CRITÉRIOS PARA CALAGEM EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

JOSÉ ANTONIO QUAGGIO

Orientador: PROF. EURÍPEDES MALAVOLTA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de mestre em Agronomia, Área de Concentração Solos e Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Janeiro - 1983

Aos meus pais, Durval e Thereza pelos
esforços dedicados a minha educação

ofereço

À minha esposa Mônica e
ao Frederico

dedico

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Eurípedes Malavolta, pelos ensinamentos, orientação e atenção a nós dedicada.

Ao Pesquisador Científico Dr. Bernardo van Raij pelo incentivo e colaboração constante durante a execução deste trabalho.

Ao Pesquisador Científico Dr. Otávio Antonio de Camargo, pelas sugestões apresentadas.

Ao Engº Agrº Marcelo B. Paes de Camargo, pelo auxílio no cálculo das equações de regressão.

À Senhora Maria Eunice de Lucas Pereira pelo trabalho de datilografia

Ao Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, pelas facilidades concedidas e pelo agradável local de trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, através da concessão de bolsa de pesquisa.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	v
SUMMARY	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Natureza da acidez do solo	4
2.2 Métodos de recomendação de calagem	12
2.2.1 Métodos baseados em curvas de titulação potenciométrica	12
2.2.2 Métodos baseados no decréscimo do pH de soluções tampão	13
2.2.3 Método baseado no teor de alumínio trocável	16
2.2.4 Métodos baseados na correlação entre o pH e saturação de bases	17
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Solos	21
3.1.1 Descrição dos solos estudados	21
3.1.2 Preparo das amostras de terra	23
3.2 Determinações de laboratório	24
3.2.1 Matéria orgânica	24
3.2.2 pH em água e em solução de $CaCl_2$ 0,01M	24
3.2.3 pH de equilíbrio da solução tampão com o solo	25
3.2.3.1 Composição e preparo da solução tampão	25
3.2.3.2 Procedimento	26

Página

3.2.4 Cátions trocáveis 27

3.2.5 H + Al pelo método da extração com acetato de cálcio 28

3.2.6 Teor de argila 28

3.3 Cálculo da soma de bases, capacidade de troca de cátions e saturação de bases no solo .. 29

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 31

4.1 Características gerais dos solos 31

4.1.1 Capacidade tampão das amostras estudadas 33

4.2 Determinações de pH 35

4.3 Titulação potenciométrica da solução tampão SMP com diversos ácidos e solos 40

4.4 Relação entre a acidez potencial do solo e o pH da solução tampão SMP 42

4.5 Determinação dos teores de H + Al do solo através de leitura potenciométrica do pH SMP.. 45

4.6 Relações entre o pH e cátions trocáveis do solo 47

4.6.1 Estabelecidas com base na CTC a pH 7,0 47

4.6.2 Estabelecidas com base na CTC efetiva. 51

4.7 Evolução das fórmulas para o cálculo da calagem com base na saturação de bases do solo .. 56

4.8 Necessidade de calagem determinada por diversos métodos 59

5. CONCLUSÕES 64

6. LITERATURA CITADA 67

CRITÉRIOS PARA CALAGEM EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

José Antonio Quaggio

Orientador : Prof. Eurípedes Malavolta

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com os objetivos de caracterizar-se a acidez de solos representativos do Estado de São Paulo e propor uma técnica de análise de solo para a recomendação de calagem dotada de fundamentos teóricos, flexível a fim de permitir o cálculo das doses de calcário, de acordo com as exigências das culturas e ajustada às condições dos laboratórios de rotina de análise de solo. Para tanto, fez-se uma revisão de literatura procurando-se a evolução histórica dos conceitos ligados a acidez dos solos e dos principais métodos de recomendação de calagem. Para facilitar a organização da revisão, os métodos foram agrupados segundo os princípios analíticos.

Vinte e seis amostras pertencentes às principais unidades de mapeamento de solos do Estado de São Paulo foram

coletadas, utilizando-se como critérios de seleção a representatividade em relação aos solos do Estado, ampla variação nos teores de argila, matéria orgânica, alumínio e bases trocáveis, com o propósito de se obter uma série de solo com grande variação na capacidade tampão.

Como resultados, encontrou-se que a capacidade de troca de cations (CTC) desses solos depende principalmente da fração orgânica, enquanto que a contribuição da fração mineral é modesta. Por conseguinte, a acidez potencial deles é oriunda principalmente da dissociação de grupos funcionais da matéria orgânica, uma vez que, os teores de alumínio trocável são baixos, com um teor médio da ordem de 0,83 meq/100cm^3 de terra, e sempre bem menores do que os teores de hidrogênio.

Desenvolveu-se uma técnica para a determinação de H + Al em amostras de solo, que consiste em ler potenciometricamente o pH de equilíbrio da solução tampão de Shoemaker, Mclean e Pratt (SMP) com acidez potencial do solo. Os teores de H + Al são obtidos através de uma equação de regressão calculada com os valores do pH de equilíbrio e os teores de H + Al, determinados na série de solos em estudo pelo método da extração com solução normal de acetato de cálcio a pH 7,0. O método desenvolvido além de ser mais rápido e portanto, mais adaptado às condições dos laboratórios de rotina de análise de solo, possue ainda melhor reprodutibilidade do que o método titulométrico.

Foram obtidas correlações entre o pH determinado

em água e em solução de cloreto de cálcio 0,01M com o grau de saturação de bases do solo. As equações de regressão obtidas são praticamente idênticas a outras equaçoes de regressão, calculadas anteriormente para os solos do mesmo Estado. Entretanto, cabe ressaltar que o uso do pH determinado em solução de $CaCl_2$ 0,01M torna essa correlação ainda mais estreita.

Para o cálculo da necessidade de calagem com base na correlação entre o pH e saturação de bases foi desenvolvida uma nova fórmula, na qual, a necessidade de calagem é diretamente proporcional à capacidade de troca de cátions, em condições de igualdade de saturação de bases no solo.

SOIL LIMING CRITERIA FOR SOILS OF THE STATE OF SÃO PAULO

José Antonio Quaggio

Adviser : Prof. Eurípedes Malavolta

SUMMARY

This work was carried out in order to characterize the acidity of representative soils from São Paulo, Brazil and to develop a method for determination of lime requirement adapted to routine laboratories. A review of the literature about the evolution of concepts on the nature of soil acidity and about the methods for determining lime requirement was made.

Twenty six surface soil samples from the main taxonomy units were obtained for this research. The soils were chosen to represent the area of the State of São Paulo as well as to provide considerable spread of properties related to the buffering capacity such as clay, organic matter and exchangeable aluminum contents.

In the soils studied, the cation exchange capacity depends mainly on the organic matter, while the

contribution of mineral fraction is small. Therefore the potential acidity (H+Al) is due largely to the dissociation of acidic groups from the organic matter, since the exchangeable aluminum content is low, with average values of 0.83meq/100cm^3 of soil, being always much smaller than the hydrogen content.

A method for determining H + Al was developed it consistes in the potentiometric reading of the equilibrium pH of the SMP buffer solution with soil. The H + Al content is evaluated from a regression equation calculated with the data of pH_{SMP} and corresponding H + Al values, which were determined by the neutral calcium acetate method. The new method is simple, accurate and gives more reproducible results than the calcium acetate method.

With the same soil samples a correlation between pH and degree of base saturation was calculated and the regression equation thereof was similar to those presented in other papers with soils from same State. The determination of soil pH in 0.01M $CaCl_2$ is more accurate and yields closer correlations with base saturation when compared with those calculated with pH determined in water. The consistency of this correlation for the São Paulo State soils condition provides reliance necessary to use it as criterion for the determination of the lime requirement. For this reason a new formula was derived for the calculation of lime requirement, based on the CEC and base saturation of the soil sample.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de aplicação de calcário para a correção de características indesejáveis de alguns solos na produção agrícola, já era reconhecida antes da era cristã, onde os gregos e romanos aplicavam "margas" aos seus solos, para conseguirem aumento de produtividade das culturas. No Brasil, o uso de calcário tem proporcionado o aumento da produção agropecuária, permitindo a expansão da fronteira agrícola, principalmente em áreas sob vegetação de cerrados, bem como, pelo aumento da produtividade das culturas em solos cultivados que sofreram o processo de acidificação.

Entretanto, o sucesso da aplicação de calcário depende do conhecimento prévio das respostas das diferentes culturas à calagem e de métodos de análise de solo capazes de determinar a quantidade de calcário necessária para suprir as exigências das plantas. As primeiras tentativas de medir a necessidade de calagem com base na análise de solo surgiram no

final do século XIX, e desde então, tem recebido a atenção de muitos pesquisadores, o que tem proporcionado uma evolução considerável nos conhecimentos da natureza da acidez dos solos.

No Brasil, antes de 1965, os métodos de recomendação de calagem usados na prática eram quase sempre, baseados apenas no pH e no teor de matéria orgânica dos solos apesar, de já existirem métodos modernos publicados (PAIVA NETO et alii, 1947; VETTORI, 1948 e CATANI & GALLO, 1955). Após 1965, com a divulgação do critério do alumínio trocável por COLEMAN et alii (1958) e KAMPRATH (1970) a recomendação de calagem passou a ser feita por esse critério na maioria dos estados brasileiros, com exceção dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina que optaram pelo método SMP.

Esse método caracteriza-se por nivelar as culturas como igualmente exigentes em calcário e por recomendar pequenas quantidades desse corretivo. Isso fez com que surgisse um outro critério complementar que procura garantir os teores de Ca^{2+} + Mg^{2+} valores de 2 ou 3 meq/100cm^3 de terra, conforme a cultura, caso a recomendação feita para neutralizar o alumínio seja insuficiente para garantir tais valores.

Experimentos mais recentes conduzidos no Estado de São Paulo têm mostrado que a recomendação de calagem feita pelo critério do alumínio trocável, é insuficiente para suprir as exigências das culturas e alcançar o máximo retorno econômico para o agricultor.

Esses fatos serviram de motivação para este estudo que teve por objetivos: a) caracterizar a acidez de solos representativos do Estado de São Paulo; b) propor técnica de determinação da necessidade de calagem dotada de fundamentos teóricos e adaptável às condições dos laboratórios de rotina para fins de avaliação da fertilidade dos solos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 NATUREZA DA ACIDEZ DO SOLO

No final do século passado, todo solo que tornasse o papel de tornassol vermelho era considerado ácido. Na mesma época, começaram as descrições dos métodos quantitativos para a determinação da acidez do solo e recomendação de calagem. O primeiro deles, talvez o mais antigo, descrito por WHEELER et alii (1900) consistia em determinar os teores de "ácidos húmicos livres", mediante a extração com hidróxido de amônio e posterior precipitação com ácido clorídrico. Como se pode notar à fração orgânica era atribuída a acidez do solo e o hidrogênio era o único íon responsável por essa acidez. Com a publicação do trabalho de VEITCH (1902) outro método foi descrito e baseava-se em uma curva de titulação do solo com hidróxido de cálcio, na qual o ponto de neutralidade era verificado pela viragem da fenolftaleína. VEITCH (1904) em outro trabalho, às vezes confundido com o anterior, observou, pela primei

ra vez, a presença do íon alumínio em extratos de solos com baixos teores de matéria orgânica. Esses extratos foram obtidos por meio de lavagens sucessivas com NaCl o que levou o autor a sugerir uma possível reação de troca do alumínio pelo sódio, atribuindo a acidez do solo à sua fração mineral. Esses resultados, apesar de terem sido contestados até por volta de 1953 pela comunidade científica norte-americana, já haviam sido comprovados no trabalho clássico de DAIKUHARA(1914), citado por VAGELER (1932).

Esses conceitos, foram introduzidos no Brasil por volta de 1932, com o livro do fundador da antiga Seção de Solos do Instituto Agronômico (VAGELER, 1932). Na década de trinta, em São Paulo, o método de DAIKUHARA (1914) já era utilizado com algumas modificações nos levantamentos de solos e serviu de base para o trabalho clássico realizado no Instituto Agronômico do Sul por ARAUJO (1949), sobre a influência do alumínio trocável no "crestamento do trigo".

Em 1915, o conceito de pH foi aplicado na ciência do solo. Os primeiros resultados mostraram que vários solos apresentavam valores baixos de pH, mesmo antes de serem tratados com soluções salinas. Esses valores baixos de pH foram interpretados de várias maneiras, e entre elas, destacou-se a idéia que argilas possuiam hidrogênio que poderia ser facilmente trocado pelo KCl proveniente da ponte salina, do electrodo de calomelano. Essa idéia, apesar de ser errônea, serviu de apoio para as curvas de titulação potenciométricas de suspensões de argilas.

BRADFIELD (1923) foi o primeiro a mostrar, através de curvas de titulação potenciométrica, que argilas eram colóides ácidos, de comportamento semelhante aos ácidos fracos e como tal, poderiam ser caracterizadas pelas constantes de dissociação. Essa descoberta reforçou a idéia que o hidrogênio era o principal cátion responsável pela acidez do solo. Foi um avanço considerável na química de solo, apesar de ter sido também motivo de muita controvérsia, uma vez que, dependendo da técnica empregada na saturação da argila com hidrogênio e do intervalo de tempo entre o preparo e a titulação potenciométrica, obtinham-se curvas com características tampão diferentes para os mesmos materiais.

PAVER & MARSHALL (1934) aumentaram as dúvidas existentes sobre a teoria do hidrogênio trocável ao mostrarem que argilas isoladas de solos originalmente ácidos possuiam H^+ e Al^{3+} capazes de serem titulados com álcali.

CHERNOV (1947), após vários trabalhos sobre a natureza da acidez dos solos, promulgou a "teoria do alumínio" em seu livro, intitulado "A natureza da acidez do solo", originalmente publicado em russo e traduzido para o inglês em 1964. Vários conceitos importantes foram definidos pelo autor:

a) Em solos ácidos o Al^{3+} é o responsável pela acidez trocável, uma vez que, sua energia de adsorção é maior do que a do H^+ e Ca^{2+},

b) A solução de KCl 1N extrai somente Al^{3+}, com exceção de solos orgânicos ou de pH muito baixo, onde existirá também, H^+ trocável nos extratos,

c) Existe uma reação entre ácidos húmicos com óxidos de alumínio cujos produtos finais são poucos solúveis,

d) O Al^{3+} quando titulado com álcali produz substâncias que são adsorvidas pelas partículas coloidais do solo.

Na Inglaterra, SCHOFIELD (1949), mesmo desconhecendo as idéias de CHERNOV (1947), mudou a opinião européia com um estudo sobre os efeitos do pH no desenvolvimento de cargas elétricas na superfície de argilas de subsolos ácidos de Rothamsted. O autor observou a existência de cargas elétricas positivas em valores baixos de pH, interpretadas como oriundas da protonação nos óxidos de ferro. Por outro lado, em pH maior que 6,0 havia liberação de cargas elétricas negativas, interpretadas pelo autor, como oriundas da dissociação de radicais OH do mineral de argila. Além disso, a lavagem do solo com HCl 0,01N libera bases e Al^{3+} trocáveis. A conclusão final desse trabalho foi que a hidrólise do Al^{3+} era responsável pelo caráter ácido fraco de suspensões de argila e não a dissociação de H^+ como proposto por BRADFIELD (1923).

COLEMAN & HARWARD (1953) e HARWARD & COLEMAN (1954), compararam as curvas de titulação potenciométrica e o calor de neutralização de argilas saturadas com H^+, por vários processos, com argilas saturadas com Al^{3+} e com resina catiônica ("Amberlite" IR 120, ácido forte) também saturada com H^+ e Al^{3+}. Os autores observaram que argilas H^+ obtidas por lavagem com HCl 1N ou exaustão de bases com resina trocadora de íons apre sentavam calor de neutralização de -13,5 kcal/mol de

NaOH consumido, o que caracteriza a presença de ácido forte. Entretanto, esse valor foi igual para a resina "Amberlite" saturada com H^+ tendo atribuído portanto, o caráter ácido forte das argilas, ao H^+. Por outro lado, a lavagem de argilas com HCl 0,05N, ou eletrodiálise, produzia um material com característica de ácido fraco, ou seja, calor de neutralização por volta de -5,4 kcal/mol de NaOH, valor igual ao da resina "Amberlite" saturada com Al^{3+}. Desses trabalhos, foi concluído que, dependendo da técnica usada na preparação de argilas, obtinham-se materiais com características tampão distintas, sendo que o caráter ácido fraco de suspensões de argila era devido ao Al^{3+}, capaz de ser trocado por KCl 1N.

LOW (1955), confirmou as observações de COLEMAN & HARWARD (1953) utilizando a condutividade elétrica e potenciometria simultaneamente, durante a titulação de argilas saturadas por misturas de HCl e $AlCl_3$, em várias relações. Nesse trabalho, ficou demonstrado que tanto o Al^{3+} como H^+ podem existir em formas trocáveis, contudo, o H^+ só existirá em pH menor que 4,0 e portanto, será neutralizado primeiro durante a titulação, o que foi observado pelas inflexões nas curvas de condutividade e potenciometria.

Os trabalhos de CHERNOV et alii (1956), CHERNOV (1959) e COLEMAN & CRAIG (1961) esclareceram definitivamente as dúvidas ainda existentes sobre a presença do alumínio e sua origem, ao mostrarem que argilas saturadas com hidrogênio não eram estáveis e se transformavam espontaneamente em argilas saturadas com Al^{3+} e Mg^{2+}, devido ao ataque do hidrogênio à rede

cristalina dos minerais de argila. Além disso, ficou evidenciado que a amplitude dessa transformação dependia do período de armazenamento da argila-H, enquanto que a velocidade de transformação era dependente da temperatura de armazenamento.

Com esses trabalhos, os conceitos sobre a natureza da acidez tornaram-se mais compreensíveis, pois, eles explicam porque não são observados normalmente teores elevados de hidrogênio trocável no solo, e ainda, que o Al^{3+} é conseqüência e não a causa da acidez dos solos.

Não havendo mais dúvidas a respeito da existência do Al^{3+}, as pesquisas voltaram-se mais para a química do elemento no solo, formas de ocorrência, métodos de extração e seus efeitos no metabolismo de plantas, onde a sua toxicidade foi muito bem documentada, inclusive no Brasil por ARAUJO (1949), que apontava o "alumínio trocável" como a possível causa do "crestamento do trigo".

A hidrólise do Al^{3+} foi estudada por SCHOFIELD & TAYLOR (1954) em soluções diluídas de $AlCl_3$, e foi considerada como a dissociação de um ácido fraco, através da seguinte reação:

$$\left[Al(H_2O)_6\right]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons \left[AlOH(H_2O)_5\right]^{2+} + H_3O^+$$

É interessante notar, que os autores apresentaram o Al^{3+} como íon hidratado por seis moléculas de água. O valor da constante de equilíbrio encontrada foi $Ka = 1,05 \times 10^{-5}$ a 25°C ($pK_1 = 4,98$) com um coeficiente de temperatura de -0,03

unidades/^{o}C, sugerindo que o mecanismo de reação era muito semelhante ao da dissociação da água.

RAGLAND & COLEMAN (1960) estudaram a hidrólise do Al^{3+} em soluções de $AlCl_3$, suspensões de argilas e suspensões de subsolos, com os objetivos de obter a constante de equilíbrio e caracterizar os produtos de hidrólise. Três conclusões importantes foram tiradas desse trabalho:

a) O valor de pK obtido em solução de $AlCl_3$ foi igual ao proposto por SCHOFIELD & TAYLOR (1954), nas mesmas condições de equilíbrio;

b) A hidrólise do Al^{3+} é mais intensa (pK menor) na presença de solo ou argila do que em soluções de $AlCl_3$, mostrando que os produtos da hidrólise são adsorvidos no complexo coloidal do solo;

c) O produto final da hidrólise deve ser $Al(OH)_3^o$, por duas razões: 1a.) para cada íon Al^{3+} hidrolisado são produzidos três íons H^+. 2a.) sua adsorção não altera o balanço de cargas elétricas das argilas. Portanto, a reação proposta foi a seguinte:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3^o + 3H^+$$

A evidência de "fixação" de alumínio no espaço interlamelar de minerais de argila do tipo 2:1, foi apresentada por RICH & OBENSHAIN (1955). Essa "fixação" de alumínio foi estudada com detalhe por HSU & RICH (1960), RICH (1960) e JACKSON (1960 e 1963), que a consideraram como a adsorção de hidróxidos ou polímeros de alumínio, resultantes da polimeriza

ção de produtos intermediários de sua hidrólise. A característica mineralógica desses minerais interestratificados, inclusive utilizada na sua identificação, é a ausência de colapso nesses minerais, quando eles são saturados com potássio e posteriormente aquecidos. Conseqüências importantes ocorrem com essa adsorção, como a redução da capacidade de troca catiônica, e a presença de uma grande fonte de acidez potencial, uma vez que, os hidróxidos e polímeros de alumínio são doadores de prótons ou receptores de hidroxilas.

A adsorção de hidróxidos de alumínio, polimerizados ou não, na superfície ou no espaço interlamelar dos minerais de argila, resulta em formas de alumínio não trocáveis por KCl 1N, contudo é importante ressaltar que a extração com solução normal de acetato de amônio a pH 4,8 pode extrair parte dessas formas, como mostram os trabalhos de SCHWERTMANN & JACKSON (1964), PRATT & BAIR (1961), BHUMBLA & McLEAN (1965). A formação de complexos entre os hidróxidos e polímeros de alumínio com os grupos funcionais da matéria orgânica do solo, também resultam em formas de alumínio de difícil extração com KCl 1N, e são extraídas em maior quantidade pela solução normal de acetato de amônio a pH 4,8, (McLEAN et alii, 1965 e PIONKE & COREY, 1967).

Na extração de alumínio no solo com acetato de amônio, normal a pH 4,8 estão envolvidas além de reações de troca, reações de solubilização devido ao pH da extração. Por essa razão, deve-se referir a essa extração como a quantidade

de alumínio extraído por acetato de amônio a pH 4,8 e não como alumínio trocável, como às vezes é referido.

2.2 MÉTODOS DE RECOMENDAÇÃO DE CALAGEM

2.2.1 MÉTODOS BASEADOS EM CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS

Esses métodos geralmente não são empregados em laboratórios de rotina de análise de solo, por serem trabalhosos. Entretanto, são muito importantes por serem considerados padrões e geralmente utilizados para calibrar os métodos rápidos. A incubação de amostras de solos com doses crescentes de carbonato de cálcio durante alguns meses é a metodologia geralmente mais empregada. Após o período de incubação o pH é determinado nas amostras incubadas e obtêm-se curvas de neutralização dos solos, das quais a necessidade de calagem pode ser obtida para qualquer valor de pH desejado. Um fator importante que deve ser observado, com o uso desse método, é o acúmulo de sais oriúndos da mineralização da matéria orgânica que ocorre durante o período de incubação e que normalmente deprime os valores de pH. Essa depressão do pH induz a uma recomendação maior de calagem pelos métodos rápidos, como mostram os dados de McLEAN et alii (1966). A titulação potenciométrica de suspensões de solo com soluções de $Ca(OH)_2$ também é bastante utilizada. Essa técnica foi introduzida por VEITCH (1902) e foi aprimorada por BRADFIELD (1942). Nesse caso, o processo é mais rápido que o anterior, mas tem-se que tomar cuidado para

que o pH desejado alcance o ponto de equilíbrio. Para isso , torna-se necessário agitar periodicamente as suspensões e conferir os valores de pH até que eles atinjam constância em um período mínimo de três dias.

2.2.2 MÉTODOS BASEADOS NO DECRÉSCIMO DO pH DE SOLUÇÕES-TAMPÃO

Pela primeira vez, BROWN (1943) apresentou um método rápido para determinação da necessidade de calagem, baseado no conceito de decréscimo do pH de uma solução tampão composta de acetato de amônio normal, ajustado a pH 7,0. A acidez a ser neutralizada era obtida através do pH de equilíbrio de uma suspensão de solo-tampão na relação 1:10, sendo conhecida a curva de titulação potenciométrica do tampão feita com ácido acético. Posteriormente WOODRUFF (1948), com base no trabalho de BROWN (1943), propôs uma outra solução tampão, preparada com acetato de cálcio, p-nitrofenol e óxido de magnésio ajustada a pH 7,0. Para cada 0,1 unidade de decréscimo do pH de uma suspensão de solo-água-tampão (5:5:10) era necessário 1 meq/100g de base para neutralizar a acidez existente e elevar o pH do solo à faixa de 6,0 a 6,5. SHOEMAKER et alii(1961) e McLEAN et alii (1960) criticaram o método de WOODRUFF (1948) por recomendar pouco calcário para os solos do Estado de Ohio-USA e propuseram uma nova solução, com maior capacidade tampão, composta por p-nitrofenol, trietanoalamina, cromato de potássio, acetato de cálcio e cloreto de cálcio, ajustada a

pH 7,5, e que acabou ficando conhecida como tampão SMP. Os valores do pH de equilíbrio de suspensões de solo-água-tampão na relação 5:5:10, de várias amostras de solos, foram correlacionadas com a necessidade de calagem para elevar o pH do solo ao valor 6,8, obtida pelo método da incubação com $CaCO_3$. Desse modo, os autores obtiveram uma curva de calibração do método, que posteriormente pôde ser convertida em tabela para a recomendação de calagem.

O método SMP é utilizado nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina com algumas modificações (BOHNEN et alii 1971), principalmente no valor do pH desejado, com valores em torno de 6,0 e na relação solo-água-tampão de 6:6:6, ou seja, a quantidade de tampão utilizada é quase a metade da usada no método original. Essa modificação aumenta a sensibilidade do método e é indispensável para a sua adaptação em solos com menor capacidade tampão.

O método SMP também foi adaptado e testado por FREITAS et alii (1968) para os solos do Estado de São Paulo e CATANI & ALONSO (1969) para os solos do município de Piracicaba. CATANI & ALONSO (1969) mantiveram a mesma relação entre solo-água-tampão do método SMP, enquanto que FREITAS et alii (1968) dobraram a quantidade de tampão em relação a usada no método SMP original, utilizando a relação 6:5:20, o que provocou perda de sensibilidade do método, fazendo com que a necessidade mínima de calagem recomendada fosse 3,2 t/ha. RAIJ et alii (1979) estudaram algumas relações entre solo-água-tampão para adaptar o método SMP para os solos do Estado de São Paulo.

Os autores observaram que a relação 10:20:10 tornava o método muito sensível para os solos deste estado e apresentaram tabela para calagem em três níveis, tendo como meta atingir os valores de pH de 5,5; 6,0 e 6,5.

Recentemente, YUAN (1974, 1976) introduziu uma nova idéia de recomendação de calagem com base em soluções-tampão, com o conceito do duplo tampão, visando aumentar a sensibilidade desses métodos em solos de baixa capacidade de troca de cátions. Esse método utiliza uma mistura de tampões composta por tris (hidroximetil-aminoetano), imidazol, cromato de potássio, pirimidina e cloreto de cálcio. São preparadas duas soluções de mesma composição, porém uma ajustada a pH 7,0 e a outra a pH 6,0. Essas soluções são preparadas de tal modo que tenham uma redução linear de 0,1 unidade de pH para cada 0,1 meq de ácido forte adicionado em 50ml dessas soluções. Por essa técnica a necessidade de calagem é diretamente proporcional à capacidade tampão do solo (α) definida pela seguinte fórmula: $\alpha = (d_1 - d_2)/(h_1 - h_2)$; onde d_1 e d_2 são os valores da acidez verificados pelo decréscimo de pH das soluções tampões ajustadas em pH 7,0 e 6,0 respectivamente, e h_1 e h_2 são os valores do pH de equilíbrio das duas soluções em contato com a amostra de solo. A fórmula para o cálculo da necessidade de calagem (NC) fica assim representada: $NC = d_1 + \alpha(h-h_1) \times 22,4$; onde h é o valor de pH desejado e 22,4 é um fator de conversão para t/ha de $CaCO_3$.

McLEAN et alii (1978) testaram o conceito do du-

plo tampão, utilizando, porém, a mesma solução do método SMP original. Os autores concluiram que com essa técnica a sensibilidade do método SMP aumentava, principalmente em solos com baixa capacidade tampão. Por outro lado, o método tornou-se bem mais trabalhoso que o método original.

2.2.3 MÉTODO BASEADO NO TEOR DE ALUMÍNIO TROCÁVEL

O trabalho clássico de DAIKUHARA (1914) que preconizou a determinação de Al^{+++} por meio de extração com KCl 1N e posterior titulação com NaOH, serviu de base para o desenvolvimento desse método. Através de VAGELER (1932, 1956) o princípio do método já era conhecido no Brasil, porém, foi pela divulgação internacional, depois dos trabalhos de COLEMAN et alii (1958) e KAMPRATH (1970), que preconizaram a idéia de que a calagem deve ser suficiente para neutralizar o alumínio trocável, é que o método teve maior aceitação no País. Esse critério está ligado ao conceito de CTC efetiva, e ainda, que abaixo de pH 5,4 a capacidade tampão do solo é devida exclusivamente ao Al^{+++}. A difusão desse método no País, realmente aconteceu com o Programa Internacional de Análise do Solo (CATE 1965), utilizando-se a fórmula Al x 1,5 = t/ha de $CaCO_3$ para o cálculo de calagem. Contudo, devido às pequenas dosagens normalmente recomendadas, foi introduzido um outro critério complementar, que procurava garantir os teores de cálcio mais magnésio no solo ao valor de 2 meq/100cm^3 de terra, caso o solo possua menos de 2% de matéria orgânica, e ao valor 3 quando o

solo possui mais de 2% de matéria orgânica. No Estado de São Paulo a recomendação de calagem é feita geralmente pela alternativa que recomenda a maior dose, já no Estado de Minas Gerais a recomendação é feita somando-se as duas alternativas, utilizando-se a fórmula (Al x 2,0) + 2-(Ca + Mg) = t/ha de $CaCO_3$ para o cálculo de calagem (EPAMIG, 1978).

Como se pode observar, esse método é aproximado pois não considera a capacidade tampão do solo acima da faixa de pH 5,4 a 5,6. Além disso, estão sendo utilizadas adaptações empíricas juntamente com o conceito original, geralmente na tentativa de se recomendar mais calcário.

2.2.4 MÉTODOS BASEADOS NA CORRELAÇÃO ENTRE O pH E SATURAÇÃO DE BASES

Esses métodos, além da determinação da soma de bases (cálcio, magnésio, potássio e, alguns casos, sódio), geralmente feita nos laboratórios de rotina de análise de solo, requerem também a determinação de H + Al e ainda a CTC do solo para o cálculo da calagem. Tanto a determinação de H + Al como a CTC envolvem a extração com uma solução de sal tamponado, ou uma solução composta de sais neutros misturados com outros tampões. Essas soluções são sempre ajustadas a um determinado pH, que corresponde ao valor do pH de referência para a medida da CTC. JONES (1913) foi o pioneiro em determinar H + Al no solo através da extração com acetato de cálcio. O método consistia em adicionar alguns miligramas do sal a uma determinada

quantidade de solo, com posterior adição de água. A suspensão era agitada durante algumas horas e após a filtragem procedia-se a titulação do filtrado com $Ca(OH)_2$ usando-se a fenolftaleína como indicador. Esse método foi aprimorado e modificado por PARKER (1929) que substituiu o acetato de cálcio por solução normal de acetato de bário a pH 7,0 e os valores de H + Al eram obtidos através da titulação potenciométrica com $Ca(OH)_2$ até o ponto de neutralidade.

No Brasil, esse método foi introduzido primeiramente por VAGELER (1932), em adaptação, na qual 10g de solo eram percolados por duas vezes consecutivas com volumes de 100ml de uma solução de acetato de cálcio, normal a pH 7,0. Com essas duas extrações consecutivas, aplicava-se o princípio de um número infinito de extrações mediante a resolução da equação hiperbólica de VAGELER (1932) para o cálculo dos valores de H + Al, conforme a descrição detalhada de PAIVA NETO et alii (1947). VETTORI (1948), com base nos trabalhos de PARKER (1929) e VAGELER (1932) propôs uma outra adaptação no Brasil. Atualmente ela consiste em pesar 10g de solo e adicionar 150ml de solução normal de acetato de cálcio a pH 7,0. Aos teores de H + Al determinados por titulação com NaOH são adicionados mais 10%, pois o autor considera que a extração corresponde a apenas 90% do valor real (VETTORI, 1969).

Por outro lado, os conceitos de CTC do solo definida como sendo soma de S + (H + Al), bem como, o conceito de saturação de bases definida pelo quociente S x 100/CTC de-

vem-se a HISSINK (1924). Esses conceitos foram usados no trabalho de MERKLE (1934) e posteriormente muito divulgados com os trabalhos de MEHLICH (1942, 1943), que calculou a saturação de bases mediante determinação da CTC com extração de H+Al com uma solução de $BaCl_2$ 0,5N e trietanoalamina 0,055N a pH 8,2. Esse valor de pH, corresponde ao pH máximo do solo em equilíbrio com um excesso de $CaCO_3$, à pressão parcial de CO_2 do solo. O autor justificou esse valor da CTC devido à ocorrência nos Estados Unidos de solos calcários que possuem pH maior que 7,0. Esse método, apesar de não justificar o seu uso no Brasil, tem sido até hoje empregado e é motivo de controvérsia entre os químicos e especialistas em fertilidade do solo.

A divulgação do critério de recomendação de calagem com base na correlação entre o pH e a saturação de bases no Brasil, ocorreu realmente com o trabalho de CATANI & GALLO (1955). A fórmula deduzida para o cálculo da calagem é dada a seguir:

$$NC = H \frac{(i_2 - i_1)}{(1 - i_1)} = \text{t/ha de } CaCO_3$$

onde:

H = Teor de H + Al, em meq/100g de terra, determinado pela extração com acetato de cálcio a pH 7,0.

i_2 = Saturação de bases desejada (70%).

i_1 = Saturação de bases atual do solo, obtida através do pH empregando-se a equação: pH = 4,288 + 0,03126 V% (r = 0,97).

Esse método dispõe de fundamentos teóricos, é relativamente preciso, entretanto, não é muito ajustado às condições de laboratório de rotina que realizam grande número de análises diariamente, devido a determinação de H + Al pelo método do acetato de cálcio ser um tanto trabalhosa.

RAIJ et alii (1979) observaram estreita correlação entre os valores de H + Al obtidos pelo método do acetato de cálcio (CATANI & GALLO, 1955) com os valores do pH da suspensão solo-água-tampão SMP (10:20:10), mostrando a possibilidade de se determinar H+Al por meio de leituras potenciométricas do pH de equilíbrio do tampão SMP do solo, utilizando-se a seguinte equação de regressão: $y = 2,8 - 4,18\ x$ ($r = -0,975$). Essa equação foi calculada com os dados de uma população de solos, na qual não se dispunha de solos com CTC bastante elevada e portanto não permite o cálculo de H + Al em valores acima de 8 meq/100cm^3 de terra.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 SOLOS

3.1.1 DESCRIÇÃO DOS SOLOS ESTUDADOS

Os solos utilizados nesse estudo encontram-se listados na tabela 1, juntamente com os locais onde foram coletados. Eles representam geográfica e economicamente as principais unidades de mapeamento do Estado de São Paulo. As amostras foram coletadas na camada arável, dando-se preferência a locais próximos aos perfis descritos pela equipe de Pedologia do Instituto Agronômico, uma vez que, nesses perfis dispõem-se da descrição morfológica e a mineralogia, tanto das frações grosseiras como também da fração argila. Algumas amostras foram coletadas dentro de unidades de mapeamento da carta de solos do Estado de São Paulo, procurando-se locais em que a descrição morfológica assemelha-se com as respectivas unidades taxonômicas descritas nos relatórios da Comissão de Solos (BRA-

Tabela 1. Descrição e Município de coleta das amostras

Amostra Nº	Classificação	Município
40501	Latossolo vermelho escuro, textura média	Orlândia
502	Latossolo vermelho escuro, textura média	Bauru
503	Latossolo roxo, eutrófico, unidade Rib. Preto	Ribeirão Preto
504	Latossolo roxo, epieutrófico	Leme
505	Latossolo roxo, distrófico, unidade Quadras	Ribeirão Preto
40506	Latossolo roxo, distrófico	Campinas
507	Latossolo vermelho escuro, orto, unidade Goiabeira	Cordeirópolis
508	Latossolo vermelho escuro, orto	Capão Bonito
509	Latossolo vermelho amarelo	Campinas
510	Latossolo vermelho amarelo, orto	Atibaia
40511	Latossolo vermelho amarelo, húmico	Paulínia
512	Latossolo vermelho amarelo, fase terraço	Guarulhos
513	Cambissolo, álico, textura média	Campos de Jordão
514	Terra roxa estruturada	Paulínia
515	Terra roxa estruturada	Paulínia
40516	Podzólico vermelho amarelo, equivalente eutrófico, unidade Pindorama	Pindorama
517	Podzólico vermelho amarelo, equivalente eutrófico, unidade Serrinha	Pindorama
518	Podzólico vermelho amarelo, álico, textura média	Pindorama
519	Podzólico vermelho amarelo, orto unidade Monte Alegre do Sul	Monte Alegre do Sul
520	Podzólico vermelho amarelo, orto	Mococa
40521	Podzólico vermelho amarelo, orto, unidade Videira	Jundiaí
522	Podzólico vermelho amarelo, var. Laras	Porto Feliz
523	Podzólico vermelho amarelo, var. Piracicaba	Tatui
524	Cambissolo, álico, unidade Urutu	Itararé
525	Solo hidromórfico	Registro
526	Solo hidromórfico	Campinas

SIL, 1960).

Os critérios adotados na seleção dessas amostras foram primeiramente a representatividade dos solos do estado, ampla variação nos teores de argila e matéria orgânica e nos teores de alumínio trocável e bases trocáveis, com objetivo de obter-se uma população de solos com ampla variação na capacidade de tampão.

Uma segunda população de solos foi selecionada inteiramente ao acaso, em amostras que foram enviadas por lavradores à Seção de Fertilidade do Solo para análise de rotina. Elas totalizam 130 amostras que foram usadas para traçar uma equação de regressão entre o pH e saturação de bases, com o interesse de se aferir a representatividade da população anterior, em relação aos solos do Estado de São Paulo.

3.1.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DE TERRA

Após a coleta, as amostras de terra foram primeiramente secas ao ar, devido ao grande volume coletado. Após a secagem ao ar, foi retirada uma nova amostra de aproximadamente 500g que foi seca em estufa a 60°C e posteriormente moída e peneirada em malha de 2mm de abertura. Estando preparadas, as amostras foram protocoladas e encaminhadas para as determinações de laboratório.

3.2 DETERMINAÇÕES DE LABORATÓRIO

Com exceção do teor de argila, as demais determinações de laboratório foram feitas sempre com quatro repetições em dias diferentes, sendo que, em algumas determinações, como é o caso do pH e $H^+ + Al^{3+}$ foram utilizadas inclusive laboratoristas diferentes, com o objetivo de se avaliar melhor a reprodutividade dos métodos empregados.

É importante salientar ainda, que com exceção da determinação de argila que foi feita com base no peso de terra, as demais determinações foram feitas sempre com base no volume de terra.

3.2.1 MATÉRIA ORGÂNICA

O teor de matéria orgânica no solo foi determinado indiretamente através da análise do teor de carbono orgânico, utilizando-se o fator 1,72 para posterior conversão para matéria orgânica. A oxidação do carbono orgânico foi feita por via úmida utilizando-se uma solução de bicromato de sódio na presença de ácido sulfúrico para a oxidação e posterior determinação em colorímetro, seguindo-se o método descrito por QUAGGIO & RAIJ (1979).

3.2.2 pH EM ÁGUA E EM SOLUÇÃO DE $CaCl_2$ 0,01M

A determinação do pH, tanto em água como em solu

ção de $CaCl_2$ 0,01M foi feita na relação 1:2,5, de acordo com a padronização feita pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo. Em $10cm^3$ de terra foram adicionados 25ml de água ou de solução de $CaCl_2$ 0,01M, agitando-se durante quinze minutos e deixando a suspensão em repouso durante 30 minutos. As leituras foram feitas em potenciômetro marca Metrohm -E 500, munido de eléctrodo, combinado, devidamente calibrado. Tomou-se sempre o cuidado de que as leituras potenciométricas fossem feitas na mesma profundidade de tal modo que o eléctrodo apenas encostasse na fase sedimentada, mantendo-se assim, a ponte salina em contato com o sobrenadante.

3.2.3 pH DE EQUILÍBRIO DA SOLUÇÃO TAMPÃO COM O SOLO

3.2.3.1 COMPOSIÇÃO E PREPARO DA SOLUÇÃO TAMPÃO

A solução tampão utilizada nesse estudo foi introduzida originalmente por SHOEMAKER et alii (1961) e tornou-se conhecida como solução tampão SMP. Ela foi empregada no presente trabalho com concentração dobrada em relação a solução original, com a seguinte composição por litro de solução:

- Paranitrofenol 3,6g
- Trietanoalamina 5,0ml
- Cromato de potássio ($K_2Cr_2O_4$) 6,0g
- Acetato de cálcio $Ca(CO_2CH_3)_2$ 4,0g
- Cloreto de cálcio ($CaCl_2.2H_2O$) 106,2g
- pH ajustado em 7,5 com NaOH

Alguns cuidados devem ser tomados no preparo dessa solução, como é o caso de dissolver o p-nitrofenol separadamente em aproximadamente 200ml de água quente, e juntá-lo aos demais reagentes no balão por meio de filtragem, no caso de se observar impurezas na solução, após a dissolução.

O pH dessa solução tampão deve ser ajustado após algum tempo do preparo da mesma, dando-se a preferência para o preparo à tarde e ajuste do pH na manhã seguinte. Além disso, é aconselhável guardá-la em refrigerador.

3.2.3.2 PROCEDIMENTO

Em $10cm^3$ de terra foram adicionados 25ml de água ou solução de $CaCl_2$ 0,01M e obtiveram-se desse modo, os valores de pH em água ou em $CaCl_2$ 0,01M respectivamente, conforme já foi descrito no ítem 3.2.2. Após a determinação do pH, adicionaram-se 5ml de solução tampão e agitou-se durante 15 minutos. Um período de repouso de 60 minutos foi necessário para que o equilíbrio entre o tampão com o solo fosse atingido. Após o período de repouso, as leituras potenciométricas foram feitas nas mesmas condições já descritas anteriormente no ítem 3.2.2. Foi observado também a importância de uma boa lavagem do eléctrodo com um jato de água, entre as leituras, para evitar-se que o eléctrodo ficasse com "memória" da leitura anterior.

A determinação do pH do tampão em equilíbrio com o solo foi feita sempre na relação 10:25:5 entre solo-água e

solução tampão respectivamente, mantendo-se desse modo, as mesmas proporções empregadas no trabalho de RAIJ et alii (1979), que era de 10:20:10, porém a solução tampão possuia a metade da concentração empregada nesse estudo. Essa modificação foi introduzida para que fosse possível determinar tanto o pH em água como o em $CaCl_2$ na relação 1:2,5, mantendo-se a padronização proposta pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo.

3.2.4 CÁTIONS TROCÁVEIS

O cálcio, magnésio e alumínio foram extraídos com solução de KCl 1N, na relação 1:10. Do extrato de KCl 1N, foi retirada uma alíquota de 0,5ml e a ela foram adicionados 10ml de solução de óxido de lantânio à 0,1%. para posterior determinação do cálcio e magnésio em espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin-elmer, modelo 303. Uma outra alíquota foi extraída para determinação do alumínio trocável, mediante titulação desse extrato com NaOH 0,01N, utilizando-se azul de bromotimol como indicador.

A determinação do potássio trocável foi feita mediante extração com H_2SO_4 0,05N, na relação 1:10 e posterior determinação utilizando-se fotômetro de chama marca Corning, modelo 400, devidamente calibrado.

As marchas analíticas utilizadas para a determinação dos catíons trocáveis, estão descritas com detalhes no trabalho de RAIJ & ZULLO (1977).

3.2.5 H + AL PELO MÉTODO DA EXTRAÇÃO COM ACETATO DE CÁLCIO

A extração foi feita com solução normal de acetato de cálcio a pH 7,0, na qual 5,0cm^3 de terra foram agitados durante 30 minutos com 100ml de solução extratora. Após o período de agitação procedeu-se a filtragem recebendo-se o filtrado em balão volumétrico de 100ml. Do extrato de solo assim obtido, retirou-se uma alíquota de 25ml a qual foi titulada com solução de NaOH 0,025N usando-se três gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% como indicador. O número de mililitros de NaOH 0,025N gastos na titulação vezes dois corresponde ao número de miliequivalente de (H + Al)/100cm^3 de terra. Esse método foi descrita por CATANI & GALLO (1955).

3.2.6 TEOR DE ARGILA

A determinação da argila foi feita pelo método da pipeta, utilizando-se soda e hexametafosfato como dispersantes. O procedimento analítico seguido, está descrito com detalhes no trabalho de RAIJ & ZULLO (1977).

3.3 CÁLCULO DA SOMA DE BASES, CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS E SATURAÇÃO DE BASES NO SOLO

A soma de bases (S) foi considerada nesse trabalho como sendo a soma dos teores trocáveis de Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^{+}

não considerando-se os teores de Na^+, uma vez que, nos solos estudados os teores de sódio trocável são bem menores do que os teores de potássio e portanto podem ser desprezados.

O valor T do solo foi sempre obtido pelo processo indireto, ou seja, acrescentando-se à soma de bases (S) os valores de H + Al, tendo portanto, o pH 7,0 como o pH de referência.

A saturação de bases do solo (V%) foi calculada pelo quociente entre a soma de bases (S) e a CTC do solo, multiplicado por 100 para expressão dos resultados em porcentagem (V% = S x 100/T).

Calculou-se, também, a CTC efetiva do solo, definida como a capacidade de retenção de cátions ao pH original do solo, acrescentando-se à soma de bases os valores de Al^{3+}. Com base nessa estimativa de T , foram obtidos os valores da saturação de alumínio (Al %) através do quociente entre o teor de Al^{3+} e a CTC efetiva do solo multiplicado por 100 para expressão dos resultados em porcentagem $Al\% = Al^{3+} x 100/(S+Al^{3+})$.

3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram baseadas principalmente em análise de regressão, cujas equações e respectivos coeficientes de correlação foram calculados com o auxílio de uma calculadora marca Hewellet-Packard modelo 9820, com plotador, utilizando-se os programas da Seção de Climatologia do Instituto Agronômico.

Em algumas equações de regressão, foram calculados os intervalos de confiança para a estimativa de y dessas equações, utilizando-se o seguinte modelo matemático descrito por SNEDECOR & COCHRAN (1976):

$$\hat{y} = y \pm t.s \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(Xi - \overline{X})^2}{(Xi - \overline{X})^2}}$$

onde:

$\hat{y}$ = intervalo de confiança para estimativa de y

y = valor de y obtido através da equação de regressão

t = valor de t para o nível de 5% de probabilidade

s = desvio padrão, obtido através da análise de variância das equações de regressão

N = número de pontos utilizados no cálculo da equação de regressão

$\overline{X}$ = valor de x médio

$(Xi - \overline{X})^2$ = Soma de quadrado de x

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS

Os resultados de análises químicas e os teores de argila dos solos estudados encontram-se na Tabela 2. Observa-se que, com exceção de alguns solos eutróficos incluídos neste estudo, os demais solos são pobres em bases trocáveis, e alguns apresentam teores extremamente baixos de cálcio e magnésio. Por outro lado, os teores de alumínio trocável, com algumas exceções, são geralmente baixos, e normalmente muito menores do que os teores de hidrogênio. Para as amostras estudadas, encontrou-se um teor médio de 0,83 meq de $Al^{3+}/100cm^3$ de terra, o que de certo modo, concorda com os resultados obtidos em um levantamento ([1]) realizado pela Seção de Fertilidade do Solo do Instituto Agronômico, em amostras de agricultores pau-

([1]) Levantamento realizado por amostragem de 1% no total de 14400 amostras de lavradores, cujos resultados não foram publicados.

Tabela 2. Resultados analíticos das amostras dos solos estudados

Amostra Nº	M.O.	Teor de argila	Catíons trocáveis Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Soma de bases
	----%	-------	---------meq/100cm³ de solo--------				
40501	2,10	29,0	0,00	1,87	1,08	0,13	3,08
502	1,10	15,0	0,10	0,67	0,31	0,07	1,05
503	6,50	65,0	0,10	5,65	2,38	0,19	8,22
504	5,70	57,0	0,00	10,12	2,72	0,66	13,50
505	3,40	72,0	0,30	1,35	0,91	0,11	2,37
40506	2,50	40,0	0,40	0,77	0,35	0,12	1,24
507	4,30	61,0	2,30	0,22	0,13	0,16	0,51
508	11,30	46,0	0,00	8,40	3,19	0,66	12,25
509	1,90	39,0	1,20	0,15	0,20	0,10	0,45
510	7,20	45,0	2,00	0,37	0,16	0,15	0,68
40511	4,30	49,0	1,20	0,95	0,35	0,14	1,44
512	4,20	76,0	2,20	0,27	0,09	0,11	0,47
513	30,00	19,0	4,30	0,25	0,14	0,21	0,60
514	1,50	60,0	0,10	3,15	0,85	0,35	4,35
515	1,60	34,0	0,00	2,90	0,50	0,17	3,57
40516	1,90	15,0	0,00	2,37	0,41	0,23	3,01
517	2,10	15,0	0,00	3,45	0,65	0,29	4,39
518	1,30	21,0	0,70	0,60	0,15	0,12	0,87
519	3,50	46,0	0,50	1,27	0,94	0,37	2,58
520	3,70	36,0	0,10	2,32	1,49	0,37	4,18
40521	3,20	26,0	0,20	2,27	1,04	0,31	3,62
522	1,90	16,0	0,10	1,65	0,45	0,27	2,37
523	2,00	34,0	1,00	0,55	0,14	0,09	0,78
524	5,90	28,0	1,80	0,42	0,17	0,16	0,75
525	25,00	45,0	0,70	4,57	1,75	0,41	6,73
526	11,11	39,0	2,50	2,25	0,60	0,34	3,19

listas analisadas em 1981. Nesse levantamento, observou-se que 75% do total de amostras possuiam menos que 0,5 meq de Al^3/ $100cm^3$ e 90% delas possuiam menos que 1,0 meq de $Al^{3+}/100cm^3$ de terra.

4.1.1 CAPACIDADE TAMPÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

A capacidade tampão do solo depende da natureza de seu complexo coloidal, e pode ser definida como a sua resistência a mudanças de pH, devido a adição de quantidades de ácido ou de base. Ela pode ser determinada através da curva de titulação potenciométrica do solo, e poderá se expressa pela relação $pH/\Delta H^+$, $pH/\Delta OH^-$ ou em unidades de pH/meq de H^+ ou OH^- adicionadas a uma determinada quantidade de terra. Por outro lado, capacidade tampão do solo é diretamente proporcional a sua CTC, e no caso de recomendação de calagem, ela poderá ser considerada, caso sejam conhecidos os valores de T e acidez potencial dos solos.

Nesse estudo, procurou-se inferir a capacidade tampão dos solos através dos valores de T e medir a contribuição das frações orgânica e mineral para a CTC desses solos. Obteve-se estreita correlação (r = 0,94**) entre os valores de T e teores de matéria orgânica dos solos, a qual, está representada na Figura 1. O mesmo não foi observado entre os valores de CTC e teores de argila (r = 0,22), e com o uso de regressão múltipla observou-se que a introdução do teor de argila contribuiu para a redução do coeficiente de correlação

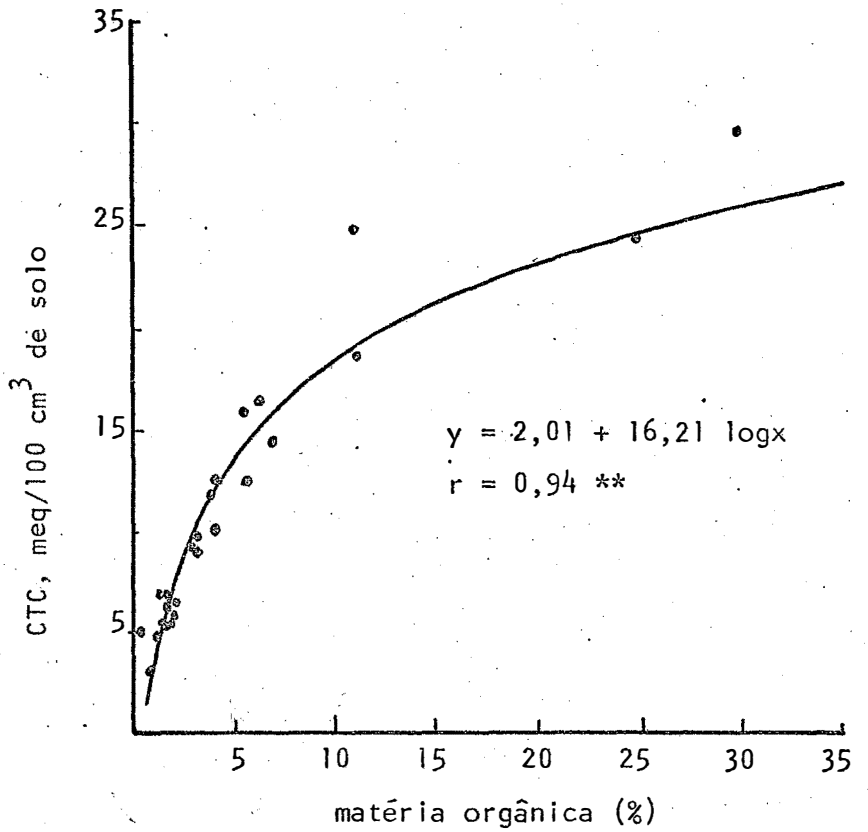

Figura 1. Correlação entre os teores de matéria orgânica do solo e CTC determinada pelo método da extração com acetato de cálcio.

(R = 0,87).

Esses resultados mostram que para as camadas superficiais dos solos do Estado de São Paulo, a capacidade de troca de cátions é dependente principalmente da fração orgânica, enquanto que a contribuição da fração mineral é modesta. Eles estão coerentes com os resultados obtidos anteriormente para os solos do mesmo Estado, por VERDADE (1956) que usando a técnica de se determinar a CTC na amostra intacta e após a destruição da matéria orgânica pelo peróxido de hidrogênio, observou que em solos arenosos a contribuição da matéria orgânica variam de 50 a 60% da CTC do solo, enquanto que em solos argilosos essa contribuição era de apenas 30 a 40%. RAIJ (1969) apesar de ter utilizado a mesma técnica, encontrou valores maiores, da ordem de 74% para as camadas superficiais, o que está ainda mais próximo do observado no presente trabalho.

4.2 DETERMINAÇÕES DE pH

Desde a introdução do conceito de pH na Ciência do Solo e seu uso como medida da atividade do íon H^+ na solução do solo, uma grande controvérsia foi criada principalmente sobre a validade das interpretações normalmente dadas a essa determinação (COLEMAN et alii, 1951 e PEECH & McDEVIT, 1951). A razão de diluição, o potencial de junção líquida e o conteúdo de sais nas amostras de terra são fatores que influenciam essa determinação e provavelmente são os principais responsáveis pela falta de confiança nos resultados obtidos.

Com a introdução da determinação do pH em solução de $CaCl_2$ 0,01M por SCHOFIELD & TAYLOR (1955) esses fatores puderam ser melhor contornados, uma vez que, essa determinação independe da razão diluição, e a suspensão de solo em solução de $CaCl_2$ 0,01M é floculada e portanto, o potencial de junção líquida é minimizado, pois, o eléctrodo de calomelano é mantido no sobrenadante isento de partículas de argila. Além disso, as leituras potenciométricas são feitas sempre na mesma concentração salina evitando-se assim, as variações no conteúdo de sais das amostras de terra.

Os resultados de pH obtidos em três diferentes determinações estão apresentados na Tabela 3. Observou-se que o pH em $CaCl_2$ 0,01M apresenta um decréscimo médio de 0,6 unidade de pH em relação ao pH em água, o que está próximo aos valores anteriormente verificados por PEECH (1965), DAVIES (1971) e FASSBENDER (1975). Além disso, foi observado também estreita relação entre os valores de pH em água e em solução de $CaCl_2$ 0,01M a qual, está representada na Figura 2. Resolvendo-se a equação de regressão para alguns valores de pH, pode-se observar que as diferenças entre essas duas determinações não é constante, pois, elas vão diminuindo a medida que aumentaram os valores de pH.

Na literatura é normalmente citado que o pH em $CaCl_2$ é mais reprodutível do que o pH em água (PEECH, 1965 e DAVIES, 1971). Entretanto, nesse estudo, não foi observado diferença em reprodutibilidade entre essas duas determinações,

Tabela 3. Valores médios de quatro repetições do pH em água, cloreto de cálcio 0,01M e SMP, com os respectivos coeficientes de variação médios das amostras dos solos estudados.

Amostra Nº	pH		
	H_2O	$CaCl_2$ 0,01M	SMP
40501	5,80	5,38	6,43
502	5,46	4,66	6,66
503	5,62	5,14	5,70
504	6,66	6,43	6,66
505	5,47	4,50	5,63
40506	5,01	4,26	5,85
507	4,40	3,80	4,89
508	5,77	5,47	5,96
509	4,64	3,84	5,58
510	4,65	3,94	4,93
40511	4,69	3,98	5,24
512	4,34	3,84	4,76
513	4,36	3,74	4,22
514	5,55	5,37	6,43
515	5,76	5,71	6,79
40516	5,61	4,96	6,42
517	5,95	5,42	6,70
518	5,00	4,08	6,05
519	4,96	4,25	5,61
520	5,39	4,88	6,05
40521	5,10	4,54	5,79
522	5,38	4,63	6,37
523	4,67	4,00	5,59
524	4,65	3,89	4,91
525	4,79	4,48	4,86
526	4,92	4,19	4,62
Média	5,18	4,59	--
C.V. médio %	0,49	0,73	0,92

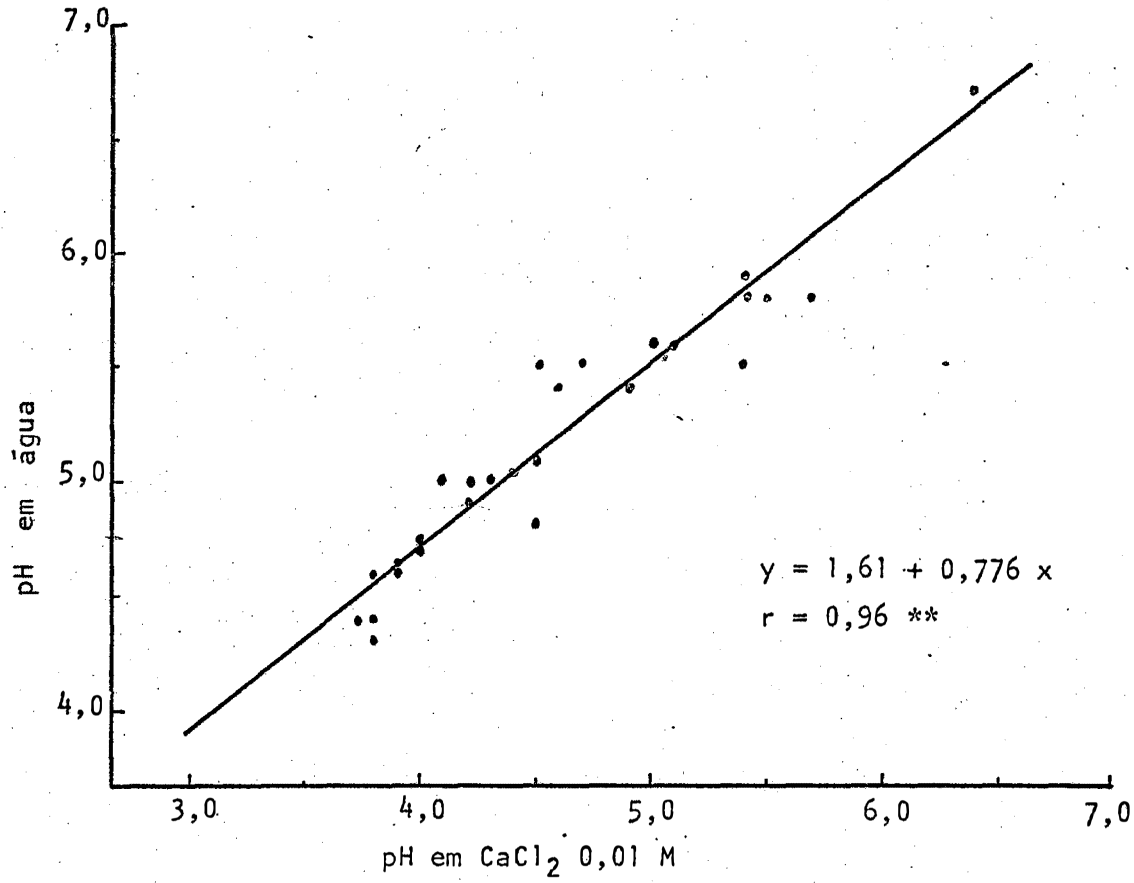

Figura 2. Correlação entre o pH determinado em água e em solução de $CaCl_2$ 0,01 M

sendo que, o coeficiente de variação médio para o pH em água foi de 0,49% enquanto que para o pH em $CaCl_2$ foi de 0,79%. Por outro lado, observou-se que o tempo necessário para o equilíbrio do eléctrodo com a suspensão de solo foi menor para o pH em $CaCl_2$ em relação ao pH em água. Isso provavelmente acontece por que a suspensão de solo em $CaCl_e$ 0,01M é floculada e, portanto, o sobrenadante normalmente não possue partículas de argila em suspensão. Caso não seja aguardado o tempo suficiente para o equilíbrio do eléctrodo com a suspensão de solo, isso poderá contribuir para a diminuição da reprodutibilidade do pH em água.

Os valores do pH de equilíbrio da solução tampão SMP com o solo também estão representados na Tabela 3. Diferentemente das determinações de pH já apresentadas, que medem a atividade do íon H^+ na solução do solo, ou seja, a acidez ativa, a determinação do pH de equilíbrio de uma solução tampão com o solo é sensível também a sua acidez potencial. Os decréscimos verificados em relação ao pH original da solução tampão, são proporcionais, à acidez potencial dos solos. Por essa razão, essas soluções tampão são geralmente empregadas nos métodos rápidos para determinação da necessidade calagem (WOODRUFF, 1948; SHOEMAKER et alii, 1961 e YUAN, 1974), ou ainda na determinação da acidez potencial dos solos por meio de leituras potenciométricas (BROWN, 1943; ADAMS & EVANS, 1962 e RAIJ et alii, 1979). Nesses casos torna-se necessário construir as curvas de calibração com outros métodos nas quais a

determinação é feita diretamente por titulação de extratos de solos (RAIJ et alii, 1979), ou através de curvas de titulação potenciométrica da solução tampão com ácidos (BROWN, 1943 e ADAMS & EVANS, 1962).

4.3 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO TAMPÃO SMP COM DIVERSOS ÁCIDOS E SOLOS

Na Figura 3 estão representadas as curvas de titulação potenciométrica da solução tampão SMP por três ácidos e solos. Essas curvas foram obtidas adicionando-se os volumes dos ácidos em 5ml de solução tampão diluídos em 25ml de água e após o equilíbrio, obtinha-se os valores de pH correspondentes. No caso dos solos, a equação de regressão da Figura 4 foi plotada na Figura 3 para permitir a comparação entre as forças dos ácidos com a acidez dos solos.

Pode-se notar claramente que a acidez do solo é muito menos ativa do que as dos ácidos empregados, porém, apresenta a mesma tendência do cloreto de alumínio e do ácido acético quanto a força do ácido, enquanto que o ácido clorídrico promoveu decréscimos lineares no pH da solução tampão até por volta de pH 2,5, demonstrando o comportamente de ácido forte. Essas curvas são similares às obtidas por McLEAN et alii(1960) os quais comentaram que uma solução tampão pode ter pequena capacidade tampão na presença de um ácido forte como é o caso do ácido clorídrico e por outro lado, apresenta extrema capacidade tampão na presença de solos ácidos.

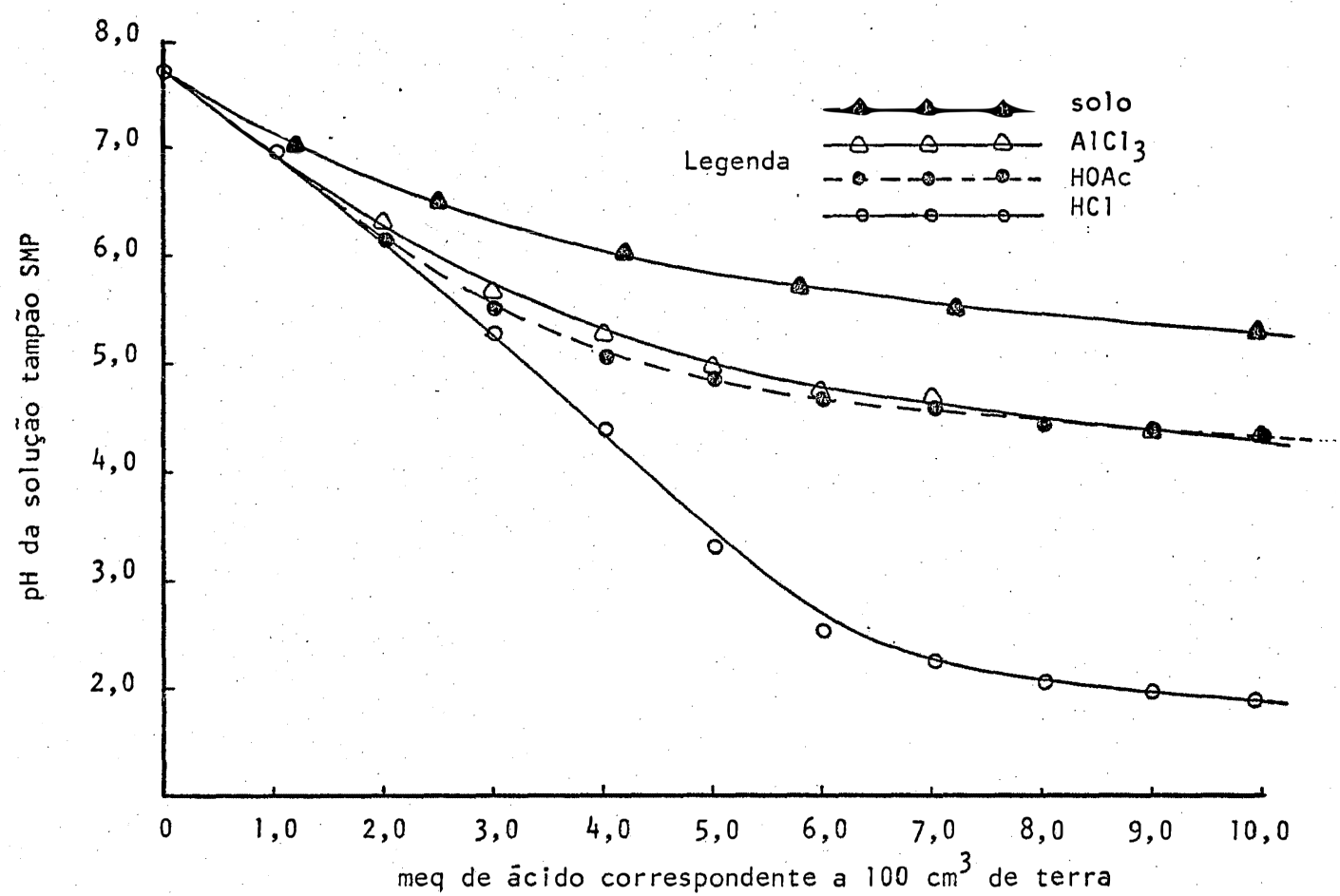

Figura 3. Titulação potenciométrica da solução tampão SMP, por diferentes ácidos e solos.

Esse comportamento de soluções tampão deve ser considerado na adaptação e calibração de métodos tampões para os solos de uma região. FREITAS et alii (1968) adaptaram o método SMP para os solos do Estado de São Paulo, propondo a relação de 5:5:20 entre solo-água-tampão, a qual utiliza o dobro da quantidade de tampão em relação ao método SMP original, que utiliza a relação 5:5:10. Essa modificação provocou a diminuição da sensibilidade do método devido ao aumento da capacidade tampão da solução SMP em relação ao solo. Por outro lado, os estudos feitos por RAIJ et alii (1979) mostraram que a relação que melhor sensibilidade apresentava para os solos do mesmo estado era a relação 10:20:10, ou seja, com a metade de tampão utilizado em relação a quantidade de terra usada no método SMP original.

4.4 RELAÇÃO ENTRE A ACIDEZ POTENCIAL DO SOLO E O pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO SMP

Uma relação entre os valores de H + Al extraídos pelo método do acetato de cálcio (CATANI & GALLO, 1955) com o pH de equilíbrio da solução tampão SMP com o solo, na relação 10:20:10 entre solo-água e tampão foi apresentada recentemente no trabalho de RAIJ et alii (1979). Os autores admitem a possibilidade de se determinar os teores de H + Al do solo através da leitura do pH da solução tampão SMP, após o equilíbrio com a acidez potencial do solo. Para tanto utiliza-se a equação de regressão $y = 28,8 - 4,18x$ ($r = -0,975$), na qual y é

igual aos valores de H + Al em meq/100cm^3 de terra e x é o pH SMP. Essa equação permite a determinação de valores de H + Al de até 8 meq/100cm^3 de terra, uma vez que, os autores não utilizaram solos de elevada CTC nesse estudo.

No presente trabalho, selecionou-se uma população de solos com maior amplitude de variação nos valores de capacidade de troca catiônica e obteve-se uma nova equação de regressão, a qual, está apresentada na Figura 4. Os teores de H + Al utilizados no cálculo dessa equação foram determinados pelo método da extração com acetato de cálcio normal a pH 7,0 (CATANI & GALLO, 1955), enquanto que o pH_{SMP} foi determinado após o pH em água na relação 10:25:5. Esta técnica apresenta grande sensibilidade até o ponto de inflexão da curva de calibração que ocorre por volta de 12 meq de (H + Al)/100cm^3 de terra, e perde um pouco da sensibilidade na fase exponencial da curva, embora permitindo ainda a determinação de H + Al até valores de 30 meq/100cm^3 de terra com precisão suficiente. Pode-se apontar algumas vantagens desse método em relação ao método titulométrico da extração com acetato de cálcio normal a pH 7,0: a) é um método bastante simples e muito mais rápido do que o titulométrico, portanto, é mais adaptável às condições de laboratórios de rotina que realizam um grande número de análises diariamente; b) a extração com acetato de cálcio requer o preparo diário dessa solução a qual é muito influenciada pela qualidade da droga utilizada; c) com os testes de reprodutibilidade realizados com quatro repetições obteve-se

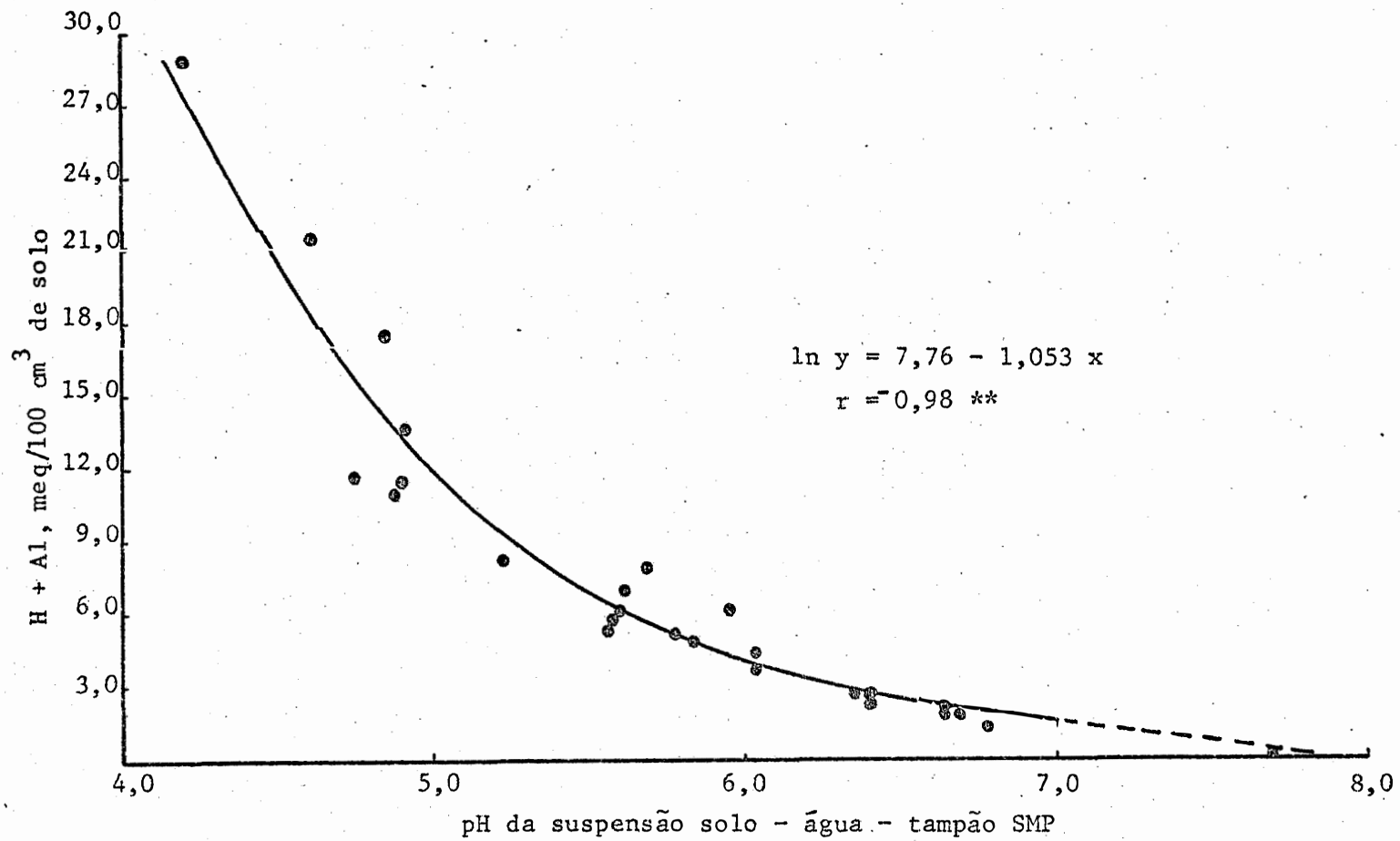

Figura 4. Correlação entre os valores de H + Al determinado pelo método da extração com acetato de cálcio e pH da suspensão solo - água - solução tampão SMP.

um coeficiente de variação médio para o processo titulométrico de 8,3%, enquanto que pelo método proposto obteve-se um coeficiente de variação médio de 5,6, portanto, é mais reprodutível do que o processo titulométrico.

4.5 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE H + AL DO SOLO ATRAVÉS DE LEITURA POTENCIOMÉTRICA DO pH_{SMP}

Trata-se de uma determinação bastante simples, cujo procedimento consiste em medir $10cm^3$ de terra e adicionar 25ml de água ou solução de $CaCl_2$ 0,01M e obter-se desse modo, os valores de pH correspondentes em água ou em $CaCl_2$. Adiciona-se 5ml de solução tampão SMP com concentração dobrada em relação a proposta originalmente por SHOEMAKER et alii (1961). A suspensão é agitada durante 15 minutos e após o período de repouso de 60 minutos necessários para o estabelecimento do equilíbrio faz-se a leitura potenciométrica e obtem-se o pH_{SMP}. Com esse valor de pH, resolve-se a equação de regressão da Figura 4 e os teores de H + Al são obtidos por cálculo e já expressos em $meq/100cm^3$ de terra.

Ao teor de H + Al soma-se o valor da soma de bases (Ca + Mg + K) obtendo-se a estimativa da CTC do solo pelo método indireto, que poderá ser utilizada no cálculo na saturação de bases aplicando-se a fórmula V% = S . 100/T (HISSINK, 1924).

Os dados da Tabela 4 permitem a comparação entre as determinações de H + Al, CTC e saturação de bases do solo

Tabela 4. Comparação entre os valores de H + Al, capacidade de troca de catíons e saturação de bases, obtidos pelo método da extração com acetato de cálcio e o método proposto neste trabalho.

Amostras	H + Al		C.T.C.		V%	
Nº	$Ca(OAc)_2$	Método proposto	$Ca(OAc)_2$	Método proposto	$Ca(OAc)_2$	Método proposto
	meq/100cm^3 de solo				%	
40501	2,83	2,70	5,91	5,78	52,1	53,3
502	2,04	2,12	3,09	3,17	34,0	33,1
503	8,09	5,92	16,31	14,14	50,4	58,1
504	2,26	2,12	15,76	15,62	85,6	86,4
505	7,17	6,30	9,54	8,67	24,8	27,3
40506	5,03	5,01	6,27	6,25	19,8	19,8
507	11,12	13,70	11,63	14,21	4,4	3,6
508	6,21	4,44	18,46	16,69	66,4	73,4
509	5,50	6,68	5,95	7,13	7,6	6,3
510	13,61	13,12	14,29	13,80	4,7	4,9
40511	8,39	9,46	9,83	10,90	14,6	13,2
512	11,80	15,68	12,27	16,15	3,8	2,9
513	28,86	27,64	29,46	28,24	2,0	2,1
514	2,43	2,67	6,78	7,02	64,1	62,0
515	1,45	1,86	5,02	5,43	71,1	65,7
40516	2,87	2,73	5,88	5,74	51,2	52,4
517	1,95	2,03	6,34	6,42	69,2	68,4
518	3,83	4,07	4,70	4,94	18,5	17,6
519	6,34	6,42	8,92	9,00	28,9	28,7
520	4,51	4,05	8,69	8,23	48,1	50,8
40521	5,32	5,30	8,94	8,92	40,5	40,6
522	2,86	2,89	5,23	5,26	45,3	45,0
523	5,91	6,59	6,69	7,37	11,6	10,6
524	11,59	13,50	12,34	14,25	6,1	5,3
525	17,49	14,11	24,22	20,84	27,8	32,3
526	21,50	18,23	25,69	21,42	12,9	14,9
CV médio %	8,30	5,60	-	-	-	-

obtidos pelo método do acetato de cálcio e pelo método proposto. Pode-se notar que os desvios observados entre os resultados obtidos pelo método proposto em relação ao método do acetato de cálcio são pequenos e podem ser despresíveis com a aplicação que se pretende dar aos resultados que é a recomendação de calagem com base na correlação entre o pH e saturação de bases.

4.6 RELAÇÕES ENTRE O pH E CÁTIONS TROCÁVEIS NO SOLO

4.6.1 ESTABELECIDAS COM BASE NA CTC A pH 7,0

Na Figura 5 estão representadas as correlações com as respectivas equações de regressão obtidas entre o pH em água e saturação de bases. Elas foram calculadas com base na CTC determinada indiretamente somando-se as bases trocáveis aos teores de H + Al determinados pelo método da extração com acetato de cálcio (Figura 5a) e pelo método proposto (Figura 5b). As equações de regressão obtidas são idênticas, o que demonstra que os métodos de determinação de H + Al fornecem resultados semelhantes, para os solos estudados.

Nessas figuras estão representados também os intervalos de confiança para a estimativa do pH em função do grau de saturação de bases no solo. As correlações da Figura 6 diferem das da Figura 5 apenas nos valores de pH que foram determinados em $CaCl_2$. Observa-se que as correlações obtidas com o pH em $CaCl_2$ são mais estreitas do que as obtidas com

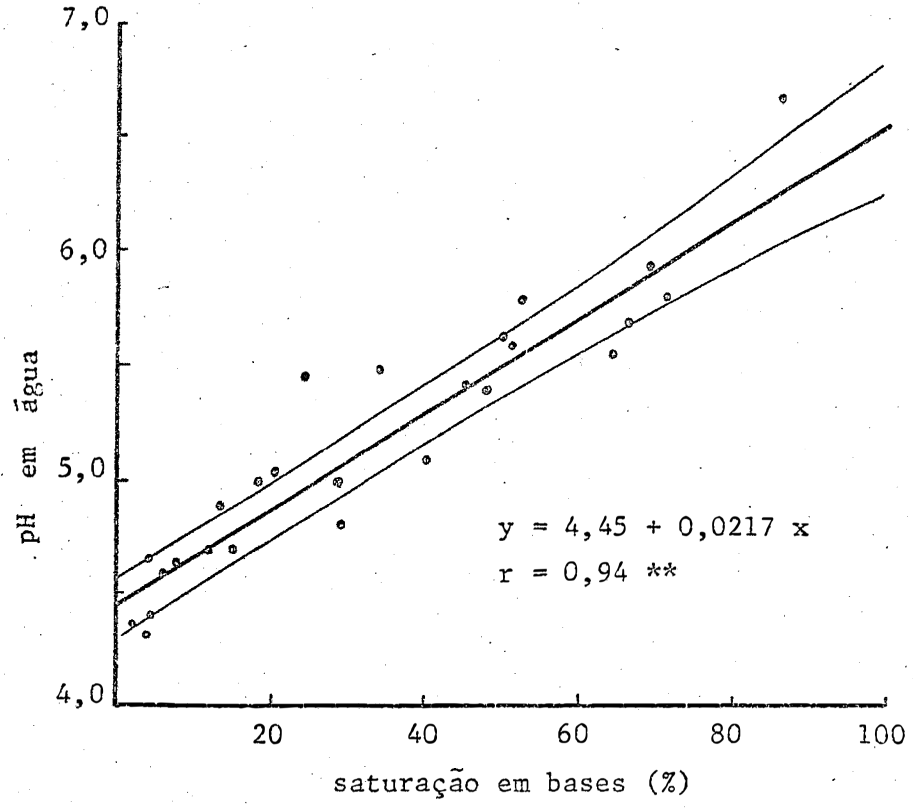

Figura 5a. Correlação entre pH em água e saturação de bases determinada pelo método da extração com acetato de cálcio.

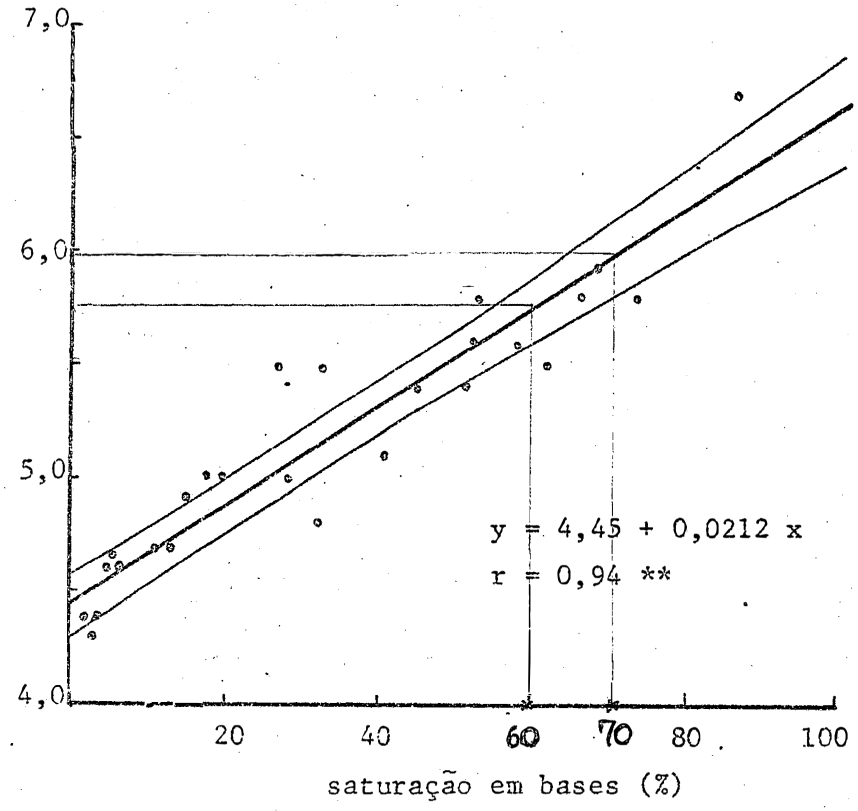

Figura 5b. Correlação entre pH em água e saturação de bases determinada pelo método proposto.

o pH em água, o que demonstra que a determinação do pH em $CaCl_2$ é mais precisa do que a determinação em água. Esses resultados concordam com os de CAMARGO & RAIJ (1975) e CASTRO et alii (1972) que mostraram que o pH em $CaCl_2$ possue correlação mais estreita com o grau de saturação de bases do solo do que o pH em água (Tabela 5).

Entre as razões para a maior precisão da determinação o pH em $CaCl_2$, algumas delas já discutidas anteriormente, porém, vale a pena ressaltar que a eliminação da influência da concentração de sais nas amostras de terra é provavelmente a principal responsável. Por conseguinte, a eliminação da influência de sais diminue as variações sazonais do pH (COLLINS et alii, 1970) que contribuem sensivelmente para a falta de confiabilidade aos valores de pH.

A correlação entre o pH e saturação de bases no solo, mostra que o pH é uma função da quantidade de bases trocáveis existentes no solo e, portanto, ela pode ser utilizada como parâmetro ou critério de recomendação de calagem. Apesar de que, COLEMAN & MEHLICH (1957) mostraram que solos com predomínio de argila montmorilonita no complexo de troca apresentaram correlação entre o pH e saturação de bases diferente em relação a solos com predomínio de caulinita ou com CTC dependente principalmente da fração orgânica. Tudo indica que, para as condições brasileiras ou, mais especificamente para as condições dos solos do Estado de São Paulo, onde já existe um maior número de equações de regressão já traçadas, essa corre-

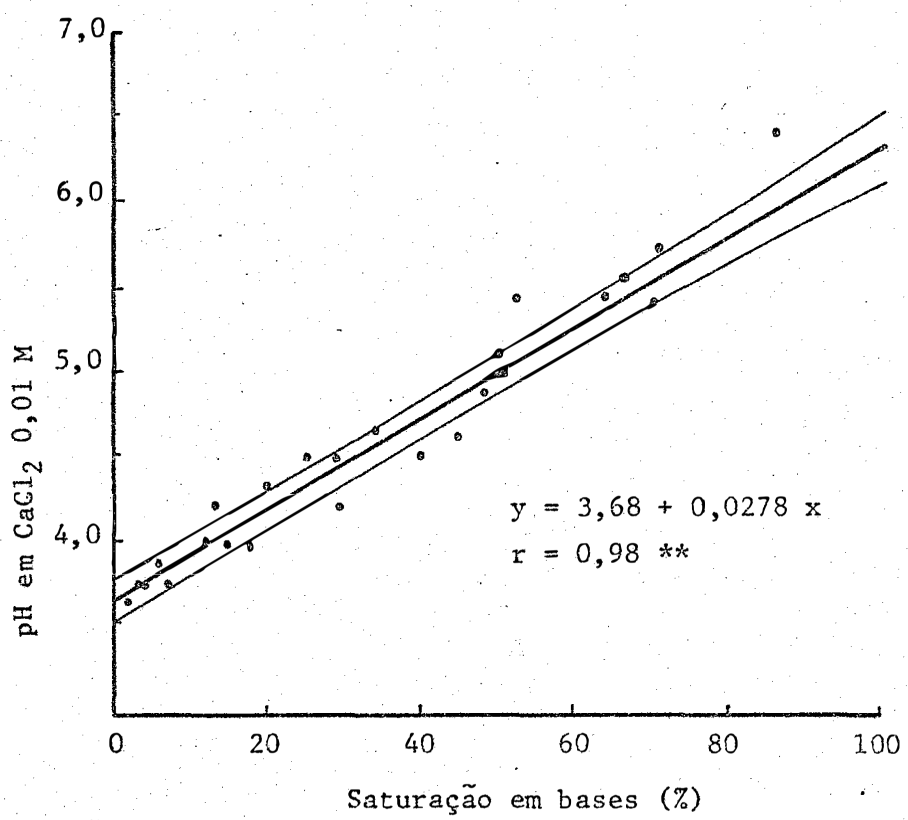

Figura 6a. Correlação entre pH em $CaCl_2$ 0,01 M e saturação de bases determinada pelo método da extração com acetato de cálcio.

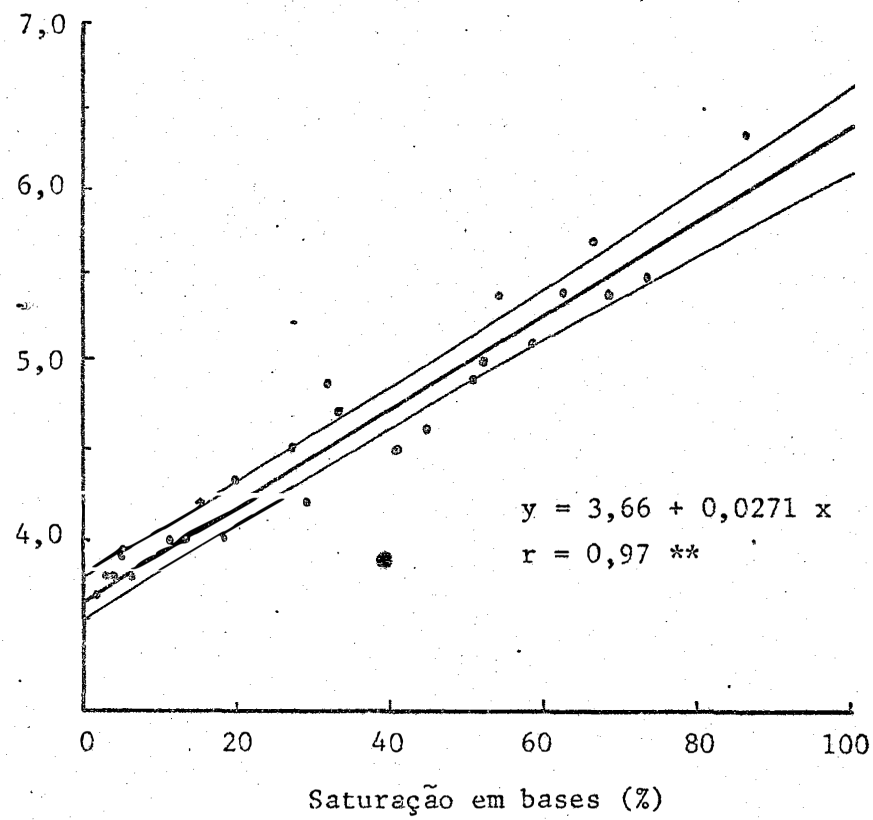

Figura 6b. Correlação entre pH em $CaCl_2$ 0,01 M e saturação de bases determinada pelo método proposto.

lação é muito consistente como pode ser visto na Tabela 5. Essa semelhança entre as equações de regressão vem reforçar a segurança de utilizar-se a correlação entre o pH e o grau de saturação de bases como critério de recomendação de calagem, já que com esse critério consegue-se atingir níveis de calagem com bastante rigor.

Na tentativa de se avaliar a representatividade das amostras utilizadas em relação aos solos do Estado de São Paulo, fez-se uma nova amostragem, totalmente casualizada em amostras de agricultores enviadas para análise na Seção de Fertilidade do Solo do Instituto Agronômico. A amostragem totalizou 130 amostras para as quais foi traçada outra equação de regressao entre o pH e saturação de bases, que está representada na Figura 7. Pode-se notar que a equação de regressão obtida é muito semelhante a da Figura 5, o que mostra que a população de solos anteriormente selecionada, de certo modo, representa bem os solos do Estado de São Paulo.

4.6.2 ESTABELECIDAS COM BASE NA CTC EFETIVA

COLEMAN et alii (1959) definiram a CTC efetiva do solo como sendo a capacidade máxima de retenção de cátions que o solo apresenta ao seu pH atual. Ela é normalmente determinada pelo somatório de cátions extraídos por uma solução de sal neutro não tamponado, sendo que, o mais empregado é o KCl 1N. Nos mesmos trabalhos, os autores reforçaram a importância dessa determinação, inferindo que ela representava a

Tabela 5. Equações de regressão e coeficientes de correlação entre o pH e saturação de bases do solo, obtidas por vários autores.

Equação de regressão	Coeficiente de correlação	Referência
pH em água		
$pH = \frac{1,4\ (V\% - 20)}{131 - V\%} + 4,8$	--	VAGELER (1932)
$pH = 4,29 + 0,031\ V\%$	0,95	CATANI & GALLO (1955)
$pH = 4,47 + 0,026\ V\%$	0,85	COMBEAU et alii (1961)
$pH = 4,49 + 0,025\ V\%$ (1)	0,92	RAIJ et alii (1968)
$pH = 4,36 + 0,026\ V\%$ (2)	0,91	RAIJ et alii (1968)
$pH = 4,51 + 0,024\ V\%$	0,80	CAMARGO & RAIJ (1975)
$pH = 4,45 + 0,021\ V\%$	0,94	Obtida no presente trabalho
pH em $CaCl_2$ 0,01M		
$pH = 3,87 + 0,020\ V\%$	0,86	CAMARGO & RAIJ (1975)
$pH = 3,54 + 0,027\ V\%$	0,85	CASTRO et alii (1972)
$pH = 3,66 + 0,027\ V\%$	0,97	Obtida no presente trabalho

(1) Obtida com amostras superficiais de solos em horizonte B latossólico.

(2) Obtida com amostras superficiais de solos com horizonte B textural.

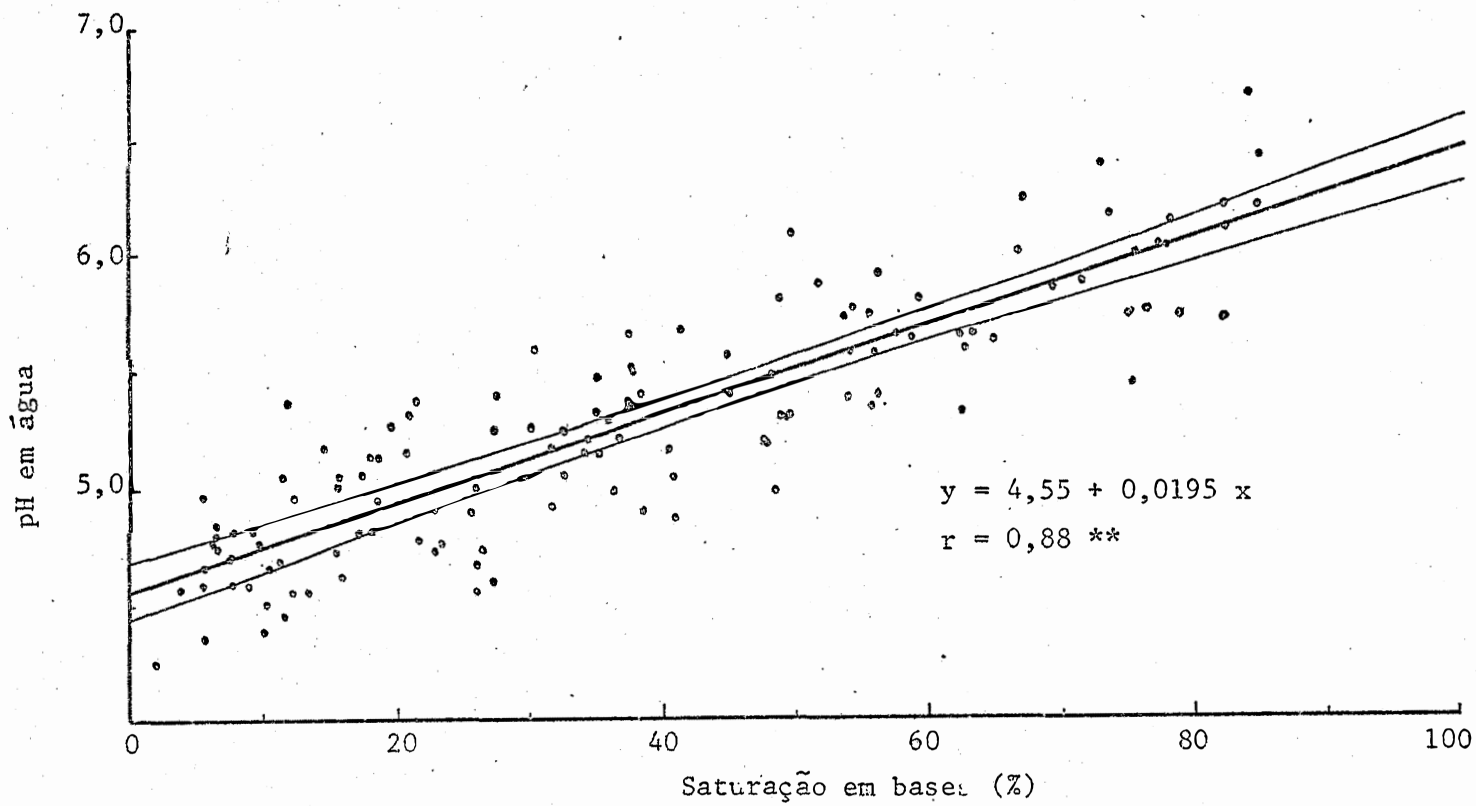

Figura 7. Correlação entre o pH em água e saturação em bases, determinada com 130 amostras de terra de agricultores do Estado de São Paulo.

quantidade de cargas negativas permanentes do complexo de troca. Essa afirmação foi retificada em um trabalho posterior (COLEMAN et alii, 1964), uma vez que, nos trabalhos anteriores os autores não observaram que a fração orgânica e os sesquióxidos de ferro e alumínio também contribuiam para a CTC efetiva do solo e no entanto, apresentam cargas negativas dependentes do pH.

No presente trabalho procurou-se estabelecer correlações entre os valores de pH e cátions trocáveis com base na CTC efetiva dos solos. Nas figuras 8a e 8b estão representadas as equações de regressão obtidas entre o pH em água e em $CaCl_2$ 0,01M com a saturação de alumínio, respectivamente. Observa-se que para o valor de pH em água de 5,4 e em $CaCl_2$ de 4,8 o alumínio é totalmente neutralizado, sendo que, esses valores confirmam exatamente os resultados de CAMARGO & RAIJ (1975) e está próximo ao valor 5,6 para o pH em água, obtido por CATANI & ALONSO (1969).

Com base nesses resultados, pode-se dizer, ainda, que o uso do alumínio trocável como critério de recomendação de calagem (KAMPRATH, 1970) não permite a recomendação de calagem em níveis superiores a esses valores de pH.

Por outro lado, as correlações entre os valores de pH e saturação de bases calculadas em função da CTC efetiva do solo ($V\% = S/S + Al^3$)) são diferentes das correlações obtidas com a saturação de bases calculadas com os valores de CTC medidos a pH 7,0, e elas também não permitem o cálculo da cala

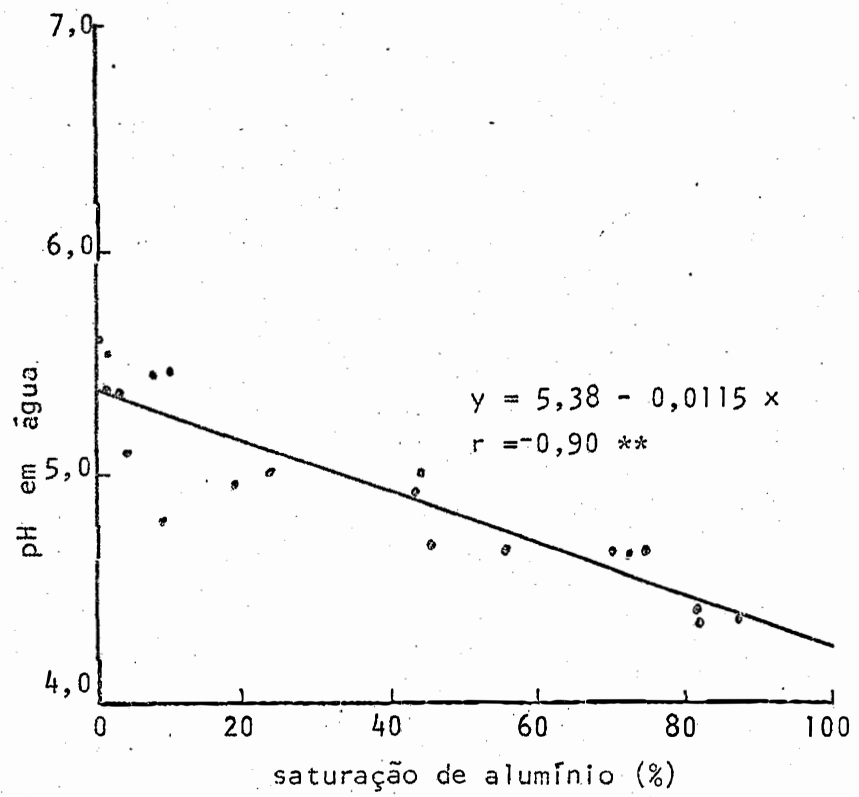

Figura 8a. Correlação entre pH em água e saturação de alumínio

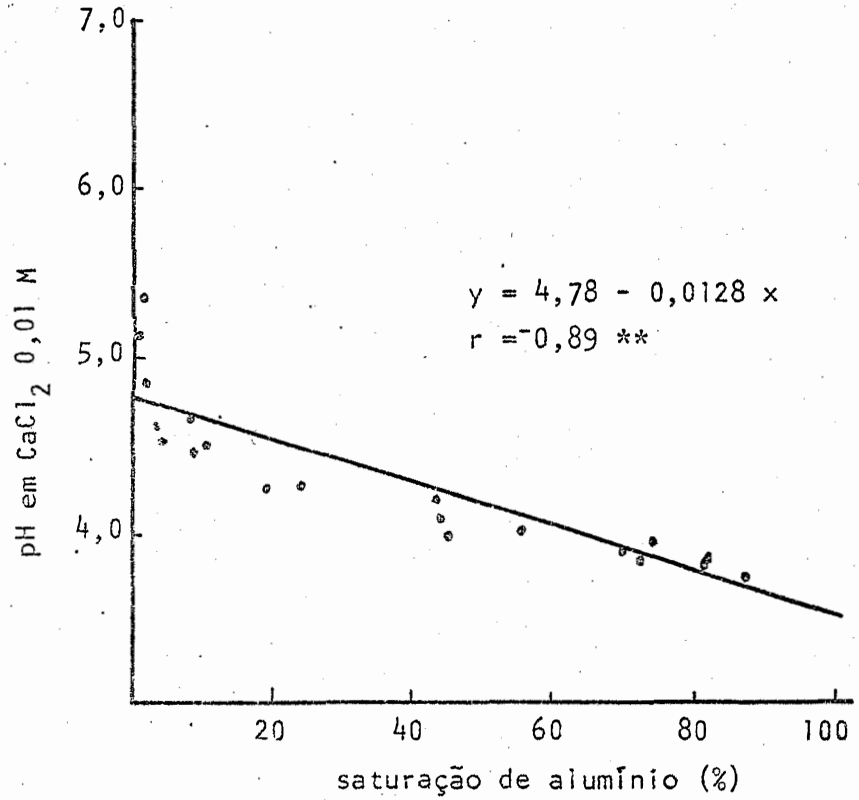

Figura 8b. Correlação entre pH em $CaCl_2$ 0,01 M e saturação de alumínio

gem para níveis superiores a pH 5,4, quando determinado em água, ou pH 4,8 para a determinação em solução de $CaCl_2$ 0,01M (figuras 9a e 9b).

Portanto, pode-se dizer que o critério do alumínio trocável é incompleto, uma vez que, acima dessas faixas de pH torna-se inaplicável, principalmente quando associado com o critério complementar que procura garantir os teores de cálcio mais magnésio a valores pré-determinados, perdendo desse modo, o controle do pH.

4.7 EVOLUÇÃO DAS FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DA CALAGEM COM BASE NA SATURAÇÃO DE BASES DO SOLO

Uma expressão para o cálculo da necessidade de calagem foi introduzida no Brasil por VAGELER (1932) que, baseado provavelmente nos estudos de HISSINK (1924), deduziu a seguinte fórmula para o cálculo da calagem para pH 7,0:

$$NC = (0,9T - S) \times a$$

onde:

NC = necessidade de calagem expressa em quilo equivalente de cálcio, nas formas de $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$

a = profundidade do solo em centímetros

T = capacidade de troca de cátions

S = soma de bases

O autor apresentava fórmulas também para pH 5,75 e pH 8,0. Além disso, ele apresentou uma correlação entre pH

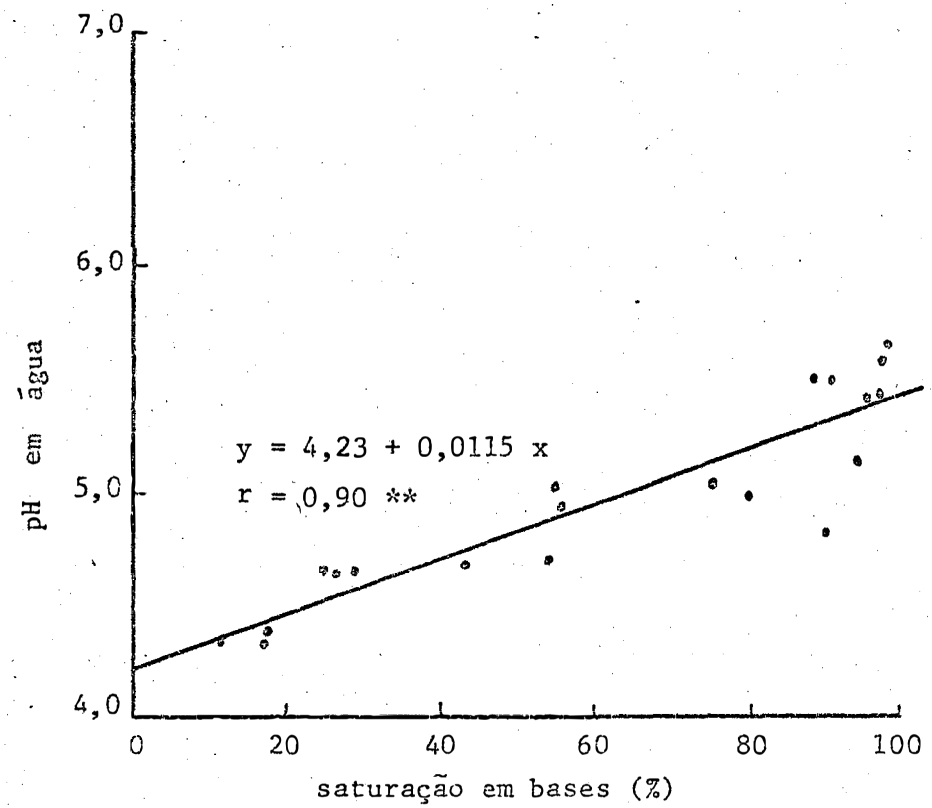

Figura 9a. Correlação entre pH em água e saturação de bases calculada em relação a CTC efetiva do solo

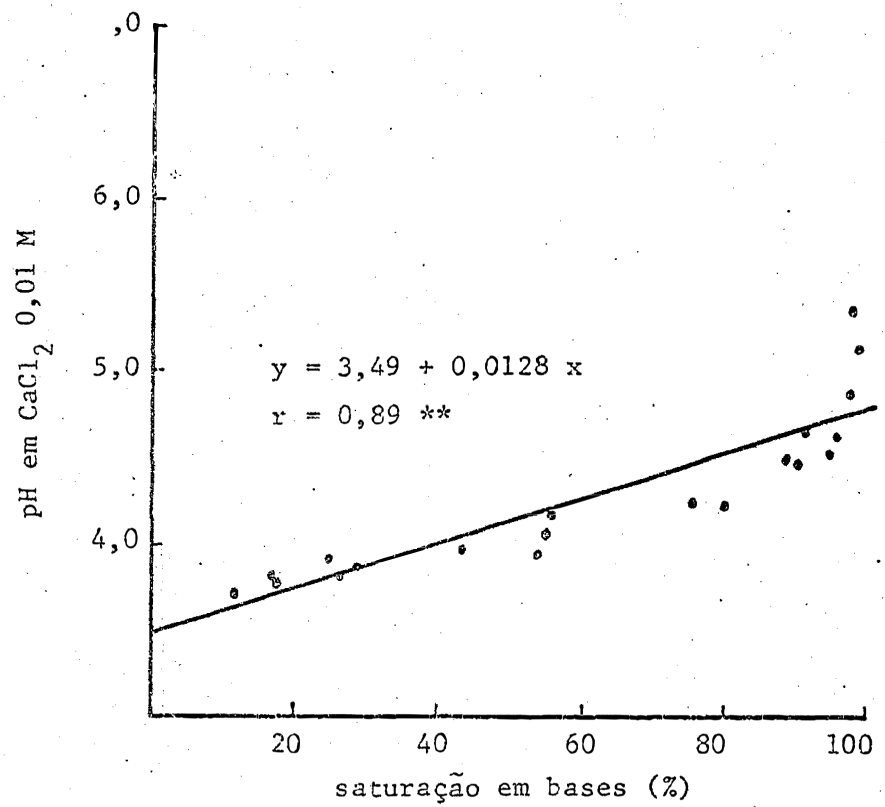

Figura 9b. Correlação pH em $CaCl_2$ 0,01 M e saturação de bases calculada em relação a CTC efetiva

e saturação de bases (Tabela 5), que apesar de ter sido obtida na Alemanha, fornece resultados semelhantes às traçadas com os solos do Estado de São Paulo.

Posteriormente, CATANI & GALLO (1955) deduziram outra fórmula para o cálculo da dose de calcário, porém, utilizando os teores de H + Al e saturação de bases:

$$NC = H \frac{(i_2 - i_1)}{(1 - i_1)}$$

onde:

NC = necessidade de calagem em t/ha de $CaCO_3$ por 20cm de profundidade

H = teores de H + Al em meq/100g de terra

i_2 = saturação de bases desejada (70%)

i_1 = saturação de bases atual do solo

MALAVOLTA (1976) deduziu uma fórmula simples para o cálculo da calagem, porém, fixando a saturação de bases em 85%. Sua fórmula utiliza apenas os teores de H + Al, determinados pela extração com acetato de cálcio, e a CTC do solo:

$$L = H + Al - 0,15T$$

onde:

L = necessidade de calagem t/ha x 20cm

T = capacidade de troca de cátions

0,15 = fator que fixa V = 85% (1,0 - 0,85 = 0,15)

No presente trabalho deduziu-se uma nova fórmula para o cálculo da calagem, relacionando-se a necessidade de ca

lagem com a CTC e saturação de bases no solo, incluindo-se também, o "fator de calagem" para a correção da qualidade do corretivo a ser empregado:

$$NC = \frac{T\ (V_2 - V_1)}{100} \times f$$

onde:

NC = necessidade de calagem expressa em meq de $CaCO_3$/ $100cm^3$ de terra, ou t/ha x 20cm de profundidade

T = capacidade de troca de cátions, expressa em meq/ $100cm^3$ de terra

V_1 = saturação de bases atual do solo, %

V_2 = saturação de bases que pretende-se alcançar no solo, %

f = fator de calagem (f = 100/PRNT)

Todas essas fórmulas devem conduzir para o mesmo resultado, mantendo-se evidentemente constantes o nível de calagem e a profundidade do solo que pretende-se corrigir. Contudo, ainda sobre a dedução dessas fórmulas, é interessante notar que a fórmula de MALAVOLTA (1976) apesar de basear-se no conceito de "insaturação" de bases, é semelhante a fórmula de VAGELER (1932), porém, essa última utiliza o conceito de saturação de bases.

4.8 NECESSIDADE DE CALAGEM DETERMINADA POR DIVERSOS MÉTODOS

Os dados da Tabela 6 permitem a comparação entre

a recomendação de calagem feita pelo método do acetato de cálcio (CATANI & GALLO, 1955) com o método proposto nesse trabalho. Observa-se que, com base na recomendação média das amostras estudadas, pode-se dizer que os dois métodos são idênticos, uma vez que, eles diferem entre si apenas na maneira de se determinar o H + Al, e além disso, a determinação de H + Al pelo método proposto é calibrada contra o método do acetato de cálcio. Com relação ainda ao método de CATANI & GALLO (1955), haverão alguns desvios em relação ao método proposto quando se estabelecer o nível de calagem através do pH ao invés da saturação de bases, pois existe pequena diferença entre a correlação entre o pH e saturação de bases estabelecidas por CATANI & GALLO (1955) com a estabelecida no presente trabalho.

Na Tabela 7 estão as doses de calcário recomendadas pelo método que está sendo atualmente utilizado pelo Instituto Agronômico. Esse método basea-se no critério do alumínio trocável juntamente com o critério complementar, que procura garantir os teores de Ca + Mg no solo aos valores de 2 ou 3 meq/100cm^3, quando o solo possue menos de 2% de matéria orgânica ou mais de 2%, respectivamente. Pode-se observar que as dosagens geralmente recomendadas são pequenas, devido principalmente aos baixos teores de alumínio trocável observados nos solos do Estado de São Paulo. Os valores de pH alcançados por esse método não ultrapassam o valor de 5,5, com exceção de solos arenosos com baixos teores de matéria orgânica. Esses valores, correspondem aproximadamente aos níveis obtidos com 40%

Tabela 6. Necessidade de calagem (1) calculada através da saturação de bases, obtida pelo método do acetato de cálcio e pelo método proposto, para três níveis de calagem.

Amostra	Saturação de bases*					
	40%		60%		80%	
	$Ca(OAc)_2$	Método proposto	$Ca(OAc)_2$	Método proposto	$Ca(OAc)_2$	Método proposto
	meq/100cm³ ou t/ha x 20cm					
40501	0,0	0,0	0,5	0,4	1,6	1,5
502	0,2	0,2	0,8	0,8	1,4	1,5
503	0,0	0,0	1,6	0,3	4,9	3,1
504	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
505	1,4	1,1	3,3	2,8	5,3	4,6
40506	1,3	1,3	2,5	2,5	3,8	3,8
507	4,1	5,2	6,5	8,0	8,8	10,8
508	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	1,1
509	1,9	2,4	3,1	3,8	4,3	5,2
510	5,0	4,8	7,9	7,6	10,8	10,3
40511	2,5	2,9	4,5	5,1	6,4	7,3
512	4,4	6,0	6,9	9,2	9,3	12,4
513	11,2	10,7	17,0	16,3	23,0	22,0
514	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,3
515	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,8
40516	0,0	0,0	0,5	0,4	1,7	1,6
517	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7
518	1,0	1,1	1,9	2,1	2,9	3,1
519	1,0	1,0	2,8	2,8	4,6	4,6
520	0,0	0,0	1,0	0,8	2,8	2,4
40521	0,0	0,0	1,7	1,7	3,5	2,5
522	0,0	0,0	0,8	0,8	1,8	1,8
523	1,9	2,2	3,2	3,6	4,6	5,1
524	4,2	4,9	6,6	7,8	9,1	10,6
525	2,9	1,6	7,8	5,8	12,6	10,0
526	6,7	5,4	11,6	9,7	16,6	14,0
Média	1,9	1,9	3,5	3,5	5,5	5,5

(1) $NC = T\ (V_2 - V_1)/100$ onde: V_2 = Saturação de bases pretendida
V_1 = Saturação de bases atual do solo

de saturação de bases pelo método proposto (Tabela 6).

Com os valores do pH_{SMP} das amostras estudadas, obteve-se a recomendação de calagem diretamente pelo método SMP, utilizando-se para isso, as tabelas de RAIJ et alii (1979) para o caso de São Paulo e a tabela do Estado do Rio Grande do Sul (BOHNEN et alii, 1971), sendo que os dados obtidos encontram-se na Tabela 7. As recomendações para as amostras de números 40513 e 40526 não foram incluídas no cálculo das médias porque são solos com capacidade tampão muito elevada e, portanto, os valores do pH_{SMP} correspondentes ultrapassam o limite inferior das tabelas utilizadas no cálculo das doses pelo método SMP. Contudo, pode dizer com base na recomendação média que o método proposto é comparável com o método SMP para o mesmo nível de calagem. Esses resultados, serviram para aferir a precisão do método desenvolvido, pois, a precisão do método SMP já foi anteriormente comprovada (KEENEY & COREY, 1963; McLEAN et alii, 1966, 1978; CATANI & ALONSO, 1969 e TRAN & LIEROP, 1981). Comparando-se as doses recomendadas pelo critério atual e pelo método proposto, observa-se que as recomendações desse último, para 40% de saturação de bases (Tabela 6) são praticamente idênticas às do critério atual. Já a recomendação para pH 6,0 que corresponde aproximadamente a 74% da saturação de bases, proporciona um aumento médio igual a três vezes ao critério atual.

Tabela 7. Comparação entre a recomendação de calagem feita pelo método proposto, com o critério atualmente empregado pelo Instituto Agronômico, e com o método SMP calibrado para os Estados de São Paulo e Rio Grande do Sul

Amostra Nº	IAC atual(1)	Necessidade de calagem para pH 6,0		
		Método proposto(2)	SMP	
			São Paulo(3)	R.G. do Sul(4)
	meq/100cm³ ou t/ha x 20cm			
40501	0,0	1,2	0,9	1,5
502	1,0	1,3	0,0	0,0
503	0,1	2,2	3,8	4,7
504	0,0	0,0	0,0	0,0
505	0,7	4,0	4,4	5,3
40506	1,9	3,4	3,2	4,2
507	3,4	10,0	10,5	10,6
508	0,0	0,1	2,2	3,2
509	1,8	4,8	4,4	5,3
510	3,0	9,5	10,5	10,6
40511	1,8	6,6	7,6	8,1
512	3,3	11,5	11,6	11,5
513	6,4	20,3(5)	--	--
514	0,1	0,8	0,9	1,5
515	0,0	0,4	0,0	0,0
40516	0,0	1,2	0,9	1,5
517	0,0	0,3	0,3	0,0
518	1,2	2,8	2,2	3,2
519	0,8	4,1	4,4	5,3
520	0,1	1,9	2,2	3,2
40521	0,3	3,0	3,2	4,2
522	0,1	1,5	0,9	1,5
523	1,5	4,7	4,4	5,3
524	2,7	9,9	10,5	10,6
525	1,0	8,7	10,5	10,6
526	3,7	12,6(5)	--	--
Média	1,3	3,9	4,1	4,7

(1) Al x 1,5 ou Ca+Mg = 2 ou 3 meq/100cm³, conforme o teor M.O.
(2) Corresponde à 74% de saturação de bases
(3) Obtida com o pHSMP, através da tabela de RAIJ et alii(1979).
(4) Obtida com o pHSMP, através da tabela do Rio Grande do Sul
(5) Essas amostras não foram incluídas no cálculo da média

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, conclue-se que:

1. A capacidade de troca de cátions dos solos do Estado de São Paulo depende principalmente da fração orgânica desses solos, enquanto que, a contribuição da fração mineral é modesta.

2. A acidez potencial (H + Al) desses solos é oriunda principalmente da dissociação de grupos funcionais da matéria orgânica, uma vez que, os teores de alumínio trocável são baixos, com um valor médio observado de 0,83 meq/100cm^3 de terra e sempre bem menores do que os teores de hidrogênio.

3. Em torno de pH 5,4 para a determinação em água ou pH 4,8 para a determinação em solução $CaCl_2$ 0,01M a saturação de alumínio nesses solos é igual a zero, ou o alumínio trocável é totalmente neutralizado. Por essa razão, o critério de recomendação de calagem baseado no teor de alumínio

trocável não permite o cálculo da calagem para níveis superiores a esses valores de pH, perdendo-se, portanto, o controle da reação do solo.

4. É possível a determinação de H + Al no solo através da leitura do pH de equilíbrio da solução tampão SMP com o solo. Esse método além de ser mais prático e rápido do que o da extração com solução normal de acetato de cálcio a pH 7,0, possue ainda melhor reprodutibilidade.

5. Tudo indica que a correlação entre o pH e saturação de bases do solo é bastante consistente para as condições dos solos brasileiros, e mais especificamente para as condições dos solos do Estado de São Paulo.

6. A correlação entre o pH e saturação de bases do solo torna-se mais estreita com o uso do pH em $CaCl_2$ 0,01M. Isso demonstra maior precisão na determinação do pH, em relação a determinação do pH em água.

7. O método de recomendação de calagem desenvolvido no presente trabalho, fornece resultados idênticos ao método da extração com acetato de cálcio proposto por CATANI & GALLO (1955), porém, é mais adaptado às condições de laboratórios de rotina que realizam grande número de análises diariamente.

8. O método atualmente empregado para a recomendação de calagem no Estado de São Paulo, que é baseado no critério do alumínio trocável e cálcio mais magnésio, recomenda

geralmente pouco calcário, atingindo somente o nível de 40% de saturação em bases do solo.

6. LITERATURA CITADA

ADAMS, F. e C.E. EVANS. 1962. A rapid method for measuring lime requirement. Soil Sc. Soc. Amer. Proc. Madison, 26: 355-357.

ARAUJO, J.E.G. 1949. O alumínio trocável, possível causa do crestamento do trigo. In: Anais da 2a. Reunião Brasileira de Ciência do Solo, Rio de Janeiro, p. 328-337.

BHUMBLA, D.R. e E.O. McLEAN. 1965. Aluminium in soils: VI. Changes in pH dependent acidity, cation exchange capacity and extractable aluminium with addition of lime to acid surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 29:370-374.

BOHNEN, H., A.E. LUDWICK e S.J. VOLKWEISS. 1971. Recomendações de adubo e calcário para os solos e culturas do Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, 38p. (Boletim nº 2).

BRADFIELD, R. 1923. The nature of the acidity of colloidal clay of acid soils. J. Amer. Chem. Soc. Easton, 45:2669-2678.

BRADFIELD, R. 1942. Calcium in the soil: I. Physico-chemical relations. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 6:8-15.

BRASIL. 1960. Ministério de Agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Comissão de Solos, 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo, Rio de Janeiro, 634p.

BROWN, I.C. 1943. A rapid method of determining exchangeable hidrogen and total exchangeable bases of soils. Soil Sci., Baltimore, 56:353-357.

CAMARGO, O.A. e B. VAN RAIJ. 1975. Relações entre o alumínio trocável, bases trocáveis e pH em solos. In: Anais do XV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Campinas, p.95-101.

CASTRO, A.F., W.O. BARRETO, e M.L.A. ANASTÁCIO. 1972. Correlação entre o pH e saturação de bases de alguns solos brasileiros. Pesq. Agropec. Bras., Serv. Agron. Rio de Janeiro, 7: 9-17.

CATANI, R.A. e J.R. GALLO. 1955. Avaliação da exigência de calcário dos solos do Estado de São Paulo mediante a correlação entre o pH e saturação de bases. Rev. da Agricultura, Piracicaba, 30:49-60.

CATANI, R.A. e O. ALONSO. 1969. Avaliação da exigência de calcário do solo. Anais da Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 26:141-156.

CATE, R. 1965. Sugestões para adubação com base na análise de solo. North Carolina State University. International Soil Testing Project, Raleigh 16p.

CHERNOV, V.A. 1947. The nature of soil acidity: Trad., Madison, Soil Science Society of America, 169p.

CHERNOV, V.A., N.F. BELIAEVA e V.C. MAXIMOVA. 1956. Rate of replacement of hidrogen by aluminum ion in clays. Soviet Soil Sci., Moscou, 110:849-851.

CHERNOV, V.A. 1959. On the genesis of the exchangeable aluminium in soils. Soviet Soil Sci., Moscou, 113:25-33.

COLEMAN, N.T., D.E. WILLIAMS, T.R. NIELSEN e H. JENNY. 1951. On the validity of interpretations of potenciometrically measured of soil pH. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 15:106-110.

COLEMAN, N.T. e M.E. HARWARD. 1953. The heats of neutralization of acid clays and cation exchange resins. J. Amer. Chem. Soc., Easton, 75:6045-6046.

COLEMAN, N.T. e A. MEHLICH. 1957. The chemistry of soil pH. In: USDA. The yearbook of Agriculture, Washington, p.72-79.

COLEMAN, N.T., E.J. KAMPRATH e S.B. WEED. 1958. Liming. Advance Agron., 10:475-522.

COLEMAN, N.T., S.B. WEED e R.J. McCRACKEN. 1959. Cation-exchange capcity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 23: 146-149.

COLEMAN, N.T. e D. CRAIG. 1961. The spontaneous alteration of hydrogen clay. Soil Sci., Baltimore, 91:14-18.

COLEMAN, N.T., G.W. THOMAS, F.H. Leroux e G. BREDELL. 1964. Salt exchangeable and titrateable acidity in bentonite-sesquioxide mixture. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 28:35-37.

COLLINS, J.B., E.P. WHITESIDE e C.E. CRESS. 1970. Seasonal variability of pH and lime requirement in several Southern Michigan soils when measured in different ways. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 34:56-61.

COMBEAU, A., C. OLLAT e P. QUANTIN. 1961. Observações sobre certas características dos solos ferralíticos. Fertilité, Paris, 13:27-40.

DAIKUHARA, G. 1914. About acid minerals. Imp. Agr. Exp. Stat, Japan, p.1-40 (Bull. nº 2).

DAVIES, B.E. 1971. A statistical comparison of pH values of some English soils after measurement in both water and 0,01M calcium chloride. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 35: 551-552.

EPAMIG. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. 1978. Tabelas de recomendação de adubação e calagem. 3a. aproximação, Belo Horizonte, 80p.

FASSBENDER, H.W. 1975. Química de Suelos. Turrialba, Costa Rica, Editora de la Cruz. 390p. (Ser. Libros y Materiales Educativos).

FREITAS, L.M.M., F.P. PRATT e L. VETTORI. 1968. Testes sápidos para estimar a necessidade de calcário em alguns solos do Estado de São Paulo. Pesq. Agropec. Bras., Serv. Agron., Rio de Janeiro, 3:159-164.

HARWARD, M.E. e N.T. COLEMAN. 1954. Some properties of H and Al clays and exchange resins. Soil Sci., Baltimore, 79: 181-188.

HISSINK, D.J. 1924. Base exchange in soils. Faraday Soc., General discussion, Londres, 551-560.

HSU, P.H. e C.I. RICH. 1960. Aluminum fixation in a synthetic cation exchanger. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 24: 21-25.

JACKSON, M.L. 1960. Structural of hydronium in layer silicates during soil genesis. In: VII Intern. Congress of Soil Science, Madison, p. 445-455, V. 2.

JACKSON, M.L. 1963. Aluminum bonding in soils: A unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 27:1-10.

JONES, C.H. 1913. Method of determining the lime requirement of soils. Amer. Fert., Philadelphia, 39:28-29.

KAMPRATH, E.J. 1970. Exchange aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 34:252-254.

KEENEY, D.R. e R.B. COREY. 1963. Factors affecting the lime requirement of Wisconsin soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 27:277-280.

LOW, P.F. 1955. The role of aluminum in the titrations of bentonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 19:135-139.

MALAVOLTA, E. 1976. Manual de química agrícola: Nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo, Ed. Agronômica Ceres, 528p.

McLEAN, E.O., H.E. SHOEMAKER e W.R. HOURIGAN. 1960. Some effects of aluminum on lime requirement test of soils. In: VII International Congress of Soil Science. Madison, Wisconsin, p.112-151, V.2.

McLEAN, E.O., D.C. REICOSKY e C. LAKSHANAN. 1965. Aluminum in soils. VII. Interrelationships of organic matter, liming and extractable aluminum with "permanent charge" (KCl) and pH-dependent cation-exchange capacity of surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 29:374-378.

McLEAN, E.O., S.W. DUMFORD e F. CORONEL. 1966. A comparison of several methods of determining lime requirements of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 30:26-30.

McLEAN, E.O., D.J. ECKERT, G.Y. REDDY e J.F. TRAIERWEILER. 1978. An improved SMP lime requirement method incorporating double-buffer and quick-test features. Soil Sci. Soc. Am.J. Madison, 42:311-316.

MEHLICH, A. 1942. Base unsaturation and pH in relation to soil differences. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 6: 150-156.

MEHLICH, A. 1943. The significance of percentage base saturation and pH in relation to soil differences. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 7:167-174.

MERKLE, F.G. 1934. Base exchange studies on the Pennsylvania Jordan field plots. Soil Sci. Baltimore, 38:37-64.

PAIVA NETTO, J.E., R.A. CATANI, M.S. QUEIROZ e A. KÜPPER. 1947. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. In: Anais da la. Reunião Brasileira de Ciência do Solo, Rio de Janeiro, p.79-108.

PARKER, F.W. 1929. The determination of exchangeable hidrogen in soils. J. Amer. Soc. Agron. Madison, 21:1030-1039.

PAVER, H. e C.E. MARSHALL. 1934. The role of aluminium in the reactions of the clays. J. Soc. Chem. Ind. Londres, 53:750 - 760.

PEECH, M. e W.F. McDEVIT. 1951. Discussion of the paper on the validity of interpretations of potenciometrically measured soil pH, by COLEMAN et alii. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 15:112-114.

PEECH, M. 1965. Hydrogen-ion activity. In: BLACK, C.A. ed. Methods of soil analysis. Madison, Am. Soc. Agron., p.914-926.

PIONKE, H.B. e R.B. COREY, 1967. Relation between acidic aluminum and soil pH, clay and organic matter. Soil Sci.Soc. Amer. Proc. Madison, 31:749-752.

PRATT, P.F. e F.L BAIR. 1961. A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. Soil Sci. Baltimore, 91:357-359.

QUAGGIO, J.A. e B.VAN RAIJ. 1979. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. R.bras. Ci do Solo. Campinas, 3:184-187.

RAGLAND, J.L. e N.T. COLEMAN. 1960. The hydrolysis of aluminum salts in clay and soil systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 24:457-460.

RAIJ, B.VAN e M.T.D. SACCHETTO. 1968. Correlações entre o pH e o grau de saturação de bases nos solos com horizonte B textural e horizonte B latossólico. Bragantia, Campinas 27: 193-200.

RAIJ, B.VAN. 1969. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Bragantia. Campinas 28: 85-112.

RAIJ, B.VAN, M.A.T. ZULLO. 1977. Métodos de análise de solo. Instituto Agronômico. Campinas, 16p. (Circular, 63).

RAIJ, B.VAN, H. CANTARELLA e M.A.T. ZULLO. 1979. O método tampão SMP para a determinação da necessidade de calagem de solos do Estado de São Paulo. Bragantia. Campinas, 38:57-69.

RICH, C.I. e S.S. OBENSHAIN. 1955. Chemical and clay mineral properties of a Red-yellow Podzolic soil derived from mica schist. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 19:334-339.

RICH, C.I. 1960. Aluminum in interlayers of vermiculite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 24:26-32.

SCHOFIELD, R.K. 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. J. Soil Sci. Londres, 1:1-8.

SCHOFIELD, R.K. e A.W. TAYLOR. 1954. The hydrolysis of aluminum salt solutions. J. Chem. Soc. Londres, 18:4445-4448.

SCHOFIELD, R.K. e A.W. TAYLOR. 1955. The measurement of soil pH. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 19:164-167.

SCHWERTMANN, V. e M.L. JACKSON. 1964. Influence of hydroxy-aluminum ions on pH titrations curvas of hydronium-aluminum clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 28:179-182.

SHOEMAKER, H.E., E.O. McLEAN e P.F. PRATT. 1961. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 25:274-277.

SNEDECOR, G.W. e W.G. COCHRAN. 1976. Statistical methods. 6 ed. Ames, Iowa State University Press. 593p.

TRAN, T.S. e W.VAN LIEROP. 1981. Evaluation and improvement of buffer-pH lime requirement methods. Soil Sci. Baltimore 131:178-188.

VAGELER, P. 1932. Dir kationen-und wasserhaushalt des mineralboden. Berlin, Julius Springer, 336p.

VAGELER, P. 1956. Princípios do cálculo do fornecimento dos solos de nutrientes e da adubação racional. Instituto Agronômico. Campinas, p.18. mim.

VEITCH, F.P. 1902. The estimation of soil acidity and lime requirement of soils. J. Amer. Chem. Soc., Easton, 24:1120-1128.

VEITCH, F.P. 1904. Comparison of methods for estimation of soil acidity. J. Amer. Chem. Soc. Easton, 26:637-642.

VERDADE, F.C. 1956. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. Bragantia. Campinas, 15: 35-42.

VETTORI, L. 1948. Determinação da necessidade de cal dos solos. Instituto de Química Agrícola. Rio de Janeiro, 19p. (Boletim, 7).

VETTORI, L. 1969. Métodos de análise do solo. Ministério da Agricultura. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Rio de Janeiro, 24p. (Boletim, 7).

WHEELER, H.J., B.L. HARTWELL e SARGENT, C.L. 1900. Chemical methods for ascertaining the lime requirement of soils. Rhode Island. Rhode Island Agric. Exp. Stat. 65-87p. (Bull. 62).

WOODRUFF, C.M. 1948. Testing soils for lime requirement by means of a buffered solution and the glass electrode. Soil Sci. Baltimore, 66:53-63.

YUAN, T.L. 1974. A double buffer method for the determination of lime requirement of acid soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc Madison, 38:437-440.

YUAN, T.L. 1976. Anomaly and modification of pH acidity relationship in the double buffer method for lime requirement determination. Soil Sci. Soc. Am. J. Madison, 40:800-803.