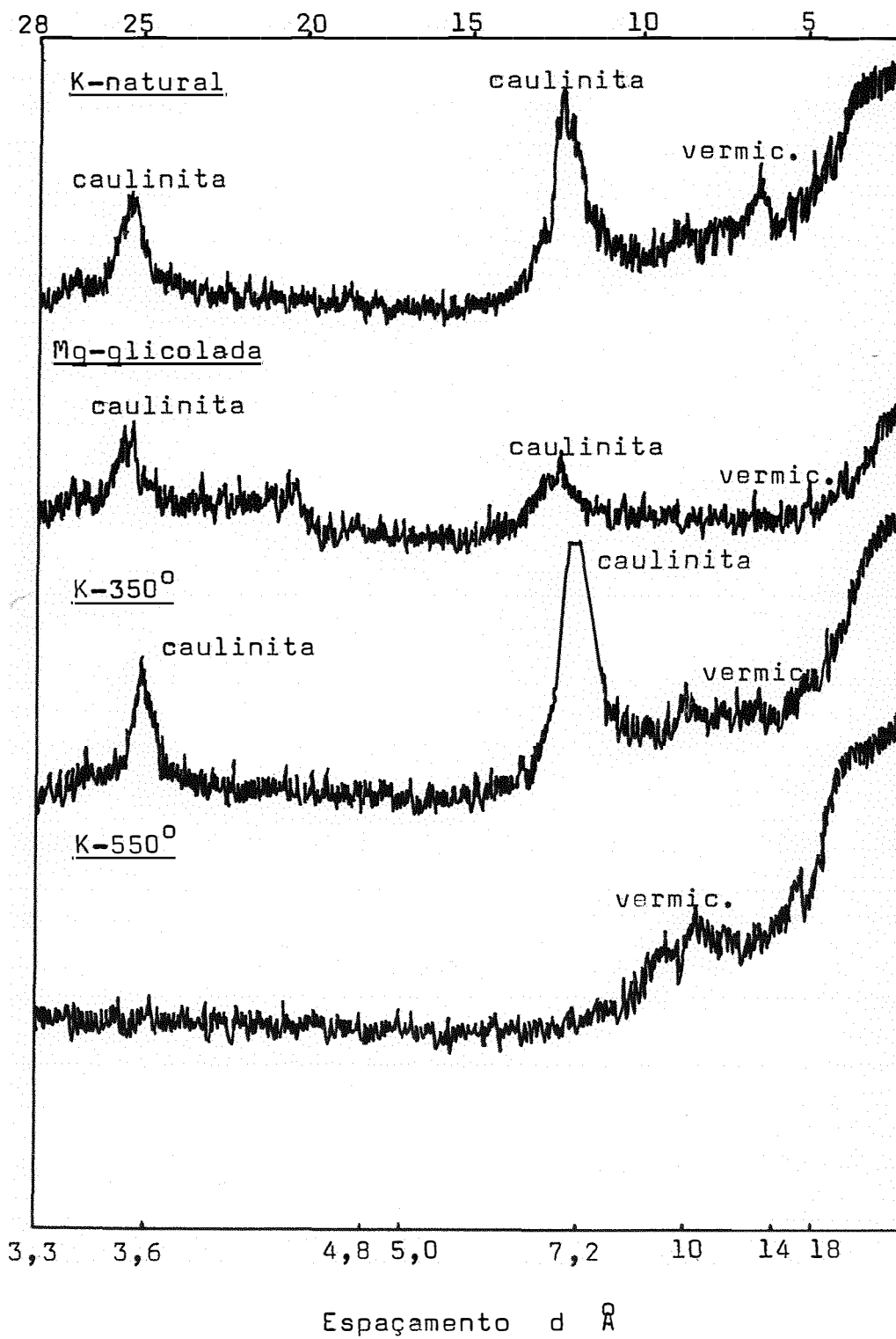
Solo nº 4 . Identificação dos minerais de argila

GRAUS 2 θ



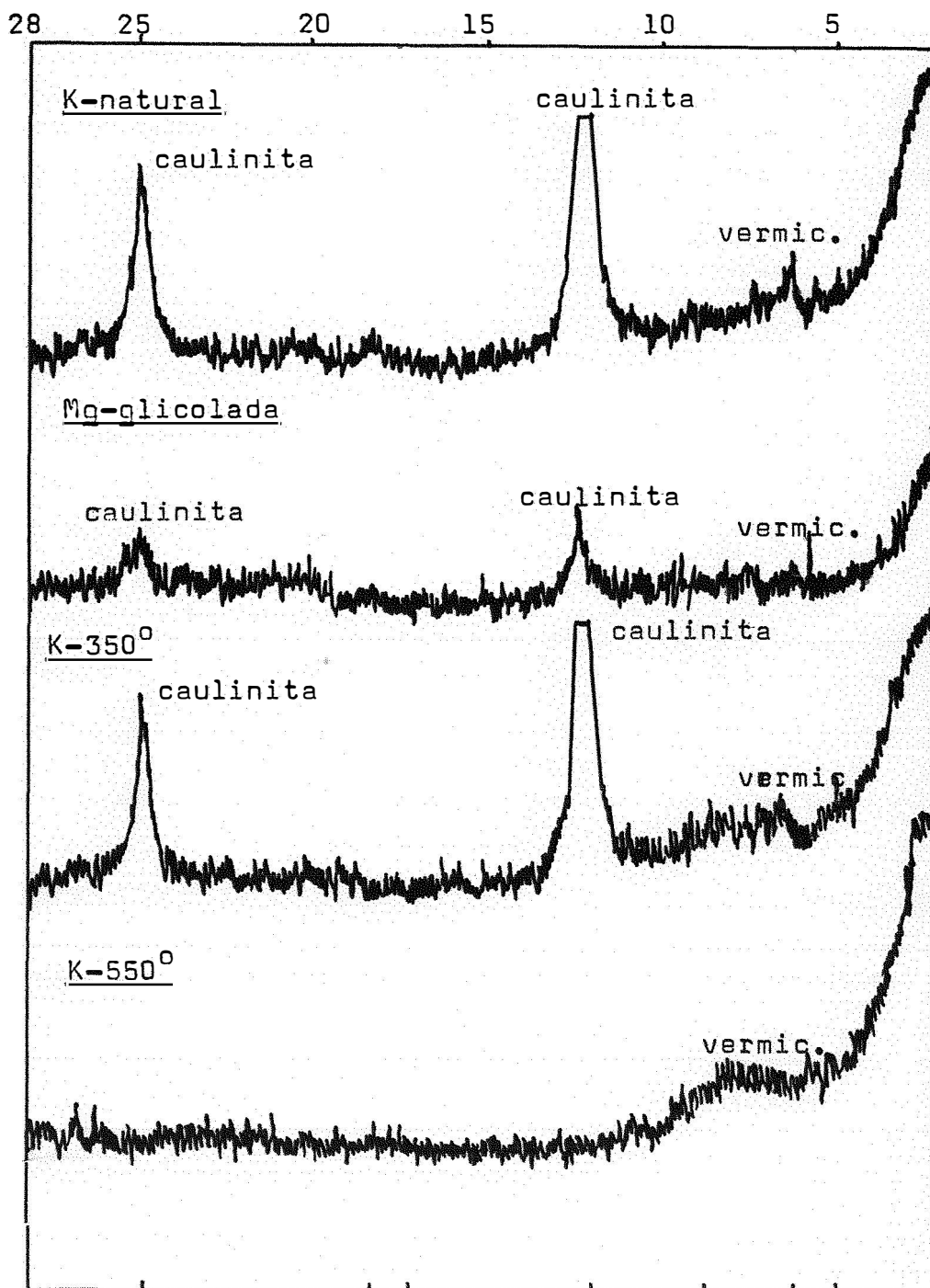
Solo nº 5 . Identificação dos minerais de argila

GRAUS 2 θ



Solo nº 6 . Identificação dos minerais de argila

GRAUS 2 θ



Espaçamento d \AA