

**VALENTIM DA SILVA**

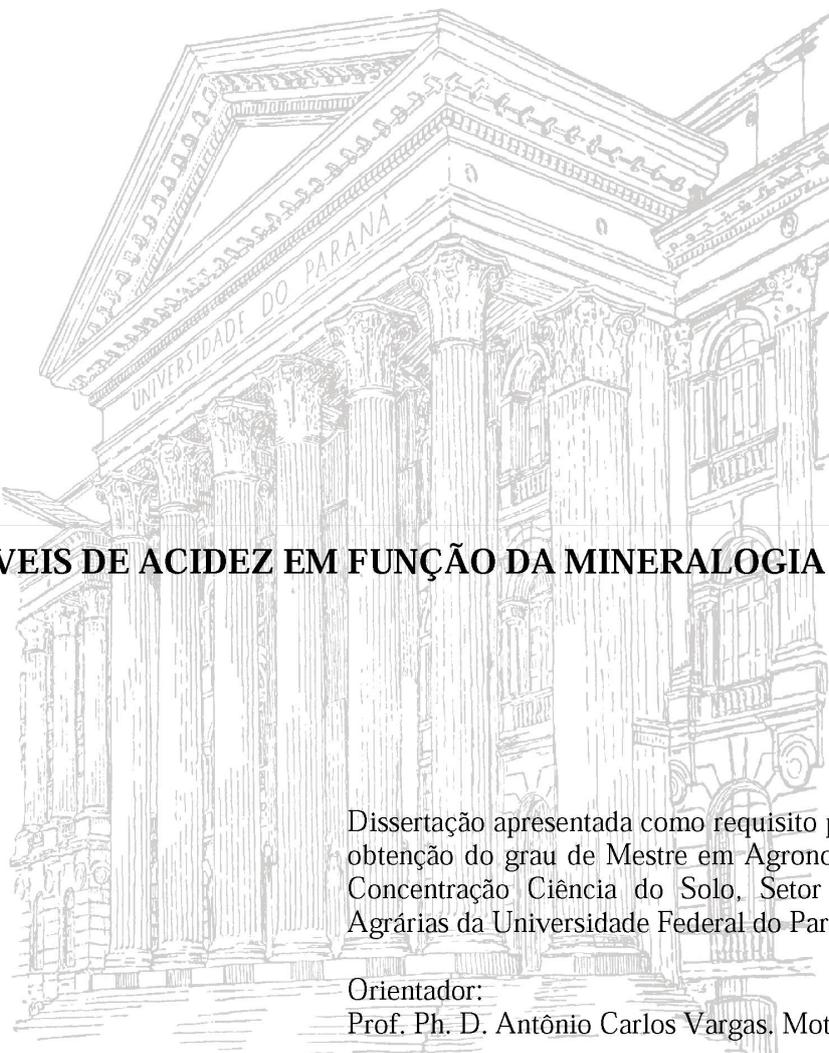
**VARIAVEIS DE ACIDEZ EM FUNÇÃO DA MINERALOGIA DO SOLO**



**CURITIBA**

**2006**

**VALENTIM DA SILVA**



**VARIÁVEIS DE ACIDEZ EM FUNÇÃO DA MINERALOGIA DO SOLO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Agronomia Área de Concentração Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:  
Prof. Ph. D. Antônio Carlos Vargas. Motta

Co-orientadores  
Prof. Dr. Vander de Freitas Melo  
Prof. Dr. Valmiqui Costa Lima

CURITIBA  
2006



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO (MESTRADO)  
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-350-5648  
Página: [www.pgcsolo.agrarias.ufpr.br/](http://www.pgcsolo.agrarias.ufpr.br/)  
E-mail: [pgcsolo@ufpr.br](mailto:pgcsolo@ufpr.br)

## P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pelo candidato **VALENTIM DA SILVA**, sob o título: "**Variáveis da acidez em função da mineralogia do solo**", requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e argüido o candidato, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 28 de agosto de 2006.

Prof. Dr. Antonio Carlos Vargas Motta, Presidente.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tangriani Simioni Assmann, I.<sup>o</sup> Examinadora.

Prof. Dr. Valmiqui Costa Lima, II.<sup>o</sup> Examinador.



## DEDICATÓRIA

*Ao meu filho Caetano.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que dentro dos seus limites, compreendem, ensinam, e contribuem com todo o apoio, carinho e amor;

Aos meus irmãos: Verônica da Silva Pietta, Cristóvão da Silva e Dolores da Silva Padilha, e todos os seus familiares, pelo apoio, pelo carinho, pela compreensão, principalmente pela amizade, as quais dedicam a mim em todos os momentos da minha vida. Amo vocês de todo meu coração;

Ao Professor PhD. Antônio Carlos Vargas Motta pela orientação, dedicação, respeito, compreensão, tolerância, paciência, confiança, e pelas valiosas contribuições e principalmente pela valiosa amizade ao qual serão lembradas e reconhecidas na minha vida profissional e pessoal, muito abrigado;

Ao meu co-orientador Professor Dr. Vander de Freitas Melo pela orientação, imensa colaboração, dedicação, valiosos ensinamentos, confiança, paciência e pelo grande amigo que se tornou;

Ao grande Amigo Darwinista, o Professor Dr. Valmiqui Costa Lima, ao qual ensinamentos e amizade superam quaisquer palavras, as quais não ousaria nem tentá-las usar para justificar ou expressar tal sentimento;

Ao curso de Pós-graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e contribuição à formação científica e pessoal, em especial ao Secretário Gerson e coordenador do curso de Pós Graduação o Prof. Dr. Bruno Reissmann;

Aos professores do Departamento de Solos da Universidade Federal do Paraná pelos valiosos ensinamentos, em especial aos professores Doutores Beatriz Monte Serrat e Antônio Sávio Mangrich;

Aos funcionários e laboratoristas, em especial a Maria do laboratório de mineralogia e Roberto do laboratório de química do solo, do Departamento de Solos da Universidade Federal do Paraná pela colaboração;

A todos os meus amigos, próximos ou distantes, pela amizade que sempre dedicaram a mim nos momentos em que precisei, e que de alguma forma colaboram comigo e com meus ideais, acreditando e ajudando a transformar meus sonhos em realidade.

## EPIGRÁFE

*“Tudo vale a pena se a alma não é pequena”*

Fernando Pessoa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>16</b>
2.1 ORIGEM DA ACIDEZ NOS SOLOS .....	16
2.2 ACIDEZ.....	17
2.2.1 Acidez Ativa.....	19
2.2.2 Acidez Potencial.....	21
2.2.2.1 Acidez Trocável.....	21
2.2.2.2 Acidez Não Trocável.....	23
2.3 QUÍMICA DOS MINERAIS DE SOLOS ÁCIDOS .....	24
2.3.1 Química dos Sólidos Iônicos dos Minerais .....	26
2.3.1.1 Micas .....	28
2.3.1.2 Vermiculita .....	28
2.3.1.3 Esmectita .....	29
2.3.1.4 Caulinita.....	30
2.3.1.5 Óxidos de ferro e alumínio .....	31
2.4 VARIÁVEIS ENTRE OS SÓLIDOS E A SOLUÇÃO DO SOLO .....	32
2.5 MECANISMOS DE NEUTRALIZAÇÃO DOS SOLOS ÁCIDOS.....	34
2.5.1 Uso de Corretivos .....	35
2.6 GRAU DE SATURAÇÃO DE BASES (V%) E pH.....	36
2.7 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA - CTC .....	40
2.7.1 Íons Trocáveis .....	41
2.7.2 Cargas Permanentes e Cargas Dependentes de pH .....	42
2.7.3 Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	42
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
3.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM .....	44
3.1.1 Localização e Amostragem .....	44
3.1.2 Conceito Resumido das Classes de Solo Estudadas.....	47
3.1.2.1 Latossolo Bruno ácrico húmico.....	47

3.1.2.2	Latossolo Bruno distrófico húmico .....	47
3.1.2.3	Latossolo Vermelho distrófico húmico .....	47
3.1.2.4	Cambissolo Háptico alumínico típico .....	47
3.1.2.5	Cambissolo Húmico distrófico típico .....	47
3.1.2	Localização e Amostragem .....	48
3.1.3	Caracterização Granulométrica .....	48
3.2	PREPARO DAS AMOSTRAS DE SOLO E TRATAMENTOS .....	48
3.2.1	Capacidade de Campo .....	49
3.3	CORRETIVO .....	49
3.3.1	Análise do Óxido de Cálcio (CaO) .....	49
3.4	NECESSIDADE DE CALAGEM COM ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO) .....	50
3.5	ANÁLISES QUÍMICAS .....	51
3.5.1	Caracterização Química .....	51
3.5.2	Análises de pH .....	51
3.5.3	Análises do Alumínio Trocável ( $Al^{+3}$ ) .....	52
3.5.4	Análise do Hidrogênio mais Alumínio ( $H^+ + Al^{+3}$ ) .....	52
3.5.5	Análise de Cálcio, Magnésio, Potássio e Sódio .....	52
3.6	ANÁLISES MINERALÓGICAS .....	53
3.6.1	Preparação das Amostras .....	53
3.6.2	Identificação Mineralógica por Difractometria de Raios-X (DRX) .....	53
3.6.3	Extração dos Óxidos de Fe e Al de Baixa Cristalinidade .....	54
3.6.4	Extração dos Óxidos de Fe e Al Cristalinos .....	55
3.6.5	Análise Termodiferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica Diferencial (ATGD) .....	55
3.6.6	Quantificação de Hematita (Hm) e Goetita (Gt) .....	56
3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA .....	58
4.2	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA .....	48
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA .....	60
4.4	TEOR DE CÁTIONS ENCONTRADOS NOS TRATAMENTOS .....	61

4.5	RELAÇÃO DO pH E ACIDEZ POTENCIAL .....	62
4.6	RELAÇÃO ENTRE pH E GRAU DE SATURAÇÃO DE BASES (V%) .....	63
4.7	RELAÇÃO ENTRE pH E DEMAIS VARIÁVEIS .....	68
5	CONCLUSÃO.....	71
6	BIBLIOGRAFIA .....	72
	ANEXO 01.....	79
	ANEXO 02.....	82
	ANEXO 03.....	88
	ANEXO 04.....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Relação do grau de saturação de bases e pH dos diferentes minerais ....	39
Figura 02. Mapa com a localização das áreas amostradas no Estado do Paraná .....	45
Figura 03. Representação das pedosequências amostradas.....	46
Figura 04. Resposta de Na, K, Mg e Ca em função dos tratamentos .....	61
Figura 05. Relação dos teores de $(H + Al^{+3})$ e pH para as amostras estudadas .....	62
Figura 06. Relação entre pH da solução de equilíbrio e grau de saturação de bases (V%) .....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Representação dos tipos de acidez e seus componentes .....	18
Tabela 02. Classificação do pH do solo em água e CaCl <sub>2</sub> 0,01M.....	19
Tabela 03. Saturação por bases (V%).....	37
Tabela 04. Cobertura vegetal dos solos estudados .....	46
Tabela 05. Composição granulométrica das amostras estudadas.....	58
Tabela 06. Composição mineralógica da fração argila <sup>(1)</sup> .....	49
Tabela 07. Valores das variáveis químicas da amostra de horizonte B e C de cinco solos do estado do Paraná sob condição de campo.....	60
Tabela 08. Coeficiente de determinação entre pH 1:1 H <sub>2</sub> O e as demais variáveis para amostras do horizonte B de cinco solos Paranaense .....	69

## LISTA DE ANEXOS

Anexo 01. Valores das Variáveis Químicas Submetidas à Doses Crescentes de Corretivo.....	71
Anexo 02. Difratoograma de Raio-X (Drx) dos Solos Estudados .....	84
Anexo 03. Análise Termodiferencial (ATD) e Análise Termodiferencial Gravimétrica (ATDG) .....	90
Anexo 04. Análise de Regressão das Variáveis em Relação ao pH em Água 1:1 ...	94

## RESUMO

Este estudo objetivou verificar a relação entre pH e grau de saturação por bases, bem como a capacidade de adsorver e dissociar íons  $H^+$  e  $Al^{+3}$ . Os solos amostrados, e com composição mineralógica diferenciada, foram Latossolo Bruno, Latossolo Vermelho, Cambissolo Háptico e Cambissolo Húmico. As amostras, coletadas em profundidade para minimizar a influência da matéria orgânica, foram incubadas por 60 dias, após terem recebido doses crescentes de óxido de cálcio para atingir níveis pré-estabelecidos de saturação por bases (25, 45, 60, 70, 125 e 150%). O  $Al^{+3}$  foi extraído com solução de KCl 1N, ( $H^+$  +  $Al^{+3}$ ) com acetato de Ca  $(CH_3COO)_2Ca$  1M, ajustado a pH 7 e determinado por titulometria de neutralização com NaOH 0,025N.  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^+$  e  $Na^+$  foram extraídos com solução acetato de amônio  $(CH_3COONH_4)$  e analisados por espectrometria de absorção atômica. O pH foi determinado potenciométricamente em água e solução de  $CaCl_2$ , nas relações 1:1 e 1:2,5. O valor de V% obtido através do seu de corretivo ficaram muito abaixo do estabelecida e constatou-se a ocorrência de (H + Al) em solos com pH maior que 7. Relação não linear entre saturação de bases e pH foi observada para os solos estudados, e de forma específica para cada classe de solo. Solos ocorrência de argila 2:1 e Al trocável apresentam maior tamponamento em baixo pH comparativamente com caulinita e óxidos. Logo, para um mesmo pH maiores V % são observados para solos com argila 2:1 comparado com óxidos. A metodologia utilizada detectou ( $H^+$  +  $Al^{+3}$ ) acima de pH 7, o que teoricamente não era esperado.

**Palavras-chave:** mineralogia, grau de saturação de bases, pH.

## ABSTRACT

### ACIDITY PARAMETERS AS A FUNCTION OF SOIL MINERALOGY

This investigation aimed at relating base saturation with the pH for deep samples collected from soil with varying mineralogical characteristics. It also verifies the dissociation and association sensitivities of retained ions such as  $H^+$  e  $Al^{+3}$ . Soils sampled were Latossolo Bruno, Latossolo Vermelho, Cambissolo Háplico and Cambissolo Húmico. Samples were incubated for 60 days after having received increasing amounts of calcium oxide to reach pre-determined base-saturation levels (from original to 25%, 45%, 60%, 70% 100% 125% and 150% base saturation). The exchangeable  $Al^{+3}$  was extracted with a 1N KCl solution, and  $(H^+ + Al^{+3})$  was extracted with 1M calcium acetate buffered to pH 7. The Ca, Mg, Na e K cations were extracted with 1 M ammonium acetate solution and determined by atomic absorption. The V% obtained after CaO application was below the calculated value, suggesting an under estimation of soil buffer capacity from soil analysis. Unexpected, it was observed  $(H^+ + Al^{+3})$  in soil with pH above 7,0. The relationship between base saturation and pH ( $CaCl_2$  0,01M; 1:2,5 soil/solution ratio) was no linear and specific for each soil. Soils which had 2:1 clay minerals and large amount exchangeable Al showed higher buffer capacity at low pH compared to soil with 1:1 and oxide. So, for a same soil pH higher value of V% was obtained for 2:1 clay soil than oxide soil. There is a strong influence of clay mineralogy in the relation of pH and V%.

Key-words: clay mineralogy, base saturation, soil reaction.

## 1 INTRODUÇÃO

Considerando que a acidez do solo é controlada em larga escala pelos íons trocáveis e reações de adsorção, qualquer classificação única ou restrita é um tanto arbitrária, visto que os principais componentes dos sistemas ácidos são influenciados pelas propriedades do mesmo (COLEMAN e THOMAS, 1967).

Dependendo do grau de intemperismo podem ser formados minerais secundários do tipo 2:1, 1:1 e óxidos. Alta intensidade de intemperismo leva a remoção de mais sílica e bases do perfil do solo, resultando em uma constituição mineralógica da fração argila com predominância de minerais silicatados 1:1 (caulinita) e óxidos de ferro e de alumínio (RAIJ, 1986), com grande importância nas reações físico-químicas do solo.

Esta assembléia mineralógica fica evidenciada pela presença de cargas elétricas nos minerais silicatados, facilitando a interação com a fase sólida e a fase líquida. Os minerais silicatados 2:1 têm alta atividade iônica, promovendo adsorção de íons pelas cargas negativas específicas geradas de substituições isomórficas na estrutura dos minerais (DIXON e WEED, 1989). Embora os minerais 1:1 sejam desconsiderados em termos de cargas permanentes, devido a suas poucas substituições isomórficas, a adsorção iônica ocorre em grupos  $O^{2-}$  e  $OH^-$  na superfície externa e nas bordas destes colóides extremamente significativas para o comportamento dos solos (DIXON e WEED, 1989). Os óxidos presentes nos solos também adsorvem através de grupos  $O^{2-}$  e  $OH^-$  na superfície externas e nas bordas (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

Os constituintes da fração argila ( $< 0,002mm$ ), com propriedades de adsorver ou reter na superfície cátions básicos como cálcio ( $Ca^{+2}$ ), magnésio ( $Mg^{+2}$ ), potássio ( $K^+$ ) e sódio ( $Na^+$ ), além de cátions ácidos como: hidrogênio ( $H^+$ ) e alumínio ( $Al^{+3}$ ), define a capacidade de troca catiônica (CTC). A soma de  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^+$  e  $Na^+$  denomina-se soma de bases (SB), na qual sua relação CTC para pH 7 pelo fator percentual, é designada por grau de saturação de bases - V% (CATANI e GALLO, 1955).

Tem sido constatado que solos com elevado V% apresentam também pH elevado, e vice e versa, ou seja, há uma evidente relação, em geral de caráter linear, entre pH e V% (CATANI e GALLO, 1955; CASTRO et al., 1972; RAIJ, 1983). Contudo, MEHLICH (1942) constatou que a relação pH verso V% pode ser fortemente influenciada pela composição mineralógica e teor de matéria orgânica. Ainda, a relação V% verso pH não tem sido verificada tão claramente em horizontes B de solos com elevado grau de intemperismo (CASTRO et al., 1972; BENNEMA e VETTORI, 1960).

Desenvolveu-se esta investigação com o objetivo de:

- a) Relacionar o grau de saturação por bases com o pH de amostras coletadas em profundidade de solos de constituição mineralógica diferenciada;
- b) Relacionar diversos parâmetros de acidez entre si e com outros parâmetros do solo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ORIGEM DA ACIDEZ NOS SOLOS

Os solos são ácidos devido a pobreza de cátions básicos como cálcio, magnésio, potássio e sódio no material de origem, ou a processos pedogenéticos que favoreceram a perda dos mesmos (CATANI e GALLO, 1955; RAIJ, 1991). O desenvolvimento da acidez é um processo que ocorre à medida que os cátions básicos adsorvidos no complexo coloidal vão sendo deslocados para a solução do solo por íons  $H^+$  e, de alguma forma, removidos do meio. Desta maneira, quanto menos a capacidade de troca de cátions for ocupada por cátions básicos mais ácido será o solo.

Um solo é considerado ácido quando seu pH está inferior a 7,0 (SPOSITO, 1989). Segundo o mesmo autor, em condições naturais, e em regiões de clima úmido, há uma tendência constante para a acidificação do solo, por dois mecanismos principais:

a) Suprimento contínuo de íons  $H^+$ , originados principalmente da dissociação do ácido carbônico, formado pela dissolução do  $CO_2$  do ar e do solo, conforme reação abaixo:



b) Entrada de ácido carbônico pelas águas das chuvas.

Esta reação só é evidenciada em solos com pHs elevados, tornando-se menos importante à medida que os solos vão se acidificando e, provavelmente, torna-se inexpressiva em pH abaixo de 5,2. Por outro lado, há um empobrecimento progressivo de cátions básicos, uma vez que, aqueles que forem deslocados para a solução do solo, podem ser perdidos nas águas que percolam através do perfil. Logo, se não houver restituição das bases eliminadas, haverá acumulação progressiva de  $H^+$  (HELYAR, 2003).

Embora a acidez dos solos seja originada principalmente pelo ácido carbônico, WUTKE (1972) ressalta que ainda pode resultar de: a) *reações de troca*

*por contato entre o hidrogênio permutável das raízes das plantas e as bases de troca do solo; b) oxidação microbiológica do N e S; c) radicais ácidos de certos adubos (principalmente os adubos nitrogenados amoniacais, como o cloreto de amônio e o sulfato de amônio); d) dissociação de grupos -COOH e -OH da matéria orgânica; e) dissociação de  $H^+$  expostos em radicais  $O^{2-}$  e OH em arestas de fratura de minerais de argila.*

Convém notar que a acidificação pelos fertilizantes nitrogenados está relacionada com a proporção do N aplicado, que é perdido por lixiviação após a nitrificação (oxidação do N a partir do  $NH_4^+$  até o  $NO_3^-$ ) (QUAGGIO, 1986). O  $H^+$  pode ser gerado em um dos passos da nitrificação, ou ainda, quando pela aplicação de sais, produzindo na presença de água, algum ácido inorgânico solúvel (THOMAS e HARGROVE, 1984), como os formados pela adição de adubos amoniacais ( $NH_4NO_3$  e  $(NH_4)_2SO_3$ ).

Compostos orgânicos podem sofrer mineralização e posteriormente podem sofrer nitrificação de N da matéria orgânica, que resulta na produção de ácido nítrico no ciclo do N, produção de ácidos orgânicos nas plantas e em microorganismos que é a principal fonte de  $H^+$  no ciclo do C orgânico. Nesses processos ocorrem também reações alcalinas de modo que o balanço final, pela matéria orgânica, só pode ocorrer se houver perda ou acúmulo de produtos originados das reações, sendo que em ciclos fechados são neutras com relação a adição de  $H^+$  (HELYAR, 2003), contradizendo o que foi exposto anteriormente por WUTKE (1972).

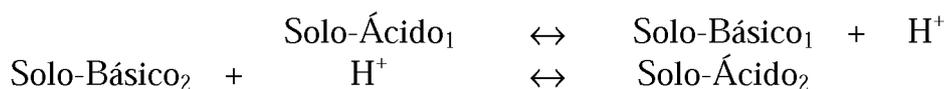
## 2.2 ACIDEZ

Do ponto de vista químico LEE (1985), define que os ácidos são substâncias que, em solução, liberam prótons ( $H^+$ ) e bases são substâncias capazes de receber prótons. A dissociação de um ácido em solução pode ser representada por:



O ácido HA dissocia-se no cátion  $H^+$  e no ânion  $A^-$  (simbólico). Os chamados ácidos fortes dissociam-se completamente em valores muito baixos de pH. Já, os ácidos fracos, que têm muito mais pertinência com problemas de acidez de solos, dissociam-se muito pouco em valores maiores de pH.

Quando tratamos as naturezas químicas referentes a acidez de solo, o termo que melhor se aplica a definição é a proposta por BRONSTED e LOWRY, segundo o qual conceitua como sendo um ácido toda a espécie capaz de doar um próton  $H^+$  e base toda a espécie capaz de receber um próton  $H^+$  (McBRIDE, 1989). É adaptada a reação para os solos da seguinte maneira:



As reações se processam nas seguintes condições, tal que um solo-ácido está na presença de uma espécie capaz de receber um próton  $H^+$  ou um solo-básico está na presença de uma espécie capaz de doar um próton  $H^+$ .

A interação de muitos fenômenos, alguns dos quais dependem da própria variação do pH da solução, que envolve as partículas sólidas, a diversidade de cátions e ânions nas reações de troca, além de fatores, como a natureza do material coloidal, conferem maior complexidade aos processos que determinam a acidez.

Segundo QUAGGIO e RAIJ (2001) a acidez do solo é representada de duas maneiras diferentes, através da acidez ativa e da acidez potencial, na qual a última subdivide-se em acidez trocável e acidez não trocável, que resumidamente definimos no esquema abaixo (Tabela 01):

Tabela 01. Representação dos tipos de acidez e seus componentes

<b>Tipo de Acidez</b>	<b>Componentes</b>
Acidez ativa	$H^+$ da solução do solo
Acidez potencial	H de ligação covalente + $H^+$ trocável + $Al^{+3}$ trocável
Acidez trocável	$Al^{+3}$ trocável + $H^+$ trocável, quando houver
Acidez não trocável	H de ligação covalente

Fonte: Adaptado de MELO, 1985. p. 77.

Em resumo, para os colóides minerais do solo, a resistência à neutralização da acidez ativa (pH), resulta da mobilização da acidez potencial, o que diferencia-se pela natureza dos mesmos.

### 2.2.1 Acidez Ativa

A acidez ativa é determinada devida a atividade de íons hidrogênio ( $H^+$ ) que se encontram livres ou dissociados na solução (CATANI e GALLO, 1955), do sistema solo-água. Esse hidrogênio está em equilíbrio com a acidez da fase sólida. Como normalmente essa concentração é bastante baixa, é representada pelo logaritmo da sua recíproca, proposto por Sørensen, denominado, índice de pH; assim  $pH = \log 1/[H^+]$ , sendo concentrações neutras a  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} = pH 7,0$ , portanto, pH menor que 7,0 representa acidez e acima alcalinidade (SPOSITO, 1989).

O íon  $H^+$  tem um comportamento especial, assemelhando-se ao de cátions divalentes mais fracamente hidratados. A substituição de outros cátions pelo  $H^+$  oferece dificuldades crescentes, de acordo com o material coloidal, na seguinte ordem: caulinita, ilita e montmorilonita. Esse comportamento diferenciado evidencia uma afinidade particular do hidrogênio pelos vários pontos de troca (WUTKE, 1972).

A acidez dos solos brasileiros é classificada de vários modos, podendo ser generalizada conforme Tabela 02 (PAULETTI, 2004).

Tabela 02. Classificação do pH do solo em água e  $CaCl_2$  0,01M.

<b>Acidez</b>	<b>Água</b>	<b><math>CaCl_2</math> 0,01M</b>
Muito Alta	< 5,0	< 4,4
Alta	5,0 – 5,6	4,4 – 5,0
Média	5,7 – 6,1	5,1 – 5,5
Baixa	6,2 – 6,6	5,6 – 6,0
Muito Baixa	> 6,6	> 6,0

O chamado “pH internacional” é determinado na relação 1:1 de solo/água. Em alguns estados do sul do Brasil, como os Estados do Rio Grande do Sul e Santa

Catarina, utiliza-se desta mesma relação 1:1 de solo/água (MANUAL DE ADUBAÇÃO E DE CALAGEM, 2004). Ainda são utilizadas algumas soluções salinas, como no Estado do Paraná e no Estado de São Paulo que usam solução de baixa concentração, que é a de  $\text{CaCl}_2$  0,01M na relação de 1:2,5, de acordo com IAPAR (1992) e BOLETIM TÉCNICO 100 (2004), e ainda utilizam outras relações e soluções para determinação do pH.

Segundo QUAGGIO e RAIJ (2001), de um modo generalizado, existe uma diferença na determinação destas soluções em torno de 0,6 unidades, pois o emprego de solução salina como do  $\text{CaCl}_2$  0,01M gera menores valores de pH comparativamente com a água, podendo em alguns casos específicos ocorrer o inverso. Afirmam ainda que, o pH determinado na solução de  $\text{CaCl}_2$  é considerada uma das mais precisas por sofrer menor influência do efeito salino da solução do solo. É de se ressaltar, contudo, que existe uma série de fatores que influenciam na determinação do pH.

Segundo THOMAS e HARGROVE (1984), a determinação da acidez por procedimentos aquosos é de extrema relevância, já que experimentos mostram que há diferenças causadas pela relação solo/água, desde 1:1 até 1:10, pois a determinação em diferentes proporções pode ser um diferencial não em grande escala, mas significativo.

Está variação de pH em diferentes proporções de solo/água é diminuída na medida em que a proporção diminui, atribuindo-se esse fenômeno a hidrólise crescente dos cátions trocáveis, devido a diluição dos eletrólitos do solo e ao número reduzido de contatos entre o eletrodo do peagamêtro e as partículas do solo. Já, em soluções salinas acontece uma diminuição da dupla camada difusa e haverá troca de cátions permutáveis das partículas e, de um modo geral, o pH decresce com aumento da concentração salina (PRATT, 1966).

## 2.2.2 Acidez Potencial

Define-se acidez potencial aquela que envolve não apenas os íons  $Al^{+3}$ , mas também íons de  $H^+$  trocável, e aqueles ainda combinados nos colóides por ligações covalentes e que poderão se dissociar (RAIJ e QUAGGIO, 2001). Logo, essa acidez refere-se a soma da acidez trocável e da acidez não trocável.

A acidez está envolvida por aspectos de intensidade e quantidade, porque uma parte do  $H^+$  está em equilíbrio na solução e outra parte está adsorvida nos colóides, de modo que a concentração efetiva desse íon da solução é comumente expressa por pH, que é o fator intensidade da acidez, mostrado anteriormente. A quantidade de  $H^+$  que o solo pode liberar durante a neutralização da acidez é o fator quantidade, e a resistência a variação do pH original é denominada poder tampão e é o fator capacidade da acidez do solo (MELO, 1985).

Conseqüentemente, a acidez potencial é parte da CTC a pH 7,0, uma vez que, quanto mais elevada, maior será a quantidade de íons  $H^+$  e  $Al^{+3}$  que poderão vir para solução. Cabe ressaltar que a acidez potencial é constituída por hidrogênio e alumínio.

A determinação da acidez potencial é extraída com acetato de cálcio 1M ajustado a pH 7,0 (IAPAR, 1992), como descrito em QUAGGIO e RAIJ (2001) e conforme utilizado em FIGUEIREDO e ALMEIDA (1991).

### 2.2.2.1 Acidez Trocável

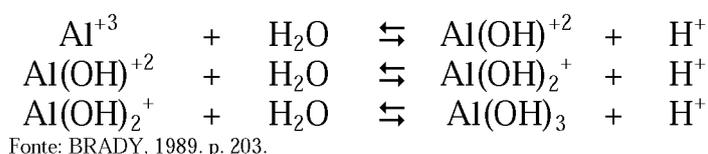
O  $Al^{+3}$  trocável é praticamente o único responsável pela acidez trocável, pois a quantidade de  $H^+$  trocável em solos parece ser relativamente bem pequena. Sendo que em grandes quantidades de  $Al^{+3}$ , faz com que as plantas tenham um crescimento inibido (CHAO e HARWARD, 1962; THOMAS e HARGROVE, 1984; HUE et al., 1986).

Segundo COLEMAN e THOMAS (1967); CHAO e HARWARD (1962), o comportamento da acidez trocável, íons  $H^+$  e  $Al^{+3}$  da fase sólida, como uma proporção da acidez potencial, varia com a natureza dos colóides do solo e o V%.

A acidez determinada pela extração com KCl 1N, com pH aproximadamente de 5,4, é praticamente a extração do  $Al^{+3}$  trocável, sendo considerado um extrator eficiente nesta determinação (PAVAN, 1985; FIGUEIREDO e ALMEIDA, 1992).

O íon trocável  $Al^{+3}$  aparece no solo de duas maneiras: por dissolução de hidróxidos de Al amorfo e cristalino em meio ácido (SPOSITO, 1989), e também por decomposição de minerais de argila silicatadas em meio ácido. Quando o alumínio surge na solução do solo pelos processos de acidificação, pode dar origem a formação dos íons  $Al^{+3}$ , monômeros e polímeros de  $Al^{+3}$  carregados positivamente, podendo ficar situados entre camadas das argilas esmectitas e vermiculitas, ou em complexos orgânicos (ALMEIDA e FIGUEIREDO, 1991).

O  $Al^{+3}$  quando está predominante nos solos, e por ser um íon de alta valência, faz deste, um bom competidor para a adsorção nos minerais (THOMAS e HARGROVE, 1984). Ao ser deslocado por outro cátion, o  $Al^{+3}$  passa para a solução do solo e se hidrolisa, dando formação a  $H^+$ , como no esquema simplificado abaixo:



Os íons  $H^+$  e  $Al^{+3}$  associados às cargas negativas constantes dos minerais de argila do tipo 2:1, em argilas 1:1, óxidos e polímeros, sendo os três últimos minerais de carga negativa variável, estão retidos na superfície por forças de atração eletrostáticas em  $O^{-2}$  e  $OH^-$  das bordas e superfícies dos minerais (MELO, 1985).

Entre os minerais, o valor da acidez trocável na acidez potencial é maior para a montmorilonita, intermediária para a vermiculita dioctaedral (algumas vermiculitas trioctaedrais aparecem ser bem menores), e menor para a caulinita, e muito reduzido nos óxidos (COLEMAN e THOMAS, 1967).

A fitotoxidez do alumínio é comumente considerada como o principal efeito pernicioso da acidez, sendo que o alumínio solúvel no solo é bastante variável mesmo abaixo de pH 5,0, uma vez que depende da natureza do solo e da concentração de eletrólitos, cujo aumento eleva a concentração de alumínio solúvel (WUTKE, 1972).

Em condições de elevado teor de Al e baixo pH, podem ocorrer também teores solúveis de outros metais, como manganês e ferro, também tóxicos para as plantas se absorvidos em quantidades excessivas (RAIJ, 1991).

#### 2.2.2.2 Acidez Não Trocável

Acidez do solo pode ser também obtida pela determinação do poder tampão do solo do pH em que o solo se encontra até pH neutro ou 8,2. Para isso tem sido empregado solução tamponada para os respectivos pHs. No Brasil, em geral tem sido estabelecido poder tampão para pH 7,0 dado que maioria dos solos do país são ácidos. A solução de acetato de cálcio 1N corrigida para pH 7,0 tem sido utilizada na maioria das condições.

É provável que, a manutenção do pH em 7 propicia a neutralização hidrólise do  $Al^+$  trocável,  $H^+$  trocável, e dissociação do H dos radicais ácido da aresta de argilas silicatadas, óxidos e matéria orgânica que são retidos com força superior ao que KCl deslocam, sendo por isso denominada de  $(H^+ + Al^{+3})$ . Assim, em muitos casos tem sido utilizado o artifício de obter  $H^+$  não trocável pela simples subtração do Al trocável dos valores obtidos do obtido  $(H^+ + Al^{+3})$ .

Contudo, outras formas de Al além da forma trocável (KCl 1N) vem sendo determinadas, sendo para isso utilizando soluções que contem cátions com maior força de adsorção ou que apresente mesma adsorção específica. A solução mais utilizada para este fim é a de  $CuCl_2$  0,5M a pH 2,8, que alia a alta capacidade de troca do  $Cu^{+2}$  com baixo pH. É considerado Al não trocável por  $CuCl_2$ , a diferença entre o extraído pelo método menos o extraído por KCl 1N (ALMEIDA e FIGUEIREDO, 1991).

Outra forma de extrair Al em quantidade superior do que o KCl 1 N, não trocável, é através do uso de ácidos orgânicos, que podem complexar Al em solução aumentando a liberação pelo diferentes formas do solo. A forma mais comumente utilizada é  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 4,8 (PAVAN et al., 1985), sendo a diferença da extração com KCl pelo  $\text{NH}_4\text{OAc}$  atribuída a formas de Al não trocável.

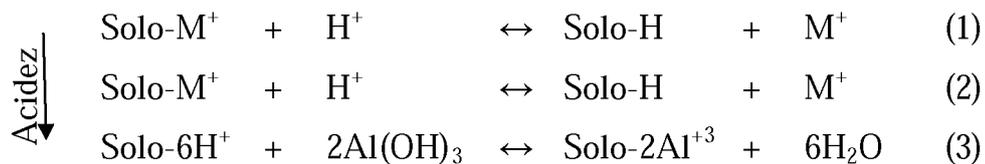
Os monômeros e polímeros de alumínio constituem o grupo ácido denominado acidez não trocável. O  $\text{H}^+$  associado as hidroxilas dos colóides tais como, minerais 2:1 e 1:1, óxidos de ferro e de alumínio, polímeros de alumínio e matéria orgânica, estão retidos por ligação covalente, caracterizando acidez não trocável. O hidrogênio dissocia-se até cerca de pH 10,0, porém sua determinação é feita a pH 7,0, no qual a CTC do solo é determinada convencionalmente (MELO, 1985).

### 2.3 QUÍMICA DOS MINERAIS DE SOLOS ÁCIDOS

Nas argilas silicatadas, em ambiente de elevada acidez,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{H}^+$  são os cátions de troca dominantes, sendo que, as cargas permanentes ou intrínsecas, são preponderantemente neutralizadas pelo primeiro. O  $\text{Al}^{+3}$  é o principal íon na resistência a elevação de pH quando se adiciona corretivo no solo, até pH 5,0. Estas reações acontecem em solução aquosa, em pH que varia de 4,0 a 5,0, podendo, em alguns casos, com elevados teores de alumínio trocável, que as reações se prolonguem por pHs mais elevados (CHAO e HARWARD, 1962). Ainda CHAO e HARWARD (1962), mostram que a argila bentonita, saturada com Al, apresenta uma resistência a mudança de pH em água a valores acima de 6.

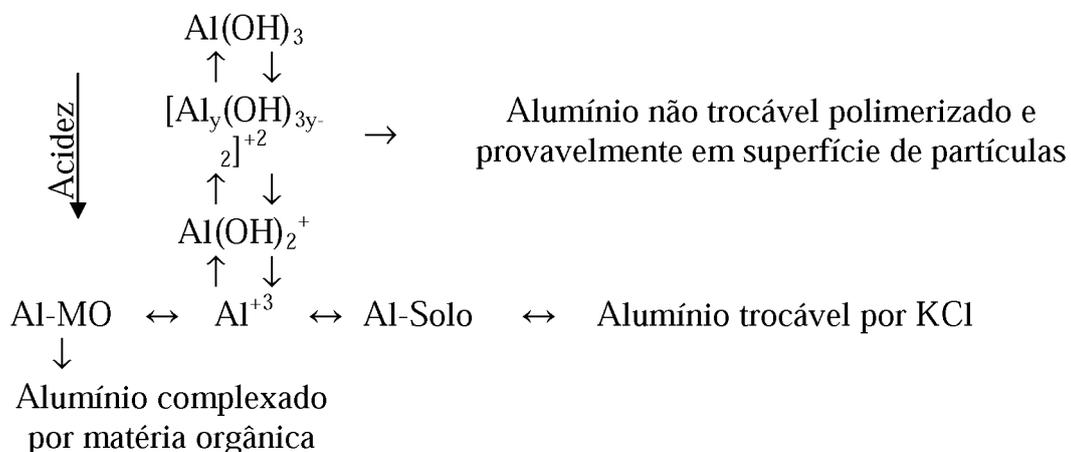
Quando a quantidade de corretivo aplicado for suficiente para superar a ação tamponante dos solos, devido principalmente ao  $\text{Al}^{+3}$ , o pH em água estará situado numa faixa superior a 5,5. Acima desse valor, a resistência à elevação de pH será devida à dissociação de  $\text{H}^+$  de grupos  $\text{OH}^-$  expostos nas argilas (WUTKE, 1972).

Em trabalho apresentado por PRATT (1966), uma argila montmorilonítica saturada por  $H^+$ , decorrido certo tempo, converte-se em argila montmorilonítica saturada de  $Al^{+3}$ , salientando, ainda, que nesse processo, a atividade do  $H^+$  se evidencia. A montmorilonita-H tem um comportamento de ácido mais forte do que a montmorilonita-Al (CHAO e HARWARD, 1962), ou seja, libera mais  $H^+$  na solução. Esse processo é representado de forma simplificada no esquema abaixo, no qual  $M^+$  representa cátions adsorvidos.



Fonte: WUTKE, 1972. p. 151

Na reação (1), o  $H^+$  forma ligação covalente nos pontos de carga pH-dependente, verificando-se uma redução da CTC. Quando o pH se aproxima de 5,0, tem dominância as reações (2) e (3). Na reação (2) verifica-se tendência de acúmulo de  $H^+$  ligado eletrostaticamente as cargas permanentes, enquanto que na reação (3), o alumínio tende a ocupar essas posições. O alumínio pode proceder de  $Al(OH)_3$  livre, de  $Al_2O_3$  ou do próprio reticulado do mineral da argila, que sofreu dissolução. As transformações do alumínio livre podem ser esquematizados do seguinte modo:



Fonte: WUTKE, 1972. p. 152

### 2.3.1 Química dos sólidos iônicos dos minerais

Os elementos químicos que formam os minerais do solo ocorrem tipicamente como espécies iônicas, cuja configuração eletrônica é única e permanece a mesma, desconsiderando quaisquer outros íons que podem ocorrer nas estruturas dos minerais. A localização das cargas e a quantidade são importantes para influenciar um comportamento ainda não bem esclarecido dos íons dos minerais.

A interação entre um íon e outro de carga oposta nas estruturas dos minerais, é suficientemente forte para formar ligação química do tipo iônica. Ligações iônicas diferem de ligação covalente, as quais envolvem distorção das configurações eletrônicas dos átomos ligantes que resulta num compartilhamento de elétrons. O compartilhamento de elétrons mistura as estruturas dos átomos, não sendo possível indicar para cada única configuração eletrônica que é igual a desconsiderar o ligante com o qual a ligação covalente se forma. Esta perda de identidade eletrônica nos átomos direciona para uma coerente fusão de suas estruturas atômicas e faz ligações covalentes mais fortes do que ligações iônicas (SPOSITO, 1989).

Ligações iônicas e covalentes são idealizações mais conceituais do que ligações realmente químicas, somente aproximadas. Em comum, as ligações químicas mostram o grau de caráter iônico e o grau de caráter covalente. O caráter referencial é o caráter iônico, o qual é determinado pela diferença de eletronegatividade, mostrado em tabelas com a referida porcentagem de caráter (BUENO, 1978). Assim, relacionando os elementos formadores de minerais, verifica-se que o caráter covalente tem menor relação nas estruturas da maioria dos minerais dos solos.

A estrutura completa e a relativa estabilidade de um mineral é determinada pela interação do comprimento do raio iônico cujo comportamento pode ser entendido em base de eletrostática clássica e nas Leis de Coulomb. Dados estes pontos, as duas mais importantes prioridades atômicas dos elementos metálicos nos minerais do solo é a valência iônica e o raio iônico. A valência é simplesmente a

diferença entre a carga de elétrons para a carga de prótons de uma espécie iônica. O raio iônico é uma idéia não muito clara, pois o raio de um íon ao passar para uma fase sólida sofre alteração, e não pode ser medido. O raio iônico de um metal é medido com base nas seguintes suposições: (1) O raio do íon oxigênio em todos os minerais é 1,4 Å; (2) A soma da razão de cátions e ânions é igual a medida da distância interatômica entre os dois íons; (3) O raio iônico depende do número de coordenação, bem como da valência, mas de outro modo é independente do tipo de estrutura mineral contendo o íon (número de coordenação é o número de ânions que rodeia um cátion em uma estrutura estável). Deste modo, o raio decresce com o aumento da valência, porém aumenta com a elevação do número de coordenação para uma valência constante (SPOSITO, 1989).

O solo é composto basicamente pelo ânion  $O^{-2}$  (cerca de 46% da massa e 94% do volume), e pelos cátions  $Si^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Mg^{+2}$ , que representam 27,7; 8,1; 5,0 e 2,1 da massa e 0,9; 0,5; 0,4 e 0,3 do volume, respectivamente. Assim, a soma desses 5 elementos representa aproximadamente 90% da massa do solo e mais de 96% do volume. Logo, de modo geral todos os cátions ligam-se com  $O^{-2}$ , com coordenação 4 ou 6, comum para estes elementos, formando folhas de tetraedros e octaedros, respectivamente. As duas unidades básicas são unidas formando os minerais filossilicatos, dando origem aos minerais cristalinos do tipos 2:1, 1:1 e mistos.

Os minerais 2:1 são chamados de lamelares, ou seja, aqueles compostos por uma folha de octaedros de Al intercalada por duas folhas de tetraedros de Si. Os principais exemplos desta classe de mineral são os minerais primários, como as micas biotita, muscovita e flogopita e os minerais secundários, como as vermiculitas e esmectitas (SHULZE, 1989). Dentro deste grupo de minerais secundários deve-se considerar a distinção entre expansíveis (esmectitas), de expansibilidade limitada (vermiculita) e não expansíveis (ilita e vermiculita com hidróxido entre camadas).

Comparando-se argilas 2:1 e 1:1, a primeira é a que tem maior número de cargas permanentes, tendo apenas de 5 a 10% de cargas dependentes de pH, e possibilitam o acesso de cátions a posições de troca existentes entre unidades

adjacentes. Suas partículas unitárias são de menor tamanho, o que implica numa superfície específica maior, conseqüentemente terá uma maior CTC, considerando também maior densidade de carga, que é maior por unidade de área. A argila 1:1, praticamente, não apresenta substituições isomórficas, não possibilita a acessibilidade interna de cátions, e suas partículas são maiores do que a de outros minerais, logo, exibe uma menor CTC, resultante principalmente das cargas dependentes de pH (TISDALE et al., 1985).

### 2.3.1.1 Micas

Minerais primários silicatados de estrutura 2:1, são formados por uma folha octaédrica entre duas tetraédricas. As folhas tetraédricas são formadas por  $\text{Si}^{+4}$  sendo que ocorrem substituição por  $\text{Al}^{+3}$ , e as folhas octaédricas são formadas por  $\text{Al}^{+3}$  substituídas por  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ; também tem entre as camadas cátions como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ , que são para contrabalancear as cargas interlaminares. As micas podem se diferenciar umas das outras, devido os cátions que formam as folhas octaédricas, sendo muscovita ( $\text{K}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ) formada por lamina octaédricas de Al, também denominadas dioctaedrais, biotita ( $\text{K}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ) formada por folhas octaédricas de Fe e Mg, denominadas trioctaedrais, e a flogopita a qual mistura as duas, dioctaedrais e trioctaedrais (SCHULZE, 1989). Esses minerais têm entre as camadas elevados teores de K fixado, o que os torna muito estáveis eletronicamente, de modo que suas camadas se tornam não expansivas. Estes minerais são de mais intemperização. E ocorre uma maior resistência entre as micas por parte da muscovita. E essa resistência é devido ao K, pois pode ser adsorvido entre as camadas e se acomoda mais perfeitamente na cavidade hexagonal.

### 2.3.1.2 Vermiculita

A vermiculita ( $\text{M}_x[\text{Si}_7\text{Al}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ), onde M é igual a um cátion), apresenta maior parte da substituição isomórfica nas camadas tetraédricas

( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ), resultando em alta carga estrutural e assim conseqüentemente alta CTC, com valor médio em torno de  $150 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  (DOUGLAS, 1989). A elevada carga estrutural resulta em uma alta energia de adsorção de cátions hidratados entre as unidades cristalográficas, mantendo juntas as unidades, por isso sua expansividade é considerada limitada.

Os cátions trocáveis entre as camadas interlaminares, são principalmente  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$ , sendo alta a afinidade por cátions fracamente hidratados, como  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Cs}^+$ . O aparecimento das vermiculitas se credita ao intemperismo sofrido pelas micas e clorita. A vermiculita dioctaedral é a mais comum, sendo que as vezes espelha-se na mesma estabilidade relativa das micas, e sua formação deve-se a troca de  $\text{K}^+$  interlaminar por cátions hidratados e trocáveis, sendo sua integridade estrutural preservada (SCHULZE, 1989). Explica-se a forte adsorção de água por fortes ligações por pontes de hidrogênio, naquelas com cargas tetraedrais (McBRIDE, 1989).

Em solos com acidez elevada a formação de polímeros de alumínio carregados positivamente, podem formar ligações entre as folhas das argilas, denominando-se vermiculita com hidróxido entre camadas (VHE), as quais ao possuírem essas “pontes”, diminuem os pontos de cargas, e ao mesmo tempo ficam com as argilas numa distancia interlamelar constante, denominadas não expansivas.

### 2.3.1.3 Esmectitas

As esmectitas ( $\text{M}_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ), onde M é igual a um cátion) apresentam substituição isomórfica, preferencialmente nos octaedros ( $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ), responsável pela CTC do mineral com valor médio de  $100 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$  (BORCHARDT, 1989). Devido a menor quantidade de carga e maior distância das cargas estruturais, as moléculas de água e os cátions intercalados causam a expansão do mineral. Como resultado da alta atividade da esmectita, os solos apresentam características de expansão e contração, as quais devem ser observadas.

Estes minerais não fixam  $\text{K}^+$  entre camadas, devido a sua baixa carga estrutural (SCHULZE, 1989). Nesse grupo se enquadram o mineral de argila mais

comum entre os solos, a montmorilonita, além da beidelita, nontronita e saponita. Esses minerais apresentam retículo expansivo, ao contrário de minerais como a ilita que apresenta um retículo não-expansivo. Cátions e água podem entrar entre as camadas tetraédricas, os quais são atraídos pelas cargas negativas provindas das substituições isomórficas (KIEHL, 1979). A ligação que ocorre entre as expansões interlamelares e com predominância de energia de hidratação de cátions trocáveis, é ligação por pontes de hidrogênio. A hidratação age como uma ligação dielétrica, transferindo carga dos cátions para os átomos de O na superfície (McBRIDE, 1989).

#### 2.3.1.4 Caulinita (Ct)

A caulinita ( $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), é um mineral de argila formado, estruturalmente, por duas folhas: uma tetraédrica de Si e outra octaédrica de Al, sendo por isso denominada mineral do tipo 1:1, dioctaedral. A estrutura é do tipo não expansiva, as folhas são unidas por ligações O-O, e as camadas são unidas por ligações por pontes de hidrogênio (OH-O) entre o oxigênio basal dos tetraedros e as óxidrilas da camada octaédrica (DIXON e WEED, 1989), impedindo que moléculas ou íons penetrem entre as camadas que compõem o mineral. Portanto, a água e os íons que ficam adsorvidos à partícula da argila, situam-se apenas na superfície externa (planares e arestas), não penetrando entre as camadas (KIEHL, 1979).

A Ct é o mineral mais comum, e tende a ser particularmente o mais abundante na maioria dos solos altamente intemperizados, juntamente com os óxidos. É um mineral de pouca substituição isomórfica, o que gera pouca carga estrutural e baixa CTC. Solo com altos níveis de caulinita geralmente apresentam menor fertilidade do que solos com minerais do tipo 2:1 (DIXON e WEED, 1989).

As substituições isomórficas quando acontecem nas camadas octaedrais é de  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$ , e nas camadas tetraedrais é de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , sendo essa a principal, e de modo que as substituições isomórficas na Ct são de difícil medição por técnicas químicas, embora os estudos se atenham a medições relacionando pH e cargas estruturais (CHAO e HARWARD, 1962; BOLLAND, 1976).

A Ct é considerado um mineral dependente de pH com PCZ de 3,5, sendo que abaixo forma cargas positivas e acima forma cargas negativas, de modo que os íons ficam retidos nas arestas e na superfície deste mineral nos grupos OH, embora a substituição isomórfica mantenha algumas cargas negativas constantes (BOLLAND, 1976).

#### 2.3.1.5 Óxidos de ferro e alumínio

Os óxidos de Al e Fe estão presentes praticamente em todos os solos em diferentes quantidades. Estes minerais têm uma baixa CTC, e sua carga pode variar com o pH, constituindo caracteristicamente muitos solos ácidos (THOMAS e HARGROVE, 1984).

Apesar de ser a Ct o principal mineral dos solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos, os óxidos de Fe e Al formados a partir de graus maiores de intemperismo são também importantes constituintes em relação a cor, estrutura e reações de trocas iônicas (MELO, 2001; GHIDIN, 2006b). São os minerais mais resistentes ao intemperismo devido a sua baixa solubilidade. Na fração mineral do solo os principais materiais que possuem propriedades trocadoras de íons com cargas dependentes de pH são os óxidos de ferro e alumínio, estes com caráter anfótero, ou seja, apresentam propriedades de troca de ânions e de cátions (RAIJ, 1986).

Os óxidos são os minerais que mais comumente encontram essas características, pois, apresentam o denominado ponto isoelétrico a valores mais elevados de pH, sendo estes encontrados geralmente em solos, ou seja, desenvolvem cargas positivas a pH baixo e cargas negativas a pH alto. O desenvolvimento destas cargas ocorre em duas etapas, hidratação superficial, com formação de hidróxidos de superfície e dissociação-associação de prótons dos grupos OH expostos. Os óxidos de Fe e Al tem um comportamento ácido fraco (COLEMAN e THOMAS, 1967).

A gibbsita (Gb) ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>), é o hidróxido cristalino mais comum do solo e as vezes é o mineral predominante. Esta é uma associação generalizada devido a

elevados estágios de intemperismo, clima quente e úmido, onde a lixiviação do Si tem favorecido este processo. Sua CTC é extremamente baixa (SCHULZE, 1989). É formada pela união de octaedros de Al, em que os átomos de Al ficam no interior da estrutura com uma camada de hidroxila na parte superior e outra na inferior (HSU, 1989).

Considera-se os oxihidróxidos e hidróxidos como sendo verdadeiros óxidos, e estão presentes praticamente em todos os solos em menor ou maior quantidade.

Os óxidos de Fe são responsáveis pela pigmentação avermelhada e amarronzada. A goetita (Gt) ( $\alpha$ -FeOOH) é a mais comum deste grupo de óxidos, responsável principalmente pela cor amarelada. A hematita (Hm) ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é menos comum que a Gt, porém quase sempre aparecem juntas e é responsável pela cor avermelhada. Os principais fatores que favorecem a formação da Gt em relação a Hm, são os menores teores de Fe no material de origem, as baixas temperaturas, o maior grau de umidade e teor de matéria orgânica e valores de pH mais baixos (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989; MELO, 2001).

A substituição isomórfica (SI) de Fe<sup>+3</sup> por Al<sup>+3</sup> na estrutura da Gt e Hm é bastante comum e, como resultado, verificam-se mudanças no tamanho da cela unitária. Comumente a SI nos óxidos está mais associada a solos intemperizados (MELO et al., 2001).

Estes minerais são considerados estáveis, e juntamente com a gibbsita e a caulinita, determinam o estágio de intemperismo em que o solo se encontra (ALLEN e HAJEK, 1989).

## 2.4 VARIÁVEIS ENTRE OS SÓLIDOS E A SOLUÇÃO DO SOLO

O que o trabalho de LOYOLA e PAVAN (1989) mostra é que as reações se processam num diferencial de solo, tem sido explicadas pela variabilidade de tamanho e forma dos cátions de mesma valência, nas formas de distribuição das cargas na superfície dos colóides e na estrutura dos sítios de troca onde os íons são

adsorvidos. Os íons menos hidratados e com maior valência são preferivelmente adsorvidos em minerais, com uma escala crescente de  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$ , e os compostos orgânicos pelos cátions polivalentes, principalmente quando grupos carboxílicos estão ligados por átomos de carbono adjacente.

Quando comparamos íons como o H e o Ca, podemos observar que o  $\text{H}^+$  é retido mais fortemente pela caulinita que o cálcio, acontecendo o inverso com a montmorilonita. Nessas condições, o  $\text{H}^+$  substituirá mais facilmente o  $\text{Ca}^{+2}$  trocável da caulinita do que o da montmorilonita. Isto acontece devido aos diferentes tipos de ligação em que o  $\text{H}^+$  se envolve com os diversos materiais trocadores (WUTKE, 1972).

Desta forma ao analisarmos os diversos estudos e experimentos (MEHLICH, 1942; HELLING et al., 1964; MARTIN e REEVE, 1958; COLEMAN et al., 1959; CHAO e HARWARD, 1962; KADDAH e COLEMAN, 1967; THOMAS e HARGROVE, 1984), constatamos que os diferentes materiais coloidais podem oferecer reações diversas principalmente em se tratando de acidez.

LOYOLA e PAVAN (1989) mostram que o termo seletividade de troca iônica é utilizado para expressar a relação entre os íons na superfície dos colóides e na solução, sendo que, esta seletividade de troca depende além do tipo de mineral de argila também depende do teor de matéria orgânica do solo. Segundo COLEMAN e THOMAS (1967), as situações são consideradas mais complexas do que a maioria das discussões, e muitos achados recentes são pertinentes.

Vários autores, segundo SPOSITO (1989), têm quantificado e qualificado, através de mecanismos matemáticos, os íons presentes em solução do solo e adsorvidos na superfície dos colóides, sugerindo mecanismos de determinação da atividade dos cátions solúveis à fração molar para expressar a atividade dos cátions adsorvidos.

Outro trabalho apresentado por CHAVES et al. (1991), mostra a disponibilidade dos íons em solução, sendo controladas por reações como a do equilíbrio entre ácido e base.

Segundo TAKACHI e PAVAN (1994), a cinética destas reações demonstra que a força iônica da solução altera a acidez do solo, sendo que, o aumento da força

iônica da solução diminui o pH, o que é atribuído a reação do  $H^+$  adsorvido na fase sólida do solo pelo cátion adicionado na solução eletrolítica.

Embora os variados processos e fatores acrescentados ao comportamento da estabilidade dos minerais, tende a determinar as variáveis que são predominantes ou mais importantes no sistema, a principal finalidade das descrições é entender o sistema sólido, líquido e gasoso, em interação com as espécies e seus correspondentes potenciais químicos que irão existir em equilíbrio com o meio (RAI e KITTRICK, 1989).

## 2.5 MECANISMOS DE NEUTRALIZAÇÃO DOS SOLOS ÁCIDOS

THOMAS e HARGROVE (1984); COLEMAN e THOMAS (1967), explicam que os mecanismos através dos quais as reações se processam com os corretivos de acidez do solo são complexos. Os produtos das reações finais, são conhecidos, porém ainda não são totalmente confirmados, embora a influência dos fatores e a quantidade de solos ácidos e as reações destes tenham sido extensivamente estudados (KACHANOSKI et al., 1992).

São muitos os materiais utilizados na correção da acidez dos solos: produtos calcários (calcíticos, dolomíticos, magnesiano e calcário calcinado), cal virgem, cal hidratado, calxisto, escórias de siderurgias (sub-produtos da indústria do ferro e do aço), resíduos orgânicos entre outros (PAULETTI, 2004).

Os potenciais de correção da acidez são referenciados pelo poder de neutralização (PN) do  $CaCO_3$ , e determinados de modo que aquele que contém o constituinte de neutralização ou princípio ativo, de acordo com as quantidades de alumínio e H neutralizado. Tem influência direta, o tamanho das partículas, a forma química dos neutralizantes, a natureza geológica e a variedade e conteúdo dos nutrientes, onde suas aplicações seguem objetivos diferenciados (ALCARDE, 1985).

Do ponto de vista químico, a necessidade de calagem pode ser definida como a quantidade de calcário ou corretivo da acidez do solo para aumentar o pH,

ou o V%, de uma condição ácida inicial, a um valor desejado, supostamente adequado para o crescimento das plantas (RAIJ e QUAGGIO, 2001), e ainda a eliminação da toxidez do Al.

Embora estes processos para caracterizar a acidez do solo e para avaliar a necessidade de calagem tem as citadas relevâncias, os resultados permitem dimensionar as quantidades de corretivos e as exigências das diferenciadas culturas, de forma aproximada. Embora, isso deva ser considerado apenas uma informação de orientação e não como fato absoluto, o que pode ser uma referência satisfatória para a maioria dos casos.

### 2.5.1 Uso de Corretivos

Segundo RAIJ (1991), a reação do solo é o primeiro fator químico que precisa ser conhecido em uma gleba a cultivar. Isso porque, caso não seja favorável, devem ser tomadas medidas corretivas com antecedência aos cultivos e até ao preparo do solo. Afirma, ainda, que as condições desfavoráveis mais frequentes nos solos brasileiros é a acidez excessiva, e a correção da acidez pela calagem responde a essa prática.

Os métodos recomendados para a avaliação da quantidade de calcário que deve ser adicionada ao solo para elevar o seu pH a um valor determinado são numerosos. Entretanto, os métodos mais eficientes são aqueles que levam em conta a correlação existente entre a porcentagem de saturação em bases e o pH do solo (CATANI e GALLO, 1955; QUAGGIO, 1983; RAIJ et al., 1983).

Quando aplicado ao solo, o calcário, que tem como constituinte neutralizante o carbonato de cálcio, e reage segundo a reação: (MALAVOLTA, 1985).

#### (1) Dissolução:

Em água o  $\text{CaCO}_3$  dissolve-se e hidrolisa-se para formar íons  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{OH}^-$  como nos esquema abaixo:



(2) Troca:

Ainda estas reações podem ser generalizadas para os solos ácidos da seguinte forma:



(3) Neutralização:

O íon  $\text{H}^+$  reage com o íon aniônico formando compostos neutros como segue a reação:



(4) Precipitação do Al:

O  $\text{Al}^{+3}$  reage com as hidroxilas neutralizando-o e formando um precipitado:



## 2.6 GRAU DE SATURAÇÃO DE BASES (V%) E pH

MEHLICH (1941) cita que existiam poucos relatórios de investigações sistemáticas relacionando pH e V% em relação a diferentes tipos de solo, de modo que solos mais intemperizados apresentavam menor V%. O mesmo autor (MEHLICH, 1942), demonstrou que o comportamento de diferentes minerais em relações diversificadas de porcentagens de materiais orgânicos e ausência destes, tem um comportamento distinto em relação ao pH e V% (Figura 01). Posteriormente, CHAO e HARWARD (1962) mostram que a natureza das curvas de titulação varia extensamente em solos de composição mineralógica distinta e com os íons determinantes de potencial, ao quais foram submetidos, devendo ainda, ser consideradas as diferentes técnicas de medição de pH e V%.

Todavia, BENNEMA e VETTORI (1960) ao trabalhar com diversos solos de elevado grau de intemperismo não encontraram relação quando comparativamente analisaram o horizonte B de um latossolo.

Afim de correlacionar algumas das propriedades do solo, com a nutrição de plantas, é essencial que o pH esteja medido em grande amplitude de saturação de bases e que a relação para o tipo de solo esteja estabelecida (MEHLICH, 1942). Contudo, CATANI e GALLO (1955) considera esta relação para diferentes tipos de solo no aspecto geral para fins de calagem, sendo que o V% está relacionado com o pH e a fertilidade do solo, de modo que esses últimos dois atributos são melhorados com o aumento do V%.

Tabela 03: Saturação por bases (V%).

<b>Classe</b>	<b>V%</b>
Muito Baixa	< 26
Baixa	26 – 50
Média	51 – 70
Alta	71 – 90
Muito Alta	> 90

Solos com baixo V%, isto é, altos teores de  $H^+$  e  $Al^{+3}$ , são ácidos e solos com V% acima de 80 até 100% tem pH próximo a neutralidade (CATANI e GALLO, 1955; KIEHL, 1979).

É importante salientar que os diversos tipos de colóides de constituição distintas também se diferenciam quanto a tenacidade com que retêm cátions específicos. Segundo TISDALE et al. (1985), um solo com um grau de saturação de bases de 80% irá favorecer o crescimento das plantas com muito mais facilidade do que o mesmo solo com um grau de saturação de bases de 40%, embora a relação do V% e disponibilidade de cátions essenciais as plantas seja modificada pela natureza dos colóides do solo. Deve-se considerar, ainda, a capacidade de tamponamento do solo, de modo que um grau de saturação de bases de 80% seja possível somente em solos com presença de argilas de alta atividade, correlacionando pH ideal para as plantas.

CATANI e GALLO (1955), trabalhando com 85 amostras da camada arável de solos do estado de São Paulo, evidenciam comportamento linear em relação pH e o V%, embora o trabalho demonstre através dos dados uma dispersão dos pontos. O mesmo é confirmado por CASTRO et al. (1972), onde mostra o comportamento linear em relação a pH e V% com 158 amostras de solos de todo o Brasil,

percebendo-se, no entanto, nos gráficos apresentados uma grande dispersão dos pontos, com  $R^2$  de até 0,58, o que caracteriza um comportamento não adequado ou não representa a melhor equação. Ainda, quando os dados foram analisados para o horizonte B do latossolo, este comportamento não foi encontrado, tendo uma grande variação.

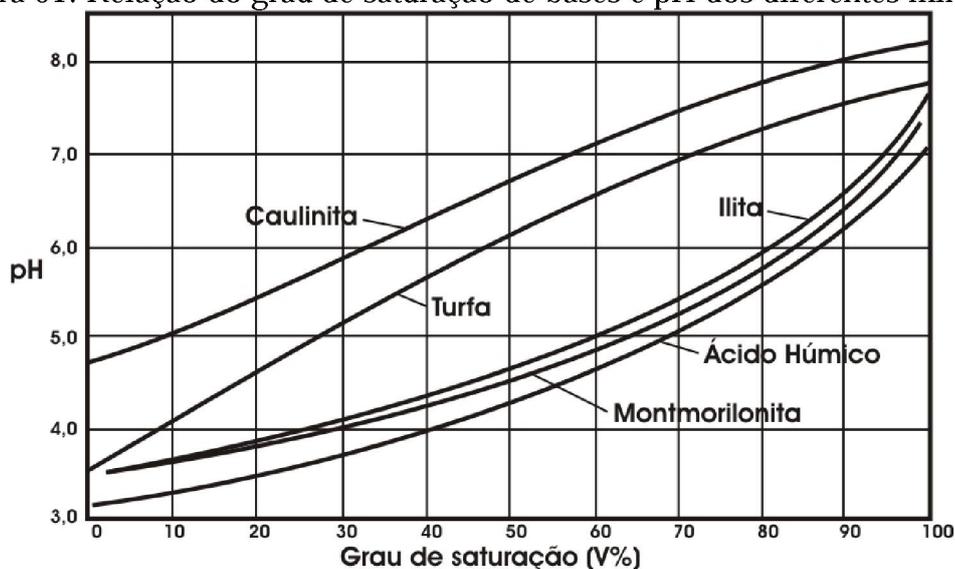
Alem da fração mineral, a matéria orgânica tem um papel importante na relação entre os parâmetros da acidez visto que MEHLICH (1942) demonstra mudança no comportamento das curvas de titulação, que variaram quando acrescidos materiais orgânicos.

O trabalho desenvolvido por MEHLICH (1942), com solos com presença de material orgânico em diferentes proporções, deixa claro que o comportamento não é linear, e a correlação muda com os diferentes minerais presentes em conjunto com o material orgânico, sendo que um solo de turfa tem um comportamento diferente de um ácido húmico. Essa diferença pode ser atribuída ao tamanho da superfície específica e atividade diferenciada dos diferentes constituintes do solo, prevalecendo os de maior superfície e maior atividade.

Esses autores (MEHLICH, 1942; CHAO e HARWARD, 1962; COLEMAN e THOMAS, 1967; TISDALE et al., 1985), mostraram que solos com predomínio de argilas do tipo 2:1 (esmectitas) necessitavam de um grau maior de bases para atingir o pH pretendido, comparativamente as argilas do tipo 1:1 (Ct). Com isto, pode-se deduzir um comportamento ácido forte dos minerais do tipo 2:1 quando saturados com  $H^+$  e um comportamento de ácido fraco para os minerais quando há presença de  $Al^{+3}$  adsorvido (Figura 01). O comportamento anômalo das curvas, é atribuído a características mineralógicas específicas, bem como, argilas 2:1 que tem suas cargas independentes de pH, as quais se comportam como um ácido forte, alta resistência a mudanças de pH, pois suas cargas negativas provindas de substituições isomórficas, retém com menor tenacidade os íons ácidos do que as argilas do tipo 1:1 e os óxidos, nos quais suas cargas são dependentes de pH, e são formadas nas arestas e superfícies dos minerais (WUTKE, 1972).

Ainda é de interesse ressaltar que, como as argilas do tipo 2:1, comportam-se como o referido acima (ver figura 01), os íons ácidos que estão adsorvidos vão sendo lentamente liberados, entre pH 4 a 5,5, imprimindo forma côncava na curva.

Figura 01. Relação do grau de saturação de bases e pH dos diferentes minerais



Fonte: adaptado de MEHLICH, 1942.

Trabalho realizado por CHAO e HARWARD (1962), onde satura argilas com Ca, mostra que a forma côncava das curvas de saturação são menores quando estas tem argilas saturadas com Al do que as argilas saturadas com H, atingindo valores menores de saturação para um mesmo pH comparativamente, o que podemos atribuir a maior atividade do H em relação ao Al na acidez.

CHAO e HARWARD (1962) ainda mostram a relação entre argilas 2:1 (bentonita) saturadas com Al e H, a qual apresentam grande resistência a mudanças de pH quando saturada com Ca, de forma que as curvas se diferenciam somente quando atingem altas dosagens de Ca. Para a argila 2:1 (Ilita) o comportamento é muito diferente, pois aquela saturada com Al tem menor resistência a saturação de Ca, do que a argila saturada com H. Para a argila 1:1 (Ct) ambas evidenciam respostas rápidas a saturação de Ca, prevalecendo a argila saturada com H uma resistência maior a mudanças de pH.

Segundo SHOEMAKER et al. (1961), 14 solos usados para incubação com  $\text{CaCO}_3$  por 17 meses, com amostras de horizontes A e B, mostraram curvas diferenciadas, confirmando que a relação pH e V%, em solos caracteristicamente

naturais, não é representada por um comportamento linear. Afirma também que a essa diferença se deve a quantidades de corretivos requeridos para a neutralização da quantidade de Al trocável e capacidade de tamponamento de cada solo.

Para os minerais com um comportamento de ácido-fraco, a capacidade de retenção de cátions depende do pH, aos quais os grupamentos funcionais são lentamente dissociados. Considerando que as curvas de neutralização são diversificadas (Figura 01), verificamos que na prática são usadas medidas como capacidade de troca de cátions a valores específicos de pH, grau de saturação por bases, pH em água e soluções salinas (RAIJ, 1986).

COLEMAN e THOMAS (1967), citam que a parte trocável da acidez dos solos corresponde aproximadamente a um ácido forte, e a parte não trocável a um ácido fraco. Dessa forma, o componente ácido forte é neutralizado em menor pH do que o componente ácido fraco.

## 2.7 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA – CTC

De acordo com CATANI e GALLO (1955), a fração da argila, apresenta capacidade de adsorver ou reter em sua superfície íons  $Al^{+3}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$  e  $H^{+}$ . A soma dos teores dos mencionados cátions, expressa em centímol de carga por decímetro cúbico ( $cmol_c\ dm^{-3}$ ) de solo, define a capacidade de troca catiônica (CTC). Ainda a CTC é subdividida em CTC a pH 7,0 que é a somatória dos cátions  $Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^{+} + Na^{+}$ , denominada soma de bases (SB), mais  $(H^{+} + Al^{+3})$ , e CTC efetiva que é a SB mais  $Al^{+3}$ .

Estudos de longa data demonstraram que a CTC do solo não é quantidade fixa, mas é dependente de pH e das concentrações das soluções extratoras utilizadas para esta determinação. O completo entendimento de cátions trocáveis é necessário para um entendimento de fertilidade do solo e acidez (TISDALE et al., 1985).

Um dos mais importantes atributos do solo é a CTC, que representa a quantidade de íons positivos que podem ser retidos por atração eletrostática, ou seja, por atração de cargas negativas formadas nos colóides por substituição isomórfica,

que são denominadas cargas permanentes, e o íons que são retidos nas arestas das argilas em grupos  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ , que são denominados cargas dependentes de pH (CHAO e HARWARD, 1962; RAIJ, 1986; RAIJ e QUAGGIO, 2001).

As cargas dependentes de pH formam-se devido as variações de acidez, que é relativamente constante para um específico mineral na fração argila (THOMAS e HARGROVE, 1984), mas que é uma função contínua de pH no estado natural do solo, sendo que, iniciam-se em valores de pHs menores do que 3 e continuam a aumentar, até escalas de pHs acima de 9, de modo que desenvolvem cargas positivas a baixo pH e cargas negativas a alto pH (TISDALE et al., 1985).

O H dissociado de ligações em arestas dos minerais de argila é trocado pelos cátions básicos, estabelecendo um tipo de ligação entre superfície das partículas coloidais e os mesmos, denominado adsorção catiônica. Nisto consiste o fenômeno de troca catiônica, que se processa em quantidades equivalentes de cátions adsorvidos nas partículas coloidais para cátions na solução do solo ou em outra partícula (McBRIDE, 1989).

Um indicativo para estimar a CTC do horizonte B de latossolos, como mostra BENNEMA e VETTORI (1960), é o fator Kr, relação entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , de modo que a CTC decresce com o decréscimo do valor de Kr.

### 2.7.1 Íons Trocáveis

A carga da superfície de um mineral é balanceada pela adsorção de uma soma equivalente de ânions ou cátions, nas respectivas regiões de cargas, que dependem da força iônica, atividade e equilíbrio da solução. Isto é referido a muitos estudos onde foram consideradas diferentes condições e sistemas (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

Íons capazes de interferir na carga ao serem adsorvidos são chamados de íons determinantes de potencial. Como os principais íons determinantes de potencial na solução do solo são  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  (FONTES et al., 2001). Caulinita,

goetita, hematita e gibbsita são os principais minerais que apresentam essa característica.

### 2.7.2 Cargas permanentes e cargas dependentes de pH

Segundo TISDALE et al. (1985), e FONTES et al. (2001), as cargas negativas são originadas de duas formas: substituições isomórficas nas estruturas minerais e desprotonação de ambos, grupos hidroxilícos-OH e exposição de grupos AlOH nas bordas e nas superfícies das lamínas silicatadas. As cargas permanentes resultam de substituições isomórficas de átomos similares geometricamente e de menor valência. Este tipo de substituição ocorre principalmente na formação dos minerais, e estas cargas se manifestam em qualquer pH.

As cargas dependentes estão associadas a duas origens principais, a) ligações quebradas em arestas de fratura (associam-se e dissociam-se com o hidrogênio); b) polímeros de hidróxidos de alumínio parcialmente neutralizados. Quando essas cargas dependentes de pH equilibram-se, denominando-se *ponto de carga zero* – PCZ (TISDALE et al., 1985; SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989). Adquirem cargas positivas através de ligação covalente do hidrogênio que acaba bloqueando esses sítios. A medida que o pH se eleva esses íons de hidrogênio vão sendo liberados para a solução do solo criando cargas negativas, as quais ficam expostas podendo ligarem-se a outros cátions (McBRIDE, 1989).

Para solos, a relação entre cargas positivas e negativas na fração coloidal dos minerais, está ligada com o tipo e a quantidade de óxidos de Fe e Al presentes (BENNEMA e VETTORI, 1960).

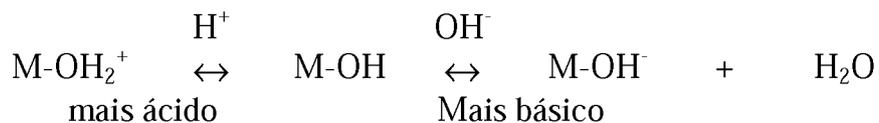
### 2.7.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Ponto de carga zero (PCZ) é o valor de pH no qual um ou mais dos componentes de carga se equilibram (SPOSITO, 1989). Segundo FONTES et al.

(2001), o PCZ é uma das mais importantes propriedades do solo para a descrição de fenômenos decorrentes da dupla camada elétrica de interfaces reversíveis.

Considerando que os diferentes minerais apresentam PCZ diferentes concentrações de  $H^+$ , variando de pH 7,0 para óxidos de Fe e de pH 6 para os óxidos de  $Al^{+3}$ . A Ct apresenta um PCZ a pH aproximadamente de 3,5. Saliente que baixos PCZs significam alta atividade de  $H^+$  (baixo pH), e PCZs altos significam baixa atividade de  $H^+$  (alto pH), (SPOSITO, 1989; FONTES et al., 2001; APPEL et al., 2003).

Essas variações dos valores de PCZ resultam da natureza acidíca dos diversos grupamentos  $OH^-$  que aparecem na superfície dos diferentes minerais constituintes do solo. O grupo é tanto mais ácido quanto for maior sua capacidade de associar  $H^+$ , ou será tanto mais básico quanto for sua capacidade de dissociar  $H^+$ . Como no esquema abaixo, onde M é o metal coordenado ou o íon na superfície das argilas, e a medida que o pH decresce observamos o comportamento para a esquerda, resultando num solo mais ácido, sendo o contrário resultando num comportamento mais básico.



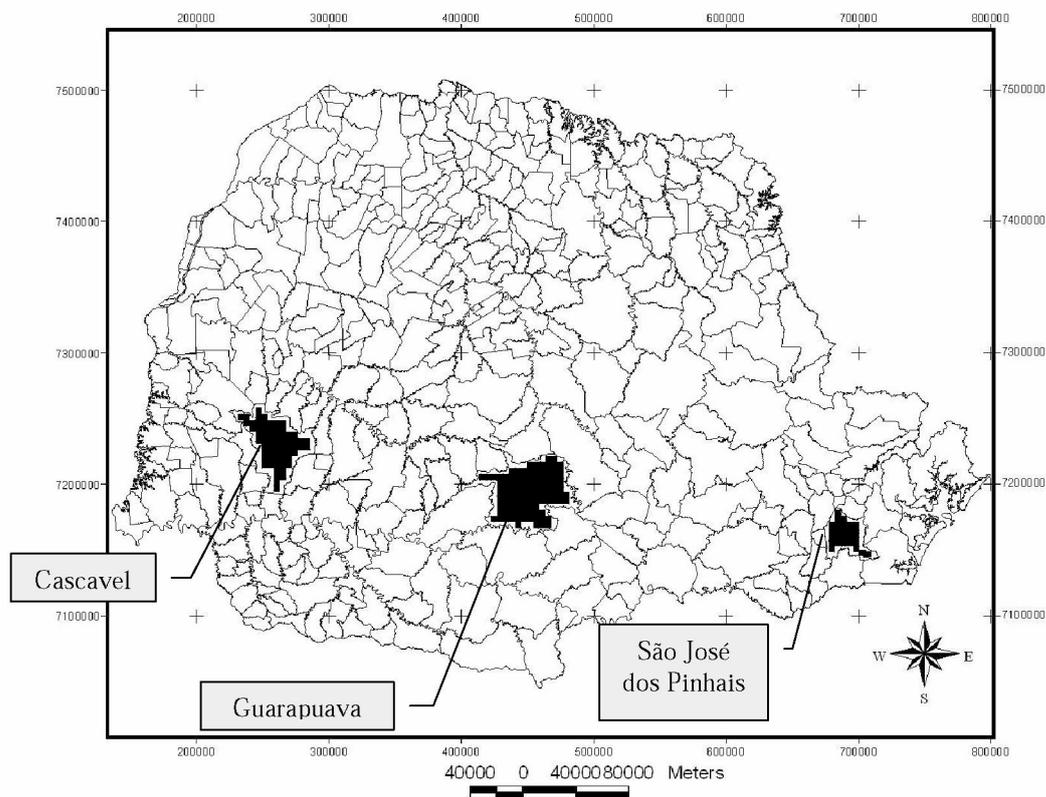
### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM

##### 3.1.1 Localização e Amostragem

Os solos estudados localizam-se nos municípios de Guarapuava, Cascavel e São José dos Pinhais (Figura 02).

Figura 02. Mapa com a localização das áreas amostradas no Estado do Paraná

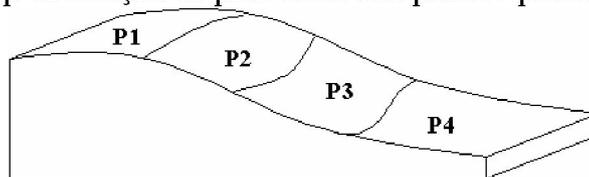


Guarapuava e Cascavel situam-se no terceiro planalto paranaense, fazendo parte do planalto de Guarapuava, entre os Rios Iguaçu e Piquiri, limitando-se a oeste pelo Rio Paraná e a leste pela serra da Boa Esperança.

Em Guarapuava foi coletado um Latossolo Bruno, na profundidade de 2m da superfície do solo, o horizonte  $Bw_2$  de dois perfis ( $P_1$  - amostra LBw-1, e  $P_4$  -

amostra LBw<sub>2</sub>) de uma pedosequência (Figura 03), Sendo a pedosequência caracterizada pela diferença de solo na formação do relevo.

Figura 03. Representação esquemática das pedosequências amostradas



Os perfis do solo amostrado, localiza-se no Parque das Araucárias, situado na latitude 25°21'50" sul e longitude 51°28'33" oeste com altitude de 1068 metros. O parque está localizado na saída do município de Guarapuava no sentido de Curitiba, km 343 da BR 277. Segundo classificação de Köppen, o clima da região enquadra-se como Cfb (mesotérmico, úmido e superúmido, sem estação seca, com verões frescos). A média anual da temperatura é de 17 a 18 °C e a precipitação pluviométrica é de 1600 a 1800mm. O perfil 1 foi classificado como Latossolo Bruno ácrico húmico (LBw-1), e o perfil 4 foi enquadrado como Latossolo Bruno distrófico húmico (LBw-2), sendo que ambos em como material de origem rochas andesíticas do derrame de Trapp.

O perfil amostrado em Cascavel localiza-se no Parque Ambiental de Cascavel, km 573, sentido Curitiba, e situa-se na latitude 24°27'21" sul e longitude 53°27'19" oeste, com altitude de 781 metros. Segundo classificação de Köppen, o clima é o Cfa (mesotérmico, sem estação seca definida, com verões quentes), a média anual da temperatura é de 19 a 20 °C e precipitação pluviométrica é de 1800 a 2000mm (IAPAR, 2000). Este solo foi classificado como Latossolo Vermelho distroférico húmico - (LVdf), cujo material de origem são rochas basálticas do derrame de Trapp.

Em Cascavel coletou-se, na profundidade de 2 metros da superfície do solo, o horizonte Bw<sub>2</sub> de um único perfil (P<sub>1</sub> – amostra LVdf ), também pertencente a uma pedosequência (Figura 03).

Em São José dos Pinhais foi amostrado o horizonte C (amostra CXa), em local situado dentro da área de segurança do Aeroporto Internacional Afonso Pena, região metropolitana de Curitiba, Paraná. A área está situada entre as coordenadas

de latitude 25°31'39" sul e longitude 49°10'23" oeste, a uma altitude média de 908 metros. O clima da região, segundo a classificação de Köppen (IAPAR, 1994), é Cfb (mesotérmico, subtropical e temperado, úmido e super úmido, com verões brandos e invernos rigorosos, com média do mês mais quente inferior a 22 °C e mínima de 12 °C). As geadas são freqüentes, precipitação pluviométrica de 1500mm, bem distribuídos durante o ano e sem estação seca definida, com umidade relativa do ar da ordem de 80%. Apresenta topografia suave ondulada a ondulada (3-8% e 8-20% de declividade, respectivamente), sendo considerada de meia encosta. O solo foi classificado como Cambissolo Háptico aluminico típico (CXA), cujo material de origem é o argilito esmetítico da formação Guabirotuba.

Também em São José dos Pinhais, coletou-se o horizonte Bi (amostra CHd), em perfil localizado no km 55 da BR 277, em direção ao município de Paranaguá. O clima segundo classificação de Köppen é Cfb, com umidade relativa aproximadamente de 80% com uma média de precipitações anuais de 1500mm (IAPAR, 2000). O solo foi classificado como Cambissolo Húmico distrófico típico (CHd), tendo rochas graníticas como material de origem.

Nessas áreas selecionadas foram abertas trincheiras para a coleta das amostras, sendo todas elas sob vegetação original (Tabela 04).

Tabela 04. Cobertura vegetal dos solos estudados.

<b>Município</b>	<b>Solo</b>	<b>Vegetação</b>
Cascavel	Latossolo Vermelho	Floresta transicional subtropical/tropical
Guarapuava	Latossolo Bruno	Floresta subtropical perenifolia
São José dos Pinhais	Cambissolo Háptico	Campo subtropical
São José dos Pinhais	Cambissolo Húmico	Floresta subtropical perenifolia

As áreas foram escolhidas devido possuírem solos com diferentes mineralogias. De forma a minimizar a influência da matéria orgânica nos tratamentos realizados, amostraram-se horizontes subsuperficiais nos pontos mais profundos dos perfis.

### 3.1.2 Conceito Resumido das Classes de Solo Estudadas

#### 3.1.2.1 Latossolo Bruno ácrico húmico

Esta classe é constituída por solos minerais, acentuadamente drenados, com horizonte A húmico e horizonte B latossólico, com argila com baixa capacidade de troca de cátions ( $< 27 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ ) e com predominância de cargas elétricas positivas. São de coloração bruno-avermelhado, muito argilosos, profundos e porosos. Encontram-se em avançado grau de intemperização virtualmente destituídos de minerais primários facilmente intemperizáveis, formados por uma mistura em que predominam argilo-minerais 1:1, óxidos de ferro e/ou alumínio.

#### 3.1.2.2 Latossolo Bruno distrófico húmico

Essa classe é diferenciada da anterior principalmente pela predominância de cargas elétricas negativas.

#### 3.1.2.3 Latossolo Vermelho distroférico húmico

Esta classe é constituída por solos minerais, com horizonte A húmico e B latossólico, tendo como material de origem rochas basálticas. São de coloração vermelho-escuro, de baixa fertilidade, muito profundos, porosos, acentuadamente drenados, com baixa capacidade de troca de cátions ( $< 27 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ ), com predominância de cargas elétricas negativas. Possuem elevados teores de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 18 a  $< 36\%$ ). São oxídicos e hematíticos.

#### 3.1.2.4 Cambissolo Háptico alumínico típico

Esta classe compreende solos minerais, com seqüência de horizonte A-Bi-C. O horizonte diagnóstico de subsuperfície é B incipiente. São argilosos e de baixa fertilidade, com altos teores de alumínio. Possuem argilas 2:1 de alta atividade e,

portanto com alta capacidade de troca catiônica. O material de origem é o argilito esmectítico da formação Guabirotuba

#### 3.1.2.5 Cambissolo Húmico distrófico típico

Compreende solos minerais, com horizonte B incipiente e horizonte A húmico, tendo baixa fertilidade. A predominância de argilas cauliníticas faz com que apresentem baixa capacidade de troca catiônica, com predomínio de cargas elétricas negativas. Tem rochas graníticas como material de origem.

#### 3.1.3 Caracterização Granulométrica

A análise granulométrica (Tabela 06), foi realizada pelo método da pipeta (EMBRAPA,1997).

### 3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SOLO E TRATAMENTOS

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2,00mm. A incubação foi feita em sacos plásticos com canudos também de plástico para que ocorresse a troca gasosa. Foram realizados sete tratamentos com corretivo de acidez e uma testemunha, com quatro repetições. O corretivo de acidez utilizado foi o óxido de cálcio para análise. Cada unidade experimental era constituída de saco plástico com 500g TFSA, onde foram adicionados quantidades crescentes de corretivos para atingirem os valores do grau de saturação de bases de 25, 45, 60, 70, 100, 125 e 150%, com quatro repetições para cada tratamento. Após adição e homogeneização dos corretivos e solos, adicionou-se água deionizada para atingir a capacidade de campo. Após finalização dos procedimentos, repetiu-se o processo de secagem e adição de água até capacidade de campo para certificar-se que ocorreram as reações entre o solo e o óxido de cálcio.

As amostras permaneceram em incubação por sessenta dias, incluindo as duas etapas. Diariamente as amostras eram revolvidas, de forma a assegurar que as reações se processassem de forma contínua e homogênea. Após este procedimento, as amostras foram secas, moídas e passadas em peneira de 2,00mm retirando-se então subamostras para análises químicas.

### 3.2.1 Capacidade de campo

A metodologia para determinar a capacidade de campo foi a sugerida por JORGENSEN (p. 375-384, 1995). Pesou-se 20g de cada amostra (TFSA), colocando-se em Elenmeyers de 200mL, com filtros e funis separados e pré-pesados, gotejando-se vagarosamente 100mL de água destilada. O funil, devidamente tampado foi deixado em repouso por 24 horas. Na seqüência, foram dados leves toques no funil para remover gotas aderidas na sua superfície, pesando-se o resíduo líquido. A capacidade de campo foi calculada por diferença de massa entre a umidade residual e a retida pela amostra de solo.

## 3.3 CORRETIVO

O corretivo de acidez utilizado foi óxido de cálcio com poder de neutralização (PN) de 122%, sendo que para o fator de correção (f) do poder relativo de neutralização total utilizou-se a seguinte fórmula:

$$f = 100/PRNT$$

### 3.3.1 Análise do Óxido de Cálcio

O procedimento para análise do óxido de cálcio foi adaptado da metodologia utilizada para análise do carbonato de cálcio de LANARV et al. (1980).

Foi pesado 1,0g de material e colocado em balão volumétrico de 100mL. Adicionou-se 25mL de HCl 1N, aquecendo-se em água a 90 °C por 30 minutos e acrescentados 30mL de H<sub>2</sub>O destilada. A seguir ferveu-se em placa elétrica por 5 minutos. Após esfriar por 1 hora e completado o volume com H<sub>2</sub>O destilada e homogenizado, foi deixado decantar por 2 a 3 horas. Retirou-se uma alíquota de 2mL do sobrenadante para erlenmeyer de 125mL, adicionando-se 3 gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com NaOH 0,025N até o aparecimento da cor rosa por 20 segundos.

O cálculo do poder de neutralização foi feito segundo a equação abaixo;

$$\text{PRNT}\% = (25 - x) \cdot 0,05 \cdot 100$$

Onde;

PN = poder de neutralização;

25 = quantidade em mL de HCl 1 N adicionado na solução;

x = quantidade em mL de NaOH 0,025N gasto na titulação;

0,05 = equivalente de CaCO<sub>3</sub>;

100 = porcentagem;

### 3.4 NECESSIDADE DE CALAGEM COM ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO)

Para determinação da necessidade de calagem foi utilizado o método da saturação de bases (CATANI e GALLO, 1955; QUAGGIO e RAIJ, 2001), conforme as fórmulas abaixo:

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

$$V_1 = \frac{S \cdot 100}{T}$$

$$\frac{S = \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{K}^+}{T = S + (\text{H}^+ + \text{Al}^{+3})}$$

Onde:

NC = quantidade de calcário a aplicar em t/ha;

V<sub>2</sub> = saturação de bases desejada;

V<sub>1</sub> = saturação de bases do solo natural;

f = fator de correção do calcário (100/PRNT);

Este método foi selecionado por ser um dos mais utilizados na atualidade e por ser o recomendado para a correção da acidez no Estado do Paraná (IAPAR, 1992).

### 3.5 ANÁLISES QUÍMICAS

#### 3.5.1 Caracterização Química

Com o objetivo de verificar se os solos selecionados apresentavam características desejáveis para o presente estudo, foram coletadas amostras em sua condição natural na base das trincheiras e analisadas empregando-se metodologia preconizada pela EMBRAPA (1997); IAPAR (1992); COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE (2004).

#### 3.5.2 Análises de pH

O pH foi determinado em água e em solução salina de  $\text{CaCl}_2$  0,01M, nas relações de solo/solução de 1:2,5, sendo ainda procedimento utilizado no Paraná e São Paulo (IAPAR, 1992; BOLETIM TÉCNICO 100, 2004). Objetivando comparações entre o pH em água na relação 1:1 que foi utilizado por autores em trabalhos pioneiros versando sobre pH e V% (MEHLICH, 1941; MEHLICH, 1942; CATANI e GALLO, 1955), o que permite comparações com os dados encontrados na presente pesquisa. Esta metodologia também é adotada atualmente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (MANUAL DE ADUBAÇÃO E DE CALAGEM, 2004).

No procedimento analítico mediu-se 10mL de solo às quais adicionou-se alíquotas das soluções de acordo com as relações já citadas, após o que foram homogeneizadas por 15 minutos em agitador mecânico de 200 oscilações por

minuto. Decorridos 30 minutos efetuou-se a leitura em peagâmetro com eletrodo de vidro.

### 3.5.3 Análise do Alumínio trocável ( $Al^{+3}$ )

A determinação do  $Al^{+3}$  foi por titulometria, com 10mL de solo, acrescentando-se 100mL de solução extratora de KCl 1N, agitou-se por 5 minutos, deixou-se em repouso durante uma noite, pipetou-se 20mL do sobrenadante, adicionou-se indicador azul de bromotimol, e titulou-se com NaOH 0,025N.

### 3.5.4 Análise do Hidrogênio mais Alumínio ( $H^+ + Al^{+3}$ )

A determinação do ( $H^+ + Al^{+3}$ ) foi por titulometria, com 10mL de solo, acrescentando-se 100mL de solução extratora de acetato de cálcio 1M, ajustado pH 7,0, agitou-se por 5 minutos, deixou-se em repouso durante uma noite, pipetou-se 20mL do sobrenadante, adicionou-se indicador de fenolftaleina 3%, e titulou-se com NaOH 0,025N.

### 3.5.5 Análise de Cálcio, Magnésio, Potássio e Sódio

A metodologia para análise foi adaptada de McLEAN e WATSON (1985), na qual utiliza-se de  $NH_4OAc$  1M ajustado a pH 7. Pesou-se 1g de solo, adicionou 10mL de  $NH_4OAc$  1M, agitou-se em agitador de 200 oscilações por minuto por 15 minutos, filtrou-se utilizando filtro JP-42 faixa azul, e determinou-se K e Na por espectrofotômetro de chama e para Ca e Mg foram ajustadas diluições com  $LaCl_2$  e feitas leituras em espectrofotômetro de absorção atômica.

## 3.6 ANÁLISES MINERALÓGICAS

### 3.6.1 Preparação das Amostras

Foram pesados 20g de cada amostra de TFSA para a remoção de matéria orgânica com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$  - 30% em volume), colocadas em béquer de vidro e mantidas imersas em água a 70 °C, adicionando-se  $H_2O_2$  duas vezes ao dia até o término da efervescência. Ao final, foi evaporado o excesso de  $H_2O_2$  até a formação de um resíduo seco (MELO, 2001). Na seqüência, adicionou-se 50mL de solução de NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> e agitando-se por 1 hora e 30 minutos em agitador horizontal. A fração areia foi separada em peneira de malha 0,05mm, recolhendo-se a suspensão em provetas de 1000mL. A fração argila foi determinada através pipetagem e pesagem, e a fração silte por diferença. O tempo de sedimentação foi calculado pela Lei de Stockes (JACKSON, 1979).

O pH da suspensão foi monitorado por meio de peagâmetro, e utilizada solução de NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> para correção quando o pH da suspensão caísse abaixo de 4. Após decantação da argila, o excesso da água foi eliminado, colocando-se as frações argilas e silte em béqueres separados para secagem em estufa a 70 °C. Para reduzir a adesão da argila a parede do béquer foi revestida com saco plástico. Após a secagem, a fração argila foi triturada em almofariz e acondicionada em frascos plásticos para análises posteriores.

### 3.6.2 Identificação Mineralógica por Difratomia de Raios-X (DRX)

As amostras de argila foram novamente moídas em almofariz e montadas em placas de Koch, para identificação dos minerais por DRX (amostras não orientadas) (BESOAIN, 1985). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW 1050/70, com velocidade do goniômetro de 1°20'/min, e amplitude de 4 a 65° 2θ. O difratômetro foi operado a 20mA e 40 KV e estava equipado com tubo de cobre, filtro de Ni e utilizando radiação de  $CuK\alpha$ .

Para detectar argilas do tipo 2:1, foram realizados tratamentos complementares (WHITTIG e ALLARDICE, 1986):

- a) Saturação com Mg e secagem ao ar para diferenciar minerais do tipo 2:1 expansíveis (esmectitas e vermiculitas) dos não expansíveis (micas e cloritas);
- b) Saturação com Mg e glicerol para identificação de vermiculita e esmectita;
- c) Saturação com K e secagem ao ar para diferenciar clorita, vermiculita e vermiculita com hidróxido entre camadas (VHE);
- d) Saturação com K e aquecimento a 550 °C para diferenciar clorita e minerais interstratificados e concentrar minerais do tipo 2:1.

Assim tratadas, montaram-se lamínas de vidro utilizando a técnica de esfregação (amostras orientadas) e analisadas por DRX, numa amplitude de 3 a 15° 2 $\theta$ .

### 3.6.3 Extração dos Óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade

Para a extração dos minerais de baixa cristalinidade utilizou-se solução de oxalato de amônio 0,2 mol.L<sup>-1</sup> com o pH ajustado para 3. Pesou-se 0,5g de argila em tubos de centrífuga com capacidade de 100mL, previamente pesados, identificados e revestidos com papel alumínio. Adicionou-se 10mL da solução de oxalato de amônio 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, agitando-se por 2 horas. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante coletado para a determinação dos teores de Al e Fe por espectrofotometria de absorção atômica.

O resíduo foi lavado duas vezes, utilizando 80mL de carbonato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]. Após a remoção do excesso de sais, as amostras contidas nos tubos de centrífuga foram secas e pesadas para a determinação do peso final. A percentagem de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (amorfo) foi obtida pela diferença entre o peso seco inicial e final da amostra.

### 3.6.4 Extração dos Óxidos de Fe e Al Cristalinos

As amostras de argila não desferrificadas foram tratadas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) para a remoção dos óxidos de ferro mais cristalinos (MEHRA e JACKON, 1960).

Nos tubos plásticos da centrifuga previamente pesados e identificados com capacidade de 100mL, foram adicionadas 2,5g das amostras não tratadas, adicionou-se 40mL da solução de DCB  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ , 5mL de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e 1g de DCB. A mistura foi agitada e mantida por 30 minutos a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , recebendo após 15 minutos recebeu outra porção de 1g de DCB. Durante todo o processo foram realizadas quatro extrações sucessivas. As suspensões das extrações foram centrifugadas e os extratos acondicionados frascos plásticos para determinação dos teores de Fe e Al por espectrofotometria de absorção atômica. O volume do extrato foi determinado com base no peso e na densidade da solução. Para remoção dos sais, o resíduo foi lavado duas vezes com 80mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e outra com 80mL de água deionizada. O resíduo desferrificado, composto principalmente por caulinita e gibbsita, foi seco em estufa e utilizado na identificação dos minerais na fração argila por meio da DRX e análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica diferencial (ATGD).

### 3.6.5 Análise Termodiferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica Diferencial (ATGD)

As amostras da fração argila desferrificadas, tratadas com DCB, foram analisadas por termodiferencial (ATD) e termogravimétrica diferencial (ATGD) em um derivatório SHIMADZU DTG-60, Simultâneo DTA-TG APPARATUS. A interpretação qualitativa foi realizada pelas características dos picos endotérmicos e exotérmicos dos minerais (ATD), e a quantificação da Ct e Gb foi feita de acordo com a redução de massa da amostra, em decorrência da desidroxilação do mineral (ATGD) de acordo com JACKSON (1979).

### 3.6.6 Quantificação da Hematita (Hm) e Goetita (Gt)

Com o propósito de identificar e quantificar os principais minerais na fração argila foram estudados os DRX para os minerais hematita (Hm) e goetita (Gt).

A relação (R) entre Gt e Hm,  $R = Gt/(Gt+Hm)$ , foi estimada com base na área dos picos da Gt d(111) e da Hm d(110), e dos minerais em amostras após a remoção de Gb e Ct, utilizando-se a seguinte fórmula segundo TORRENT e CABEDO (1986):

$$R = 0,55 + 0,57.\log [a \text{ Gt d}(111)/a \text{ Hm d}(110)]$$

$$a \text{ Gt (111)} = \text{Área da reflexão Gt d}(111)$$

$$a \text{ Hm (110)} = \text{Área de reflexão Hm d}(110)$$

A substituição isomórfica da Hm e Gt foi estimada pela posição das reflexões de DRX dos minerais, Hm d(110), Gt d(111) e Gt d(110). A substituição isomórfica na Gt foi calculada, segundo fórmula de SCHULZE (1984):

$$Al \text{ (mol\%)} = 1730 - 572.c$$

$$c = [1/d(111)^2 - 1/d(110)^2]^{-0,5}$$

$$Al = \text{substituição isomórfica de Fe por Al (mmol.mol}^{-1}\text{)}$$

$$c = \text{dimensão c da célula unitária da Gt}$$

$$d(111) = \text{espaçamento interplanar para Gt d}(111) \text{ em } \text{Å}$$

$$d(110) = \text{espaçamento interplanar para Gt d}(110) \text{ em } \text{Å}$$

A substituição isomórfica na Hm foi calculada segundo fórmula de SCHWERTMANN et al. (1979).

$$Al = 3111,2 - 617,5.a$$

$$a = d(110)/\cos 60^\circ$$

onde:

$a$  = dimensão  $a$  da célula unitária da Hm  $d(110)$ ;

$d(110)$  = espaçamento interplanar para Hm  $d(110)$  em Å;

Para quantificação de Hm e Gt na fração argila, promoveu-se alocação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtido com DCB, considerando a fórmula química  $R = \text{Gt}/(\text{Gt} + \text{Hm})$  e nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura (MELO et al., 2001).

### 3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada utilizando-se o programa de estatística Statgraphics, com uso de regressão entre dados de pH em água e  $\text{CaCl}_2$  0,01M, relacionando com as demais variáveis dos respectivos tratamentos para o aumento do V% para cada solo, com base em todos os dados obtidos, obtendo-se os resultados da Tabela 07, com seus referidos graus de significância.

Foram desenvolvidas equações polinomiais de segunda ordem, relacionando os dados de pH com o grau de saturação em bases (V%). Os  $R^2$  obtidos foram sempre superiores a 0,91 para todas as equações, as quais foram utilizadas para confecção dos gráficos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Os resultados indicam solos com predominância da fração argila (Tabela 05). Os latossolos e o Cambissolo Háplico foram classificados como muito argilosos, o que pode ser computado ao elevado grau de intemperismo, assim como à natureza do material de origem que são basaltos e argilitos. O Cambissolo Húmico foi classificado como argiloso, sendo o solo com menores teores de argila comparativamente aos demais, o que é justificado pelo fato de que, além de estar ainda em desenvolvimento, o material de origem granítico ser mais rico em areias quartzosas (Tabela 05).

Tabela 05. Composição granulométrica

Amostra	Areia	Silte	Argila
	g.kg <sup>-1</sup>		
LBw-1	52	154	794
LBw-2	85	254	661
LVdf	55	103	842
CXa	194	139	667
CHd	276	278	446

### 4.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA

Nos latossolos a caulinita foi o mineral predominante, com teores variando de 377 a 683 g.kg<sup>-1</sup>, seguida dos óxidos de Fe e Al e argilas do tipo 2:1 com hidróxido entre camadas (Tabela 06), o que está em conformidade com estudos desenvolvidos por BENNEMA e VETORI (1960) e GUALBERTO et al. (1987). Com exceção do LVdf, os teores de Hm e Gt podem ser considerados baixos. Devido apresentar alta CTC e elevada superfície específica (SE), a presença de minerais com hidróxido entre camadas (VHE), certamente exerce grande influência nos processos físico-químicos do solo. No horizonte C do CXa, verificou-se ainda reflexões de alta intensidade denunciando a presença de vermiculita/esmectita (Anexo 02, DRX 04), corroborado por altos valores de CTC.

Tabela 06. Composição mineralógica da fração argila<sup>(1)</sup> de cinco solos do Estado do Paraná (não cultivados).

Am	Classe de Solo	Horiz	Ct	Gb	Gt	Hm	Material Amorfo	Total	VHE	Mica	Vermiculita/Esmectita
1	LBw-1	B <sub>2</sub>	534	303	78	74	4	994	Inq	Ni	Ni
2	LBw-2	B <sub>2</sub>	566	176	99	51	7	899	Inq	Ni	Inq
3	LVdf	B <sub>2</sub>	377	352	Ni	204	3	937	Inq	Ni	Ni
4	CXa	C	556	69	8	4	4	641	Inq	Inq	Inq
5	CHd	B	683	76	66	Ni	9	834	Inq	Inq	Ni

(1) Ct (Caulinita) e Gb (Gibbsita) determinadas com base na perda de massa da amostra de argila por meio de análise termo gravimétrica (Jackson, 1979); Hm (Hematita) e Gt (Goethita) quantificadas com base no teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraído pelo Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB) e características obtidas por difratograma de raios-x (DRX) (Melo et al., 2001b); Material amorfo, determinado pela redução em peso da amostra pelo tratamento com oxalato de amônio (Melo et al., 2001b); Total = soma dos teores dos minerais (análise quantitativa); VHE, vermiculita com hidróxi entre lamelas. ni = mineral não identificado. Inq = mineral identificado e não quantificado por DRX (análise qualitativa).

GHIDIN et al. (2003a), o LBw-1 e LBw-2 foram enquadrados como cauliniticos, de acordo com a relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ki) e SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kr), (Ki > 0,75); o LVdf foi classificado como oxidico/gibbsítico (Ki e Kr < 0,75).

De acordo com GHIDIN et al. (2006a), confirma-se a presença em maior quantidade de Ct e menor presença de óxidos na toposseqüência, demonstrando que os solos das posições menos inclinadas são mais intemperizados. No perfil situado na posição mais alta e plana da pedoseqüência de Guarapuava, foram encontrados teores semelhantes de Hm e Gt, e teores elevados de Gb, devido ao fato de ser mais oxidico. Já, na posição mais baixa, constatou-se argilas 2:1, o que demonstra ser um perfil menos intemperizado. Esse comportamento diferenciado é atribuído a ação da drenagem lateral, onde a percolação da água no perfil remove o Si das partes mais altas (topo) carregando o para as partes mais baixas do relevo (HSU, 1989; GHIDIN et al., 2006a). Pode-se considerar a que o LVdf não apresenta ou tem muitos baixos teores de Gt, uma vez que não foi possível constatar reflexões desse mineral nos difratogramas de DRX (Anexo 02-DRX 03).

A ausência de Gt para o LVdf, pode ser atribuída às condições climáticas da região, caracterizada por clima com elevadas temperaturas, teores baixos de matéria orgânica e menor grau de umidade (SCHERTMANN e TAYLOR, 1989). Os baixos teores de óxidos de Fe nos CXa e CHd, foi considerado como uma decorrência da pobreza desse elemento no material de origem.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Os dados da Tabela 07 indicam materiais do solo altamente desbasificados, o que foi considerado como resultante da baixa quantidade de bases no material de origem e/ou alta de intensidade de intemperismo, situação esperada particularmente no caso dos latossolos. Embora os cambissolos estejam ainda em estágio de desenvolvimento incipiente, as amostras também revelam insignificantes teores de bases, provavelmente devido à pobreza das rochas que deram origem a esses solos.

Os valores correspondentes a atividade da fração argila demonstram solos com mineralogias distintas como inicialmente foi previsto. Os latossolos, como esperado, apresentaram argilas de baixa atividade. O Cambissolo Húmico apresentou atividade superior aos latossolos, porém inferior ao Cambissolo Háptico, cuja atividade da fração argila denuncia presença de argilas do tipo 2:1.

Tabela 07. Valores das variáveis químicas da amostra de horizonte B e C de cinco solos do Estado do Paraná (solos não cultivados).

Am	Classe de solo	Hor	pH KCl	pH H <sub>2</sub> O	ΔpH	cmolc.kg <sup>-1</sup>						T	AFA <sup>(4)</sup>	C g/Kg	V %
						Al <sup>(1)</sup>	H + Al <sup>(2)</sup>	Ca <sup>(3)</sup>	Mg <sup>(3)</sup>	K <sup>(3)</sup>	Na <sup>(3)</sup>				
1	LBw-1	B <sub>2</sub>	5,5	5,3	0,2	0,0	3,4	0,73	0,06	0,21	0,03	4,4	6	5,7	23
2	LBw-2	B <sub>2</sub>	4,3	4,9	-0,6	0,6	5,4	1,81	0,20	0,02	0,01	7,44	10	3,9	27
3	LVdf	B <sub>2</sub>	6,0	5,2	0,8	0,0	2,4	1,97	0,16	0,08	0,02	4,63	5	7,5	48
4	Cxa	C	3,7	5,1	-1,4	12,6	14,5	3,10	1,41	0,42	0,06	19,49	40	4,5	26
5	CHd	B	4,1	5,0	-0,9	2,1	4,18	2,01	0,09	0,02	0,02	6,32	22	8,8	34

(1) Valores obtidos com extração de KCl 1N e leitura por titulometria com NaOH; (2) Valores obtidos com extração de acetato de cálcio 1M e leitura por titulometria com NaOH; (3) Valores obtidos com extração de acetato de amônio e leituras para Ca e Mg por EAA, e K e Na por espectrofotômetro de chama. (4) AFA - Atividade da fração argila (AFA=T.100%/argila). ΔpH Positivo caracteriza solos com predomínio de cargas positivas no solo.

Na amostra do Latossolo Vermelho (LVdf) o pH em água é menor do que o pH em solução salina (KCl), indicando predomínio de carga positiva devido aos altos teores de óxidos de Fe e Al, o que implica em baixo valor de Kr (BENNEMA e VETTORI, 1960; CASTRO et al.,1972). Segundo esses autores, ocorre uma intensa troca entre o ânion provindo da solução salina, processo que é intensificado em soluções salinas de alta concentração.

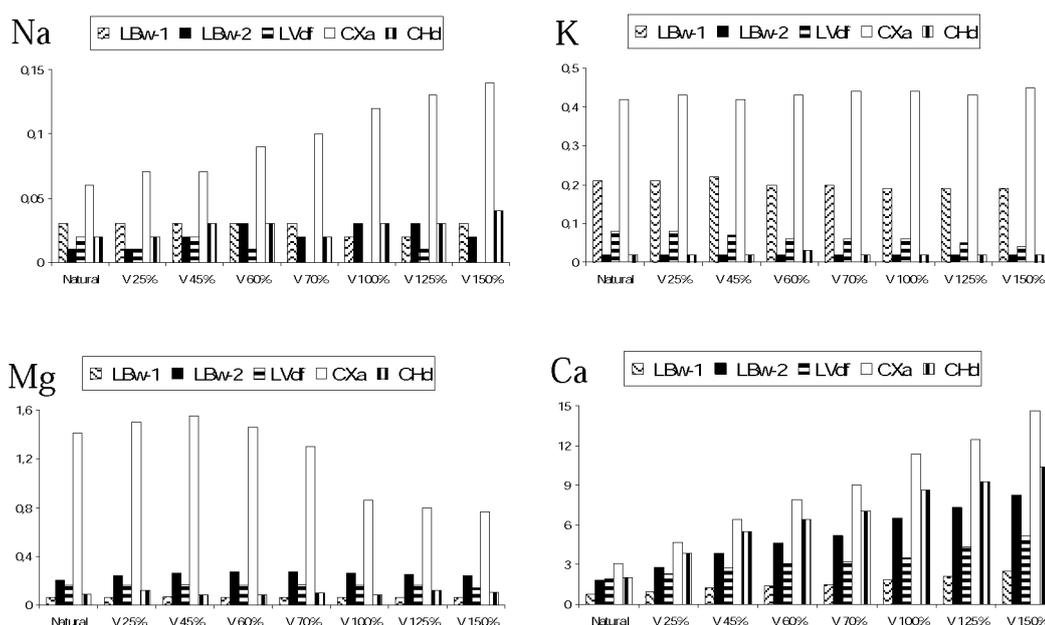
Na amostra LBw-1 (perfil 1) o ΔpH apresenta-se positivo indicando que predominam cargas elétricas positivas. Já, na amostra LBw-2, o valor de ΔpH é negativo confirmando predominância de cargas elétricas negativas.

Em ambas as amostras dos Cambissolos amostrados os valores de  $\Delta\text{pH}$  são negativos denunciando maior quantidade de cargas de sinal negativo.

#### 4.4 TEOR DE CÁTIONS ENCONTRADOS NOS TRATAMENTOS

As diferenças encontradas por FIGUEIREDO e ALMEIDA (1991), nos teores de  $(\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2})$  e  $(\text{H}^{+} + \text{Al}^{+3})$ , podem ser atribuídas a variação de pH e ao material de origem. A Figura 04 mostra o comportamento já esperado do Mg, o qual permanece praticamente constante com a adição de CaO. O teor de Ca aumentou como era previsto, sendo que o diferencial de elevações é atribuído às diferenças de cada solo, em função das doses pré-estabelecidas determinadas pela fórmula do V% e da análise química.

Figura 04. Resposta do Na, K, Mg e Ca em função dos tratamentos.



O  $\text{K}^{+}$  que, visto que não foi adicionado, permaneceu com os mesmos níveis. LIMA (1993), também adicionou corretivos e constatou também a não alteração nos níveis de K em dois solos podzólicos. Esse mesmo autor contudo observou aumento do  $\text{Na}^{+}$ , como também ocorreu nos cambissolos estudados neste trabalho. Essa elevação nos teores Na nesses cambissolos, é possivelmente uma função da

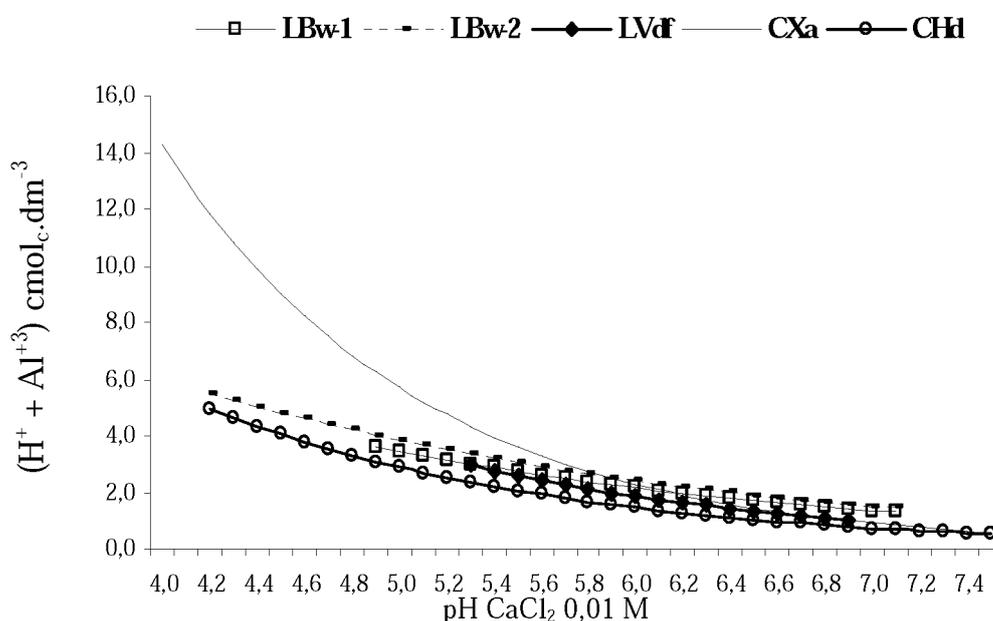
presença de argilas 2:1, as quais poderiam reter Na entre as camadas. No cambissolo com maior quantidade de argila 2:1 (Cxa) também constatou-se também aumento muito mais significativo do que o cambissolo (CHd), com menor quantidade de argilas 2:1.

#### 4.5 RELAÇÃO ENTRE pH E ACIDEZ POTENCIAL

O cambissolo CXa, com maiores quantidades de argilas 2:1, teve muito mais pertinência com a acidez potencial comparativamente aos demais solos, o que foi atribuído a uma maior retenção do  $H^+$  e do  $Al^{+3}$  nesse tipo de argila. Os solos LBw-2 e CHd, que apresentaram baixa quantidade de argilas 2:1 se comportaram de forma semelhante (Figura 05).

Como podemos observar na Figura 05, a acidez potencial sofre decréscimo com a elevação do pH, o que realmente confirma os resultados obtidos em outros trabalhos (BENNEMA e VETTORI, 1960; FIGUEIREDO e ALMEIDA, 1991; LIMA, 1993; OLIVEIRA et al., 1997), pois em pHs superiores a 5,0 (em água), não mais se evidencia Al trocável, devido possivelmente a mineralogia específica de cada solo.

Figura 05. Relação entre os teores de  $(H^+ + Al^{+3})$  e pH.



Nessa mesma figura, podemos verificar que houve neutralização da acidez potencial com a elevação das doses de corretivo. A aplicação de calcário é técnica mais utilizada na agricultura para a neutralização do ( $H^+ + Al^{3+}$ ) e elevação do pH em solos ácidos. Segundo CHAO e HARWARD (1962), os baixos valores de pH apresentados pelos solos de uma maneira geral, não se deve unicamente ao  $H^+$ , mas principalmente ao  $Al^{3+}$ . O comportamento dos solos observado na Figura 06, é uma função das reações ocorridas pela adição de CaO, o qual reage com muito mais eficiência e rapidez em relação aos demais corretivos comumente utilizados. Os resultados de ( $H^+ + Al^{3+}$ ) em relação ao pH (Figura 05), demonstram um decréscimo não linear em relação a aplicação do corretivo, o que pode ser atribuído a constituição mineralógica. As diferenças observadas entre os solos são em função das características específicas dos minerais presentes em cada solo.

Investigação desenvolvida com Podzólico Vermelho Amarelo e Podzólico Vermelho Escuro (LIMA, 1993), mostrou que o Al não foi detectado pela metodologia utilizada a partir do pH 5,5 (em água 1:1).

#### 4.6 RELAÇÃO ENTRE pH E GRAU DE SATURAÇÃO DE BASES (V%)

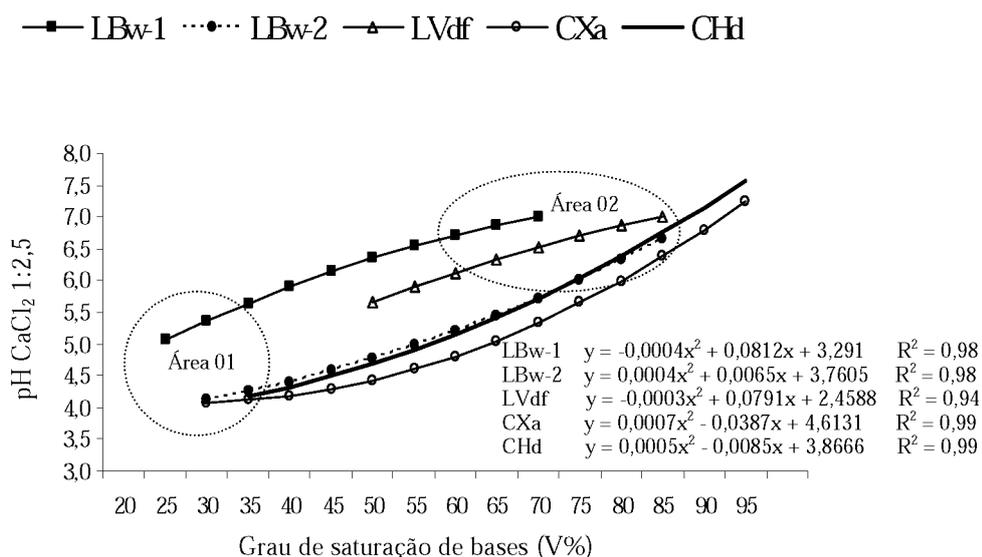
A Figura 06 mostra a relação entre o pH da solução de equilíbrio e o grau de saturação de bases das 5 amostras estudadas. Nessa mesma figura pode-se verificar que a equação que melhor se adaptou foi a que expressa função polinomial de segunda ordem.

O comportamento diferenciado das curvas obtidas, é atribuído as características mineralógicas específicas de cada solo (Anexo 02) e também as fontes de acidez dos mesmos. As amostras LBw-2, CXa e CHd, embora tenham apresentado argilas do tipo 2:1 em menor quantidade do que 1:1 (Tabela 06), o efeito das primeiras tende a prevalecer (MEHLICH, 1941).

Como podemos observar na Figura 06, o CHd apresenta um comportamento com elevado poder tamponante (formato côncavo na curva), o que não era esperado,

visto as altas quantidades de argilas 1:1 (Tabela 06), sendo que destas argilas previa-se comportamento próximo do linear. Este comportamento do CHd pode ser atribuído a presença de radicais ácidos fortes (dissociação de  $H^+$ ), presença de  $Al^{+3}$  e presença de argilas 2:1. Ainda, a CHd possui cerca de 50% da CTC efetiva ocupada com  $Al^{+3}$ , o que pode propiciar um maior efeito tamponante em baixos valores de pH, e cujo comportamento é menos influenciado devido a pequena quantidade de óxidos.

Figura 06. Relação entre pH da solução equilíbrio e grau de saturação por bases (V%).



Corroborando com resultados obtidos, MEHLICH (1942) encontrou maior tamponamento entre pH de 4,0 e 5,0 para argila 2:1 (esmectita), e pH de 6,0 a 7,0 para a argila 1:1 (caulinita).

Já o comportamento da curva referente ao LBw-1, demonstra maior poder tampão em pH acima de 6,0, possivelmente devido a ausência de  $Al^{+3}$ , visto que, acima de pH 5, esse elemento está precipitado, assim como pela dissociação de  $H^+$  ligado a gibbsita, goetita, hematita e, provavelmente, a caulinita. Na estrutura da caulinita encontramos a folha tetraédrica ( $SiO_2$ ), que possui PCZ de 2,5 e a folha octaédrica ( $Al_2O_3$ ) que tem valor de PCZ acima de 6. Dessa forma, o PCZ da caulinita é considerado como sendo uma média do PCZ dessas duas unidades estruturais, (em torno de 3,5), o que leva a admitir que a folha octaédrica pode contribuir com a dissociação de  $H^+$  para a solução em valores elevados de pH. Em

relação aos óxidos, já se sabe de longa data, que possuem altos valores de PCZ (FONTES et al., 2001), sugerindo dissociação em pHs elevados.

Já, o solo LVdf, apresentou comportamento muito próximo do linear, embora a equação polinomial de segunda ordem tenha se ajustado melhor, indicando praticamente o mesmo poder tamponante na faixa de pH trabalhado, ou seja, ficou demonstrado que, com a elevação do V%, temos a elevação do pH numa relação similar de dissociação de  $H^+$ .

Uma relação linear indica que existem diferentes pontos de dissociação de  $H^+$ , permitindo uma liberação regular de  $H^+$ , proveniente da caulinita, hematita e gibbsita, ao longo do pH estudado. Estudo de SHOVAL et al. (1999), constatou a existência de pelo menos 5 grupos de  $OH^-$  na caulinita, os quais demonstram comportamento distinto como radical ácido. A combinação de substâncias químicas, com diferentes pHs de dissociação, vem sendo utilizada em diferentes condições, como é o caso do pH SMP (SHOEMAKER et al., 1961), afim de obter uma relação linear entre pH e adição de ácido na solução do solo.

A diferença no comportamento entre as curvas representativas do LVdf e do LBw-1 (Figura 06), pode ser atribuída a presença de mais radicais ácidos fortes, embora tenha menor teor de caulinita e ausência de goetita para o primeiro solo, embora sejam pequenas as quantidades de argila 2:1 em ambas amostras, o LVdf apresenta valores mais elevados (Tabela 06). MEHLICH (1942) constatou comportamento aproximadamente linear para a caulinita, corroborando com observado para LVdf no presente trabalho.

Utilizando diferentes tipos de solo e trabalhando com quantidade relativamente grande de amostras do horizonte A e do B, muitos autores (CATANI e GALLO, 1955; CASTRO et al., 1972; RAIJ et al., 1983; QUAGGIO, 1986) obtiveram relação linear entre pH e V%. Contudo, ausência de relação linear entre pH e V%, para o horizonte B de vários Latossolos, foi constada por CASTRO et al. (1972), devido as variações na mineralogia. BENNEMA e VETTORI (1960) também não obtiveram sucesso ao relacionar pH e V% para horizontes B de Latossolos quando os valores de V eram menores que 40%. Em função dos dados obtidos no presente trabalho, a razão pela qual não ocorre relação linear entre

horizontes B nos Latossolos, deve-se provavelmente ao fato de possuírem composição mineralógica distintas. Ou seja, embora pertençam à mesma ordem de solo, os teores de hematita, goetita e caulinita variam muito entre as subordens. Por sua vez, o comportamento linear nos horizontes A, pode ser atribuído a presença de compostos orgânicos, assim como de minerais de argila de baixa atividade, como já foi constatado por MEHLICH (1942).

Além do comportamento diferenciado dos solos, como refletido pelas curvas, foi constatada uma grande variação nos valores de pH na faixa de 50% a 70% do grau de saturação de base. Como fica bem evidenciado na Figura 06, os solos oxidícos apresentaram maiores pHs a um mesmo grau de saturação por bases, seguido pelos caulinitícos e por aqueles com presença de argilas 2:1. Consideramos que esse comportamento pode ser atribuído a maior quantidade de  $H^+$  e  $Al^{+3}$  adsorvidos às argilas 2:1, uma vez que estes colóides, em função da maior quantidade de cargas, demonstram elevado potencial de tamponamento.

Estes resultados confirmam os dados obtidos por MEHLICH (1942) que constatou pHs mais elevados para um mesmo V% para os minerais 1:1, comparativamente àqueles com estrutura do tipo 2:1. BENNEMA e VETTORI (1960), também chegaram a mesma conclusão quando confrontaram dados de horizontes B de latossolos com elevado grau de intemperismo (Kr de 0,26), obtidos em levantamentos de solos realizados em alguns estados brasileiros. Esses últimos autores mostraram que solos com óxidos têm pH ainda mais elevado que solos com predomínio de argila do tipo 1:1.

Enfatizando o que foi relatado acima, tais fatos provavelmente estão ligados a presença de cargas, visto que solos que contém argilas do tipo 2:1, ou seja, minerais com carga permanente, determinam a ocorrência de  $H^+$  (troçável),  $Al^{+3}$  (troçável) e bases, mesmo em pH baixo, o que implica em maior poder de tamponamento. Enquanto isso, solos com predomínio de carga dependente tem baixos teores de Al e bases, e insignificante alteração de carga. Outro fator a ser também considerado baseia-se no comportamento ácido fraco ou forte dos radicais OH dos minerais. Os radicais dos óxidos de  $Fe^{+2}$  e  $Al^{+3}$  possuem caráter de ácido mais fraco que a maioria dos observados para óxidos silicatados, como pode ser

visto em relação ao PCZ. Isto é, um óxido, sem presença de base, pode apresentar um pH maior que 5, enquanto uma argila silicatada, na mesma condição, possui um pH próximo a 4. Ainda, baixa CTC dos solos com óxido determina um pequeno número de determinadores de potencial no equilíbrio solo/solução como evidencia a Figura 04.

Trabalho realizado por CHAO e HARWARD (1962), onde satura as argilas bentonita, illita e caulinita com Ca, mostra que o comportamento das curvas de equilíbrio são menos evidentes, quando estas estão saturadas com Al, do que as saturadas com H, atingindo valores maiores de pH com menores V%. Esse resultado reforça os dados obtidos na presente investigação, confirmando que simplesmente uma relação linear não ocorre quando se trabalha com argilas saturadas com  $Al^{+3}$  e  $H^{+}$ .

Os resultados obtidos mostram também que o V% apresenta uma correlação significativa com os valores de pH, confirmando o encontrado por CATANI e GALLO (1955) quando trabalharam com 85 amostras do horizonte A de solos do Estado de São Paulo e por RAIJ et al. (1983).

Contudo, examinando os dados da Tabela 06 e a Figura 06, verificamos que mudanças significativas ocorrem de acordo com o horizonte estudado (Bw, Bi e C) e os minerais presentes na fração argila, o que está em consonância com o encontrado também por CASTRO et al. (1972), que utilizou 158 amostras de solos de horizontes diferenciados de todo o Brasil. Este autor ainda, evidencia um comportamento linear em relação pH e V%, de modo que os dados apresentados com todas as amostras, demonstram uma dispersão dos pontos, de modo que poderia ser representado por outra tendência, onde mostrariam um comportamento mais coerente.

Os dados gerados no presente estudo confirmam os apresentados por SHOEMAKER et al. (1961). Estes autores, ao incubaram 14 amostras de solos, de horizontes A e B, por 17 meses com  $CaCO_3$ , obtiveram relação não linear entre o pH obtido e as doses crescentes.

Analisando comparativamente pontos de baixa (área 01-Figura 06) e alta (área 02-Figura 06) saturação por bases, observa-se comportamento semelhante, o

que pode ser atribuído a maior capacidade de tamponamento. Os radicais ácidos fortes são responsáveis pela retenção dos íons determinantes de potencial em pontos de baixo V%. À medida que aumenta o V%, de 40 a 70%, este tamponamento vai se distinguindo de acordo com a constituição mineralógica de cada solo e também dos radicais presentes. Desta forma, com um V superior a 70%, o comportamento semelhante (área 02), fica novamente evidente, podendo ser atribuído, além da neutralização dos radicais que estavam retendo  $Al^{3+}$  e  $H^+$ , mas também a formação de cargas negativas, ainda que teoricamente a valores de 100% do grau de saturação por bases, teríamos um pH 7, o que mostraria um comportamento semelhante para todas as amostras.

Ainda CATANI e GALO (1955), com o intuito de melhorar o processo da correção da acidez, elaboram uma tabela para uma determinação rápida e fácil da quantidade de corretivo a ser adicionado ao solo, baseados na existência de correlação entre pH e V%. Os resultados obtidos no presente trabalho demonstram que as relações entre pH e V% são específicas, devido as diferenças nos teores dos minerais presentes e composição mineralógica de cada solo, como mostra a Figura 01 e a Figura 06, quando é minimizada a influencia da matéria orgânica.

#### 4.7 RELAÇÃO ENTRE pH E DEMAIS VARIÁVEIS

Ao contrário do que é normalmente preconizado, os solos com maior grau de intemperismo não apresentaram  $Al^{3+}$  na forma trocável (Tabela 07). Corroborando com resultados obtidos, GUALBERTO et al. (1987) não constataram  $Al^{3+}$  trocável em solo de elevado grau de intemperismo da região do Planto Central. A ocorrência de alta quantidade  $Al^{3+}$  trocável não é uma característica intrínseca de solos com elevado grau de intemperismo segundo AMEDEE e PEECH (1976). Esse fato pode ser atribuído a formação de gibbsita, e remoção de  $H^+$  do sistema, mantendo níveis de pH acima de 5, por processos que não podemos explicar.

Os dados obtidos, conforme mostrados na Figura 06, indicam que não foi possível atingir níveis de saturação por bases de 100, 125 e 150%, através das doses

calculadas. A não obtenção do V% calculado, vem sendo constatado tanto em condição de campo (OLIVEIRA et al., 1997) como em laboratório (REGINATO, 1988; MUNHOZ, 1979; ANJOS, 1991). Em condições de campo (sistema aberto), as reações estão sujeitas a alterações causadas por inúmeros fatores. Já, em laboratório (sistema fechado), embora se tenha maior controle dessas mesmas condições, mesmo assim o V% calculado não tem sido obtido.

Contudo, CATANI e GALLO (1955), considerando que o pH é uma conseqüência do V%, recomendam grau de saturação por bases de 70%, para os solos do Estado de São Paulo, em profundidades de 15cm, para atingirem um pH de 6,5, o que é confirmado pelo trabalho que relaciona pH e V% e pela equação ( $pH = 0,03126x + 4,288$ ).

Os elevados valores de coeficiente de determinação obtidos (Tabela 08), entre pH, soluções (pH em água e CaCl<sub>2</sub>) e relações (1:1 e 1:2,5), indicam que as determinações de pH testados neste trabalho, apresentaram sensibilidade equivalente, o que também foi observado por outros autores (CASTRO et al., 1972; LIMA, 1993). Elevados coeficientes de determinação para Ca trocável, e demais parâmetros relacionados, como soma de bases e CTC efetiva, também eram esperados devido a adição de CaO. Do mesmo modo, a adição de CaO propiciou decréscimo de (H<sup>+</sup> + Al<sup>+3</sup>), determinando uma alta relação com pH em água 1:1. Já, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> não foram consistentes, dado as variações entre os diferentes tipos de solo (Tabela 07).

Tabela 08. Coeficiente de determinação entre pH 1:1 H<sub>2</sub>O e as demais variáveis para amostras do horizonte B e C de cinco solos do Paraná.

pH 1:1 H <sub>2</sub> O	pH 1:2,5 H <sub>2</sub> O	pH 1:1 CaCl <sub>2</sub>	pH 1:2,5 CaCl <sub>2</sub>	Al	H <sup>+</sup> + Al <sup>+3</sup>	Ca	Mg	K	Na	SB	CTC <sub>e</sub>	CTC
LBw-1	99	96	95	-	91	96	35ns*	77	17	96	96	21
LBw-2	100	99	98	42	90	98	10ns*	30ns*	25	98	98	82
LVdf	99	99	95	-	88	91	12	91	17	91	91	76
CXa	100	100	100	59	84	95	60	24	94	93	10ns*	35
CHd	100	99	100	70	98	94	0	35ns*	31	94	84	79

\*ns = não significativo ao valor igual ou menor que 5% de probabilidade. - = dados não gerados pela ausência.

A relação entre pH em H<sub>2</sub>O mostrou-se não significativa com a CTC<sub>e</sub> para solo CXa, o que é atribuído a presença das cargas permanentes devido a presença de argilas do tipo 2:1.

Pode-se notar, ainda, que o LBw-1 e o LVdf, que têm ΔpH positivo, (Tabela 07), quando relacionados com o Al<sup>+3</sup>, não foi obtida nenhuma correlação, o que foi atribuído ao fato de não apresentarem acidez trocável (Tabela 07).

## 5 CONCLUSÕES

Os dados do presente trabalho mostraram que :

1. Solos com mineralogia diferenciada apresentaram relação variada entre o grau de saturação de bases e pH, específicas para cada classe estudada;

2. As curvas que representam a relação entre pH e V% não foram lineares, apresentando formato convexo para os solos com predominância de argilas 1:1 e óxidos, e côncavo para solos com presença de argilas 2:1. O formato convexo nas curvas, foi considerado com consequência da formação de cargas negativas e dissociação de  $H^+$  a valores elevados de pH (acima de pH 5). O formato côncavo foi atribuído a presença de argilas com cargas permanentes, assim como maior dissociação de  $(H^+ + Al^{+3})$  a valores menores de pH (abaixo de pH 5);

3. Para um mesmo pH, solos com predomínio de caulinita e óxidos apresentaram valores inferiores de V%, comparativamente aos solos com argilas 2:1;

4. Os solos com maior grau de intemperismo mostraram um maior poder tamponante em valores mais elevados de pH, e os solos menos intemperizados apresentaram maior poder tampão a valores menores de pH;

5. O mineral predominante na fração argila foi a caulinita, o que permitiu que os solos fossem classificados como cauliniticos, com exceção do LVdf que foi enquadrado como oxídico/gibbsitico. Os solos estudados apresentaram minerais de argila do tipo 2:1 com hidróxido entre camadas;

6. A calagem aplicada não foi suficiente para atingir o V% previamente estabelecido, o que pode estar relacionado a uma subestimação da acidez pela método de análise química utilizado;

7. A metodologia empregada para quantificar o  $(H^+ + Al^{+3})$ , não foi eficiente, visto que, em alguns solos, esses elementos foram detectados mesmo quando aplicadas elevadas dosagens do corretivo, casos em que o pH foi superior a 7,0.

## 6 BIBLIOGRAFIA

ADAMS, F. **Soil Acidity and Liming**: The chemistry of Soil Acidity. Grant W. Thomas and William L. Hargrove. Second Edition. Number 12 in the series Agronomy Publisher Madison. Wisconsin, USA. p. 380, 1984.

ALCARDE, J. C. **Seminário Sobre Corretivos Agrícolas**: Corretivos da acidez dos Solos: Características de Qualidade. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ. Fundação Cargill. Piracicaba – São Paulo. cap. III, p. 97, 1985.

ALLEN, B. L.; HAJEK, B. F. **Minerals in Soil Environments**: Mineral Occurrence in Soil Environments. Published by: Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

AMEDEE, G.; PEECH, M. **The Significance of KCl-extractable Al(III) as an Index to Lime Requirement of Soils of the Humic Tropics**. Soil Science. Wisconsin, USA. 121: 227-233, 1976.

ANJOS, A. dos. **Estudo do calcário da formação Irati** – São Mateus do Sul, Pr – como corretivo da acidez do solo. UFPR. 128 pag. (tese de mestrado), Curitiba, PR. 1991.

APPEL, C. et al. **Point of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electracoustic Mobility**. Geoderma, v: 113, p. 77-93, 2003

BENNEMA, J; VETTORI, L. **The Influence of the Carbon/Clay and Silica/Sesquioxides Ratios on the pH of Latosols**. 7<sup>th</sup> International Congress of Soil Science. Madison, Wisconsin, USA. v: 34, p. 244-250, 1960

BESOAIN, E. **Mineralogia de Arcillas de suelos**. San José: Instituto Interamericanos de Cooperativas para a agricultura. 1985.

BOLETIN TÉCNICO 100. **Recomendações de Adubação e Calagem para o Estado de São Paulo**. Instituto Agrônomo – FUNDAG. Campinas – SP. 2<sup>a</sup> Edição – revisada e atualizada. Instituto Agrônomo/Fundação IAC. 1997

BOLLAND, M. D. A.; POSNER. A. M.; QUIRK, J. P. **Surface Charge on Kaolinites in Aqueous Suspension**. Australian Journal Soil Res., v: 14, p. 197-216, 1976.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Colóides do Solo: Sua natureza e Significação Prática. Trad. Antônio B. Neiva Figueiredo F<sup>o</sup>. 7<sup>a</sup> Edição. Ed. Freitas Bastos. Rio de Janeiro, p. 200-205, 1989.

BUENO, W. A. **Ligação de Hidrogênio**. Editora da Universidade de São Paulo – Editora McGraw-Hill do Brasil, LTDA. São Paulo. 1978.

CASTRO, A. F.; BARRETO, W. O.; ANASTÁCIO, M. L. A. **Correlação entre pH e grau de Saturação de Bases de alguns Solos Brasileiros**. Pesquisa Agropecuária Brasileira. v: 7, p. 9-17, 1972.

CATANI, R. A.; GALLO, J. R. **Avaliação da Exigência em Calcário dos Solos do Estado de São Paulo, Mediante Correlação entre o pH e a Porcentagem da Saturação de Bases**, Revista de Agricultura, Piracicaba, SP. v: 30, p.49-60, 1955.

CHAO, T. T.; HARWARD, M. E. **Nature of Acid Clays and Relationships to Ion Activities and Ion Ratios in Equilibrium Solutions**. Soil Science. Wisconsin, USA. v: 93, p. 246-253, 1962.

CHAVES, J. C. D., PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. **Especiação Química da Solução do Solo para Interpretação da Absorção de Cálcio e Alumínio por Raízes de Cafeeiro**. Pesquisa Agropecuária Brasileira. 26(3):447-453, 1991.

COLEMAN, N. T.; THOMAS, G. W. **Soil Acidity and Liming: The Basic chemistry of Soil Acidity**. Number 12 in the series. Agronomy. American Society of Agronomy, Publisher Madison, Wisconsin, USA. 1967.

COSTA, J. V. B. **Formação, Caracterização e Classificação dos Solos**. Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, p. 264, 1963.

DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments: Kaolin and Serpentine Group Minerals**. Published by: Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

EMBRAPA. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná**. TOMO I. EMBRAPA – SNLCS/SUDESUL/IAPAR. Boletim de Pesquisa No 27. Curitiba, Paraná. 1984a.

EMBRAPA. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná**. TOMO II. EMBRAPA – SNLCS/SUDESUL/IAPAR. Boletim de Pesquisa No 27. Curitiba, Paraná. 1984b.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro: EMPRAPA, p. 412, 1999.

EVANS, C. E.; KAMPRATH, E. J. **Lime Response as Related to Percent Al Saturation, Solution Al, and Organic Matter Content**. Soil Science Society of America Proceedings, Wisconsin, USA. v: 34, p. 893-897, 1970.

FIGUEIREDO, O. A. R.; ALMEIDA, J. A. **Quantificação das Formas Trocáveis e Não Trocáveis de Alumínio em Solos Ácidos do Estado de Santa Catarina.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. Campinas, SP. v: 15, p. 151-156, 1991.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. **Eletroquímica das Partículas Coloidais e sua Relação com a Mineralogia de Solos Altamente Intemperizados.** Revisão. Scientia Agrícola, V: 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FROST, R. L.; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; KLOPROGGE, J. T. **Modification of the Kaolinite Hydroxyl Surfaces Through the Application of Pressure and Temperature, Part III.** Journal of colloid and Interface Science. v: 214, p. 380-388, 1999.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. **Topossequência de Latossolos Originados de Rochas Basálticas no Paraná. I – Mineralogia da fração Argila.** Revista Brasileira de Ciências do Solo. Campinas, SP. v: 30, p. 293-306, 2006a.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. **Topossequência de Latossolos Originados de Rochas Basálticas no Paraná. II – Relação entre Mineralogia da fração Argila e Propriedades Físicas dos Solos.** Revista Brasileira de Ciências do Solo. Campinas, SP. v: 30, p. 293-306, 2006b.

GUALBERTO, V.; RESENDE, M.; CURI, N. **Química e Mineralogia de Latossolos, com Altos Teores de Ferro, da Amazônia e do Planalto Central.** Revista Brasileira de Ciências do Solo. Campinas, SP. v: 11, p. 245-252, 1987.

HELYAR, K. **Manejo da Acidez do Solo a Curto e a Longo Prazos.** POTAFOS - Encarte Técnico. Informações Agronômicas Piracicaba, São Paulo. N<sup>o</sup> 104, 2003.

HSU, P. H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments.** 2 ed. Madison: Soil Science Society of America Journal, Wisconsin, USA. p. 331-378, 1989

HUE, N. V; GRADDOCK, G. R.; ADAMS, F. **Effect of Organic Acids on Aluminum Toxicity in Subsoils.** Soil Science Society of America Journal. Wisconsin, USA, v: 50, p.28-34, 1986.

IAPAR. **Cartas Climáticas do Paraná.** Londrina, v. 1.0, 2000, 1 CD ROOM.

IAPAR. **Manual de Química de Solo e controle de Qualidade.** Londrina, Circular N<sup>o</sup> 76, 1992.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis** – Advanced Course. Madison, Wisconsin, USA. Prentice-Hall, p. 895, 1979.

JORGENSEN, R. G. **Micorbial Biomass**: Metodos in Applied Soil Microbiology and Biochemistry, Alef, K. Nannipieri. P. Eds. Academic Press, London, p. 375-384, 1995.

KIEHL, E. J. **Manual de Edafologia**: Relação Solo-Planta. Editora Agronômica Ceres. São Paulo – SP. 1979.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray, diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley e Sons, p. 179, 1954.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. Tradução da 4ª Edição Inglesa. Traduzido por MAAR, J. H. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. 1991.

LANARV, ?????

LIMA, M. R. **Dinâmica de Nutrientes em função da Calagem de Solos Arenosos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 1993.

LOMBARDI, K. C.; GUIMARÃES, J. L.; MANGRICH, A. S.; MATOSSO, N., ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. **Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region**. Journal Brazilian chemistry Society. v: 13, N° 2, p. 270-275, 2002.

LOYOLA JR., E.; PAVAN, M. A. **Seletividade de Troca de Cátions em Solos Ácidos**. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Campinas, SP. v: 13, p. 131-138, 1989.

MALAVOLTA, E. **Seminário sobre Corretivos Agrícolas**: Reação do Solo e crescimento das Plantas. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ. Fundação Cargill. Piracicaba – São Paulo. Cap. I p. 51, cap. X, p. 315, 1985.

Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo – Núcleo Regional Sul. Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. Porto Alegre, RS. 2004.

McBRIDE, M. B. **Minerals in Soil Environments**: Surface Chemistry of Soil Minerals. Published by: Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

McLEAN, E. O.; WATSON, M. E. **Potassium in Agriculture**: Plant Available potassium soil measurements. Published by: American society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin USA. 1985.

MEHLICH, A. **Base Unsaturation and pH 1 N Relation to Soil Type.** Soil Science Society of America Proceedings. Wisconsin, USA. v: 6, p. 150-156, 1941.

MEHLICH, A. **The Significance of Percentage Base Saturation and pH 1 N Relation to Soil Differences.** Soil Science Society of America Proceedings. Wisconsin, USA. v: 7, p. 167-173, 1942.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. **Iron Oxide Removal From Soils and Clays by a Ditionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate.** In: Nat. conf. on clays and clay minerals, 7, Washington, D.C. 1958, Proc, New York, Pergamon Press, p. 317-327, 1960.

MELO, F. A. F. **Seminário sobre Corretivos Agrícolas: Origem, natureza e componentes da Acidez do Solo: Critérios para Calagem.** Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ. Fundação Cargill. Piracicaba – São Paulo. cap. II p. 67, 1985.

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. **Chemical and Mineralogical Properties fo Kaolinite – rich Brazilian soils.** Soil Science Society America Journal Madison, USA.v: 65, p. 19-32, 2001.

MUNHOZ, F. G. **Curvas de neutralização em alguns solos do estado do Paraná.** Revista do Setor de Ciências Agrárias. Curitiba, Paraná. 1:3-8, 1979.

OLIVEIRA, E. L.; PARRA, M. S.; COSTA, A. **Resposta da Cultura do Milho, em um Latossolo Vermelho-Escuro Álico, à Calagem.** Revista Brasileira de Ciências do Solo, Campinas, SP. v: 21, p. 65-70, 1997.

PAULLETI, V. **Nutrientes: Teores e Interpretações.** 2ª Edição. Fundação ABC para Assistência e Divulgação Técnica Agropecuária. Castro. Paraná. p. 86, 2004.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. **Chemical and Mineralogical Characteristics of Selected Acid Soils of The State of Parana, Brazil.** Turrialba, v: 35, 2, p. 131-139, 1985.

PRATT, P. F. **Química do Solo: Curso Intensivo;** Tradução de A. nascimento e L. Vettori. Rio de Janeiro, Aliança para o progresso, p. 88, 1966.

QTAITAT, M. A.; AL-TRAWNEH, I. N.; **Characterization of Kaolinita of the Baten El-Ghoul Region/South Jordan by Infrared Spectroscopy.** Elsevier. [www.elsevier.com/locate/saa](http://www.elsevier.com/locate/saa). Spectrochimica Acta Part A 61, 1519-1523, 2005

QUAGGIO, J. A. **Simpósio Avançado de Química e Fertilidade do Solo: Reação do Solo e seu Controle.** Fundação Cargill. Campinas, SP. p. 9-39, 1986.

QUAGGIO; J. A.; RAIJ; B. V. **Determinação do pH em Cloreto de Cálcio e da Acidez Total. In: Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.** Editado pelo Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, SP. Cap. 10. p. 181-188, 2001.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A. et al. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais:** Determinação de Alumínio, Cálcio e Magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. Instituto Agronômico de Campinas. SP. p. 213, 2001.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do Solo e Adubação:** Acidez e Calagem. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. Editora Agronômica Ceres Ltda. Piracicaba, SP. p. 343, 1991.

RAIJ, B. V.; CAMARGO, A. P.; CANTARELLA, H.; SILVA, N. M. **Alumínio Trocável e Saturação em Bases como Critério para Recomendação de Calagem.** Revista Científica do Instituto Agronômico. Campinas, SP. Artigo N° 13, v: 42, p. 149-156, 1983.

RAIJ, B. V. **Simpósio Avançado de Química e Fertilidade do Solo:** Propriedades Eletroquímicas de Solos. Fundação Cargill. Campinas, SP. p. 9-39, 1986.

RAI, D; KITTRICK, A. J. **Minerals in Soil Environments:** Mineral Equilibrium and the Soil System. Published by: Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

SCHAEFER, C. E.; FRANCELINO, M. R.; SIMAS, F. N. B.; ALBUQUERQUE FILHO; M. de. **Ecosistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima.** Viçosa: Neput, p. 192, 2004.

SHOVAL, S.; YARIV, S.; MICHAELIAN, K. H.; LAPIDES, I.; BOUDEVILLE, M.; PANCZER, G. **A Fifth OH-Stretching Band in IR Spectra of Kaolinites.** Journal of Colloid and Science. v: 12, p. 523-529, 1999.

SCHULZE, D. G. **Minerals in Soil Environments:** An Introduction to soil Mineralogy. Published by: Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

SCHWERTMANN, U; TAYLOR, R. M. **Minerals in Soil Environments:** Iron Oxides. Published by: Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

SHOEMAKER, H. E; McLEAN, E. O; PRATT, P. F. **Buffer Methods for determining Lime Requirement of Soils with appreciable amounts of Extractable Aluminum.** Soil Science, v: 25, p. 274-277, 1961.

SHOVAL, S.; YARIV, S.; MICHAELIAN, K. H.; LAPIDES, I.; BOUDEVILLE, M.; PANCZER, G. **A Fifth OH-Stretching Band in IR Spectra of Kaolinites.** Journal of Colloid and Science. v: 12, p. 523-529, 1999.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils.** University of California at Berkeley. Oxford University Press. New York, 1989.

TAMANINI, C. R. **Recuperação de Áreas Degradadas com a Utilização de Biossólido e Gramínea Forrageira.** Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Agrárias, Curso de Pós Graduação em Ciências do Solo. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná. 2004.

TAKACHI, C. Y; PAVAN, M. A. **Efeito da Natureza e da Força Iônica do Cátion na Acidez da Solução do Solo.** Revista Brasileira de Ciências do Solo. Campinas, SP. v: 19, p. 15-18, 1994.

TISDALE, S. L; NELSON, W. L; BEATON, J. D. **Soil Fertility and Fertilizers.** Basic Soil – Plant Relationships. Fourth Edition. Macmillan Publishing Company. New York, USA. 1985.

TORRENT, J; CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. **Geoderma.** Amsterdam, v. 37, p. 5766, 1986.

WUTKE, A. M.; Acidez. In: MONIZ, A. C., **Elementos de Pedologia.** São Paulo. Editora universidade de São Paulo. p. 149–168, 1972.

WHITTIG, L. D; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: Klute, A. **Methods of Soil Analysis.** Madison: American Society of Agronomy, p. 331-362, 1986.

**ANEXO 01. VALORES DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS SUBMETIDAS À  
DOSES CRESCENTES DE CORRETIVO**



Tabela 04. Valores das variáveis químicas da amostra de horizonte C de um Cambissolo Háplico húmico alumínico típico da região de São José dos Pinhais, submetidas à doses crescentes de corretivo.

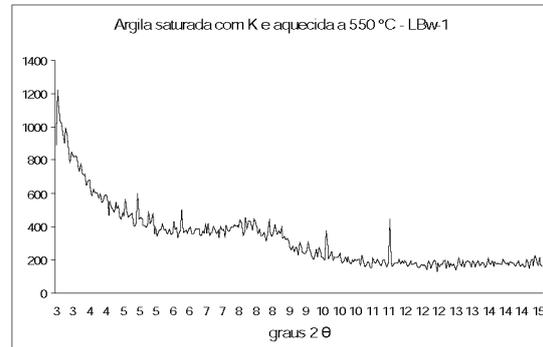
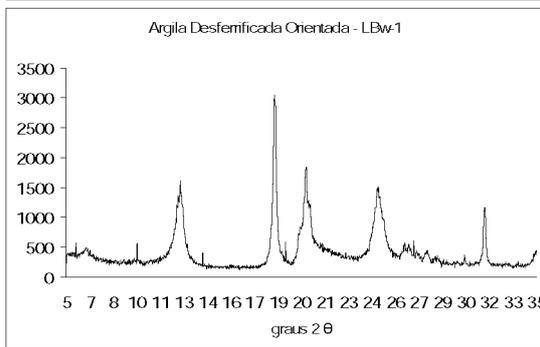
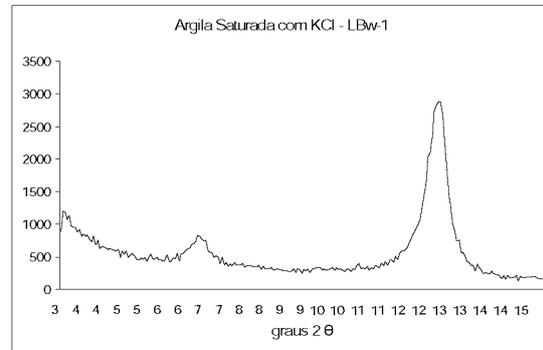
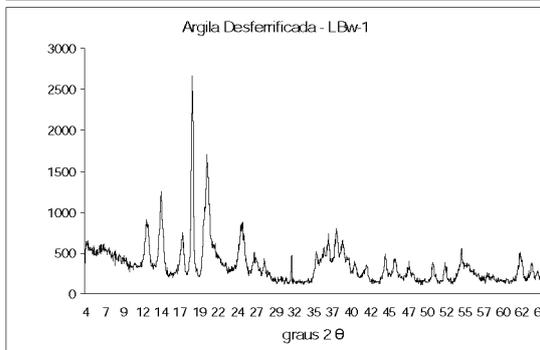
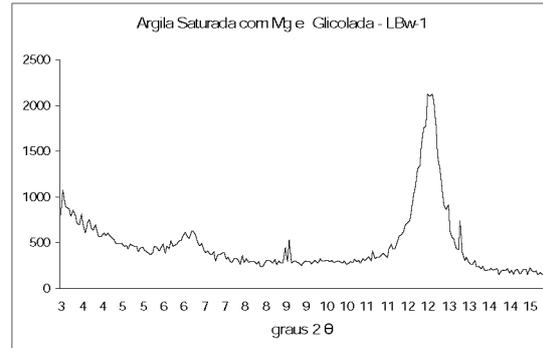
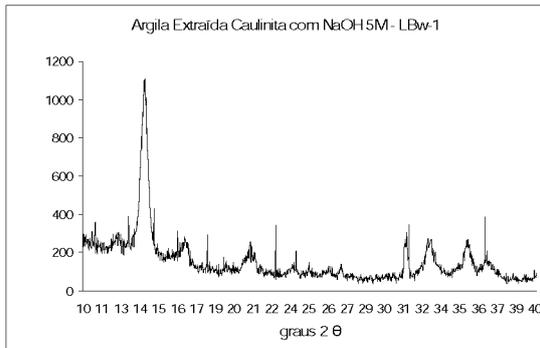
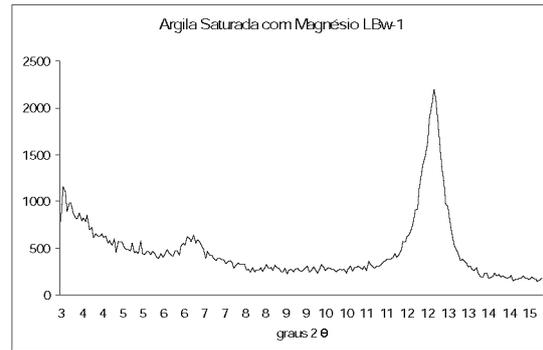
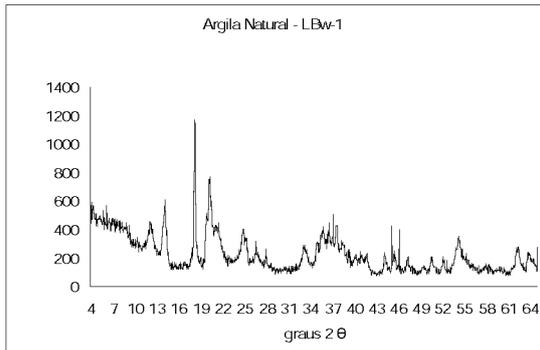
CXa	Testemunha	Trat. 1	Trat. 2	Trat. 3	Trat. 4	Trat. 5	Trat. 6	Trat. 7
Na	0,06	0,07	0,07	0,09	0,10	0,12	0,13	0,14
K	0,42	0,43	0,42	0,43	0,44	0,44	0,43	0,45
Ca	3,10	4,69	6,46	7,93	9,03	11,35	12,50	14,63
Mg	1,41	1,50	1,55	1,46	1,30	0,86	0,80	0,76
(H+Al)	14,48	12,18	7,98	4,73	3,38	1,60	0,63	0,43
Al	12,6	8,6	3,1	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
SB	4,99	6,69	8,5	9,91	10,87	12,77	13,86	15,98
t	17,59	15,29	11,6	10,41	10,87	12,77	13,86	15,98
T	19,47	18,87	16,48	14,64	14,25	14,37	14,49	16,41
V%	26	35	52	68	76	89	96	97
M%	65	46	19	3	0	0	0	0

Tabela 05. Valores das variáveis químicas da amostra de horizonte B<sub>2</sub> de um Cambissolo Húmico distrófico típico da região de São José dos Pinhais, submetidas à doses crescentes de corretivo.

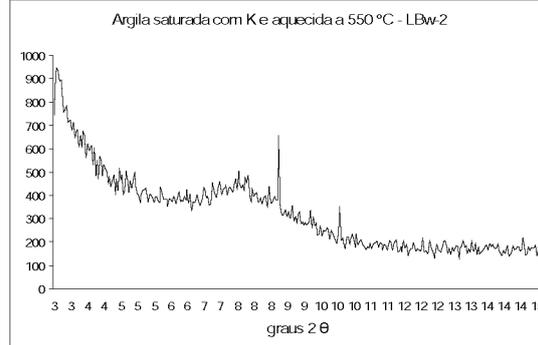
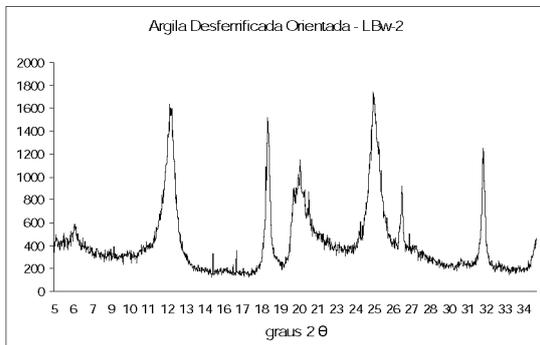
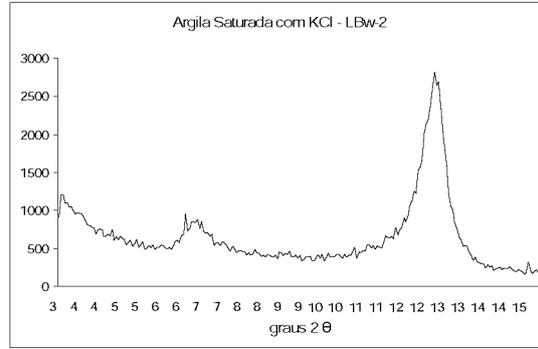
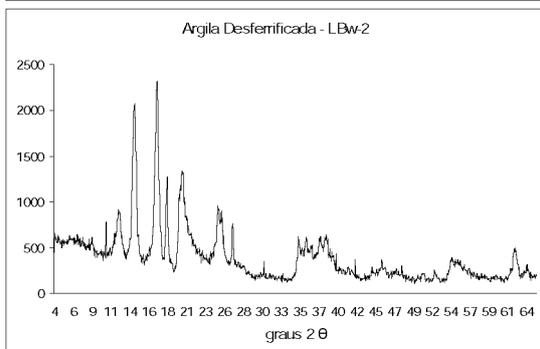
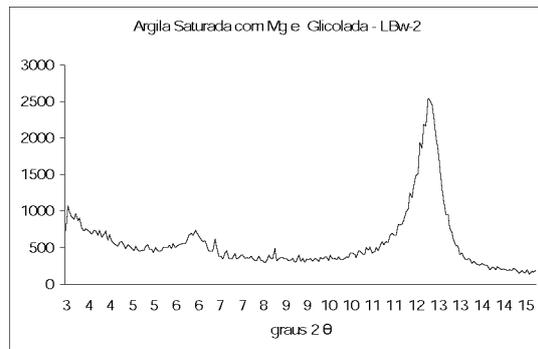
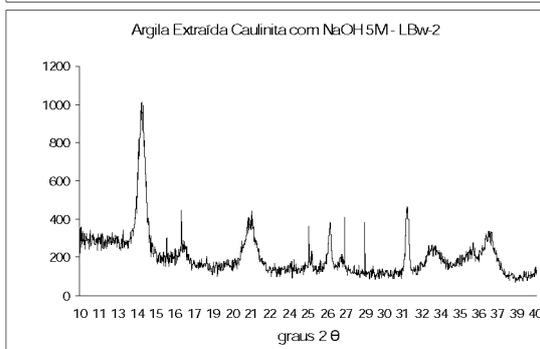
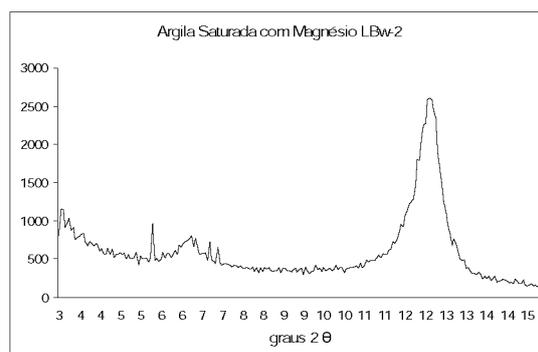
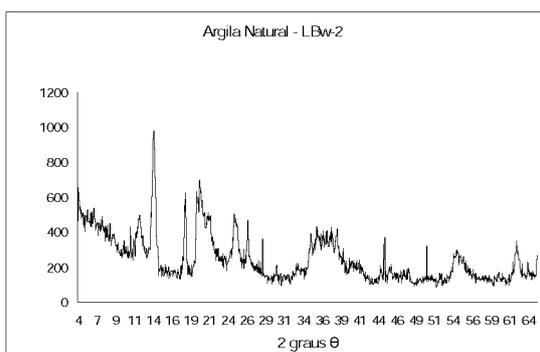
CHd	Testemunha	Trat. 1	Trat. 2	Trat. 3	Trat. 4	Trat. 5	Trat. 6	Trat. 7
Na	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04
K	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Ca	2,01	3,87	5,47	6,40	7,06	8,63	9,28	10,40
Mg	0,09	0,12	0,08	0,08	0,10	0,08	0,12	0,11
(H+Al)	4,18	2,80	1,73	1,35	0,98	0,58	0,35	0,40
Al	2,1	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SB	2,14	4,03	5,6	6,54	7,2	8,76	9,45	10,57
t	4,24	4,53	5,6	6,54	7,2	8,76	9,45	10,57
T	6,32	6,83	7,33	7,89	8,18	9,34	9,8	10,97
V%	34	59	76	83	88	94	96	96
M%	33	7	0	0	0	0	0	0

**ANEXO 02. DIFRATOGRAMA DE RAIO-X (DRX) DOS SOLOS  
ESTUDADOS**

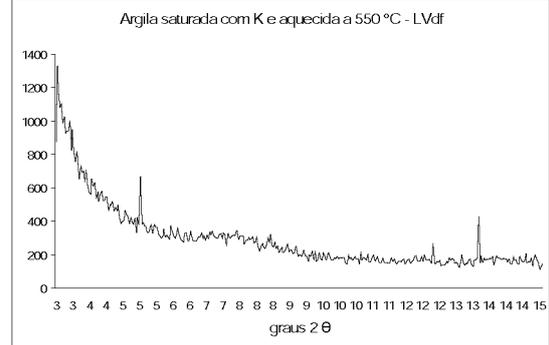
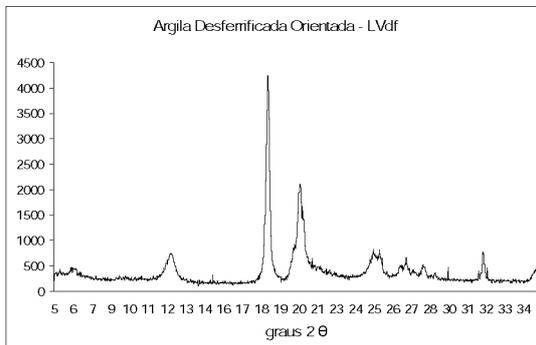
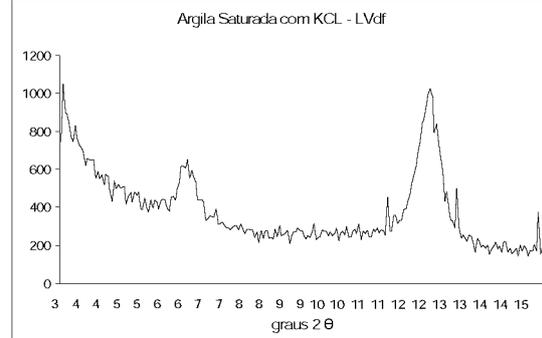
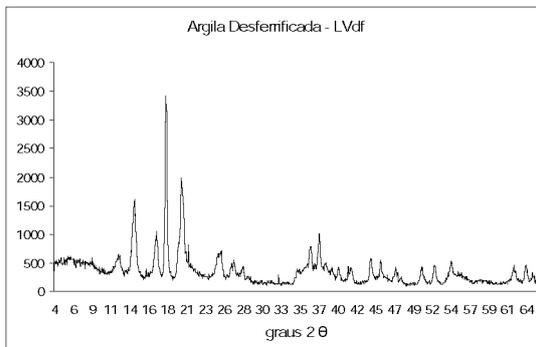
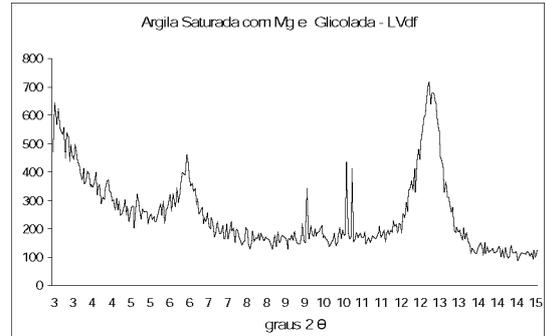
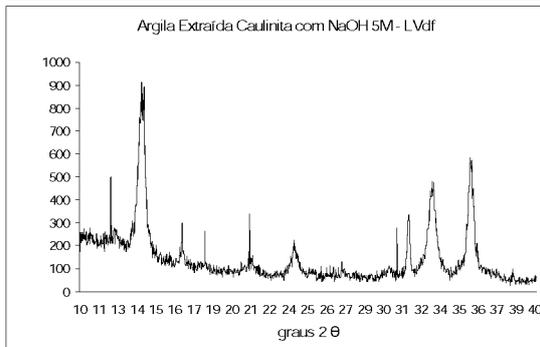
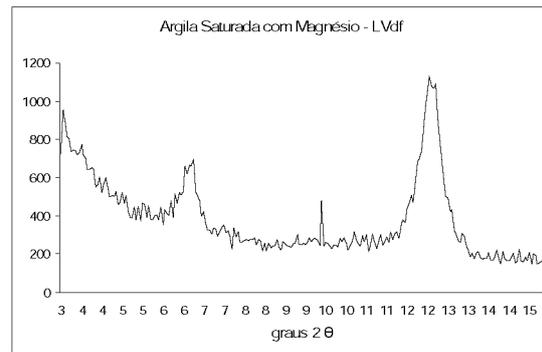
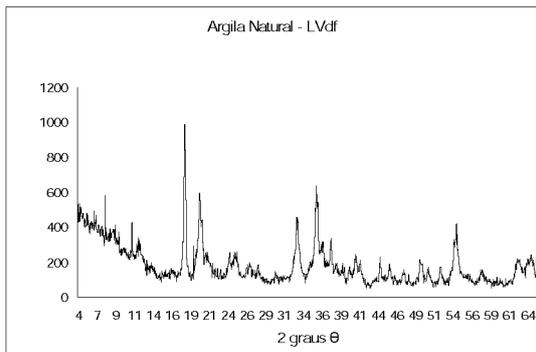
# DRX 01. Latossolo Bruno ácrico húmico (LBw-1).



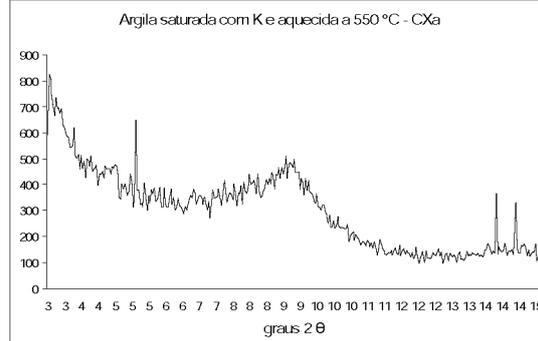
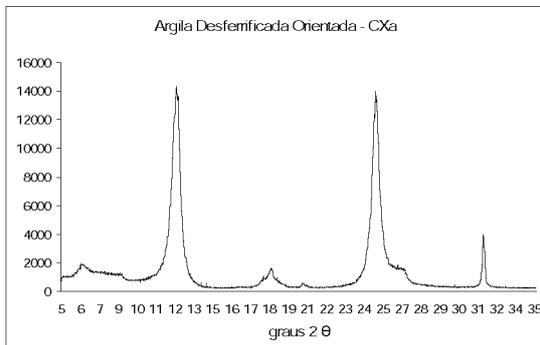
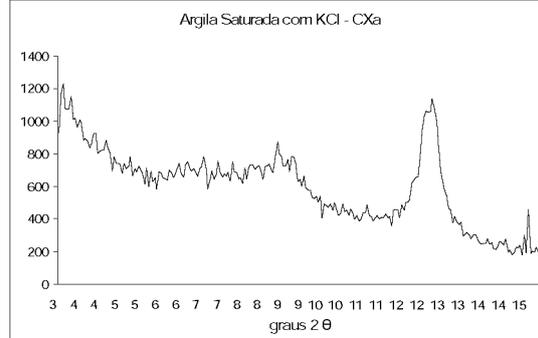
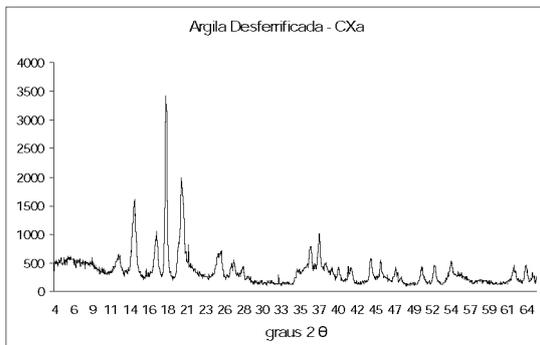
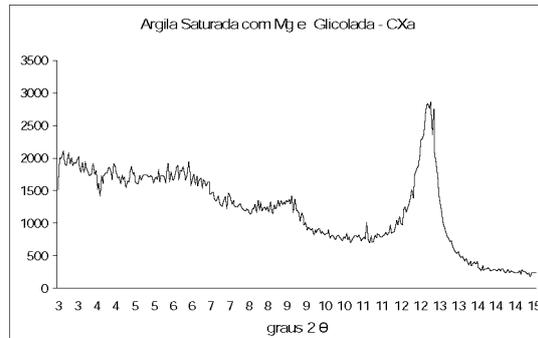
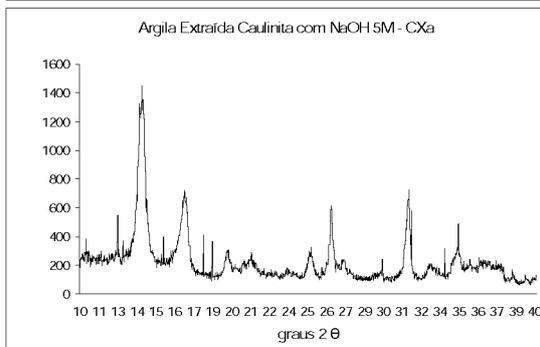
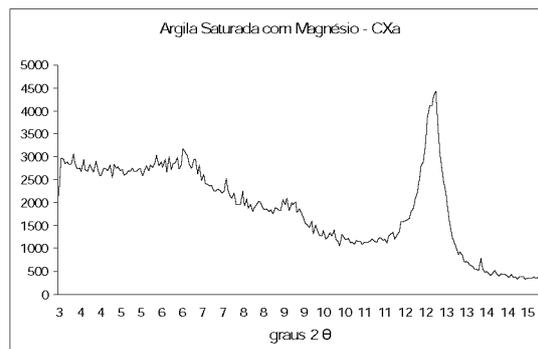
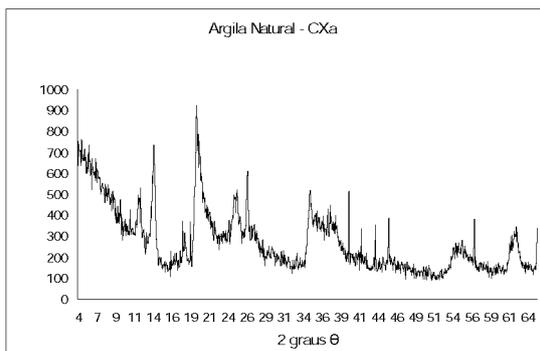
## DRX 02. Latossolo Bruno distrófico húmico (LBw-2).



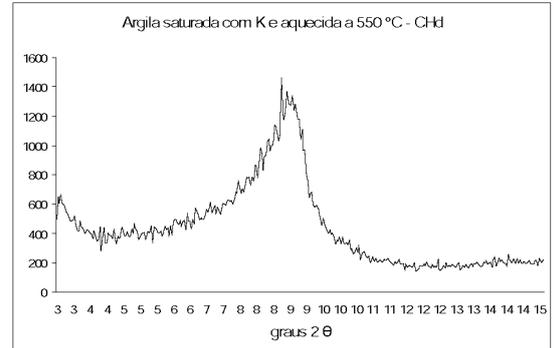
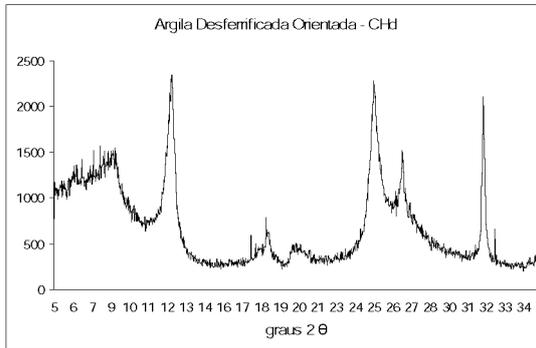
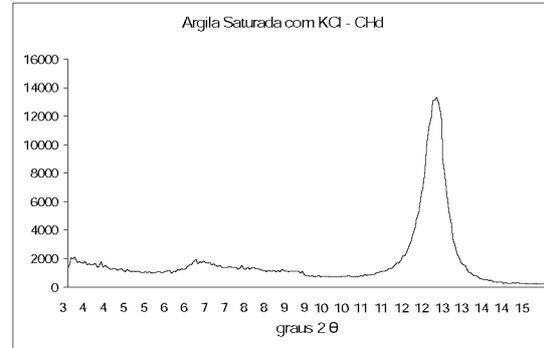
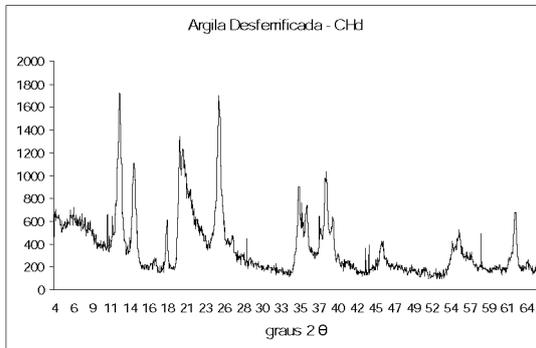
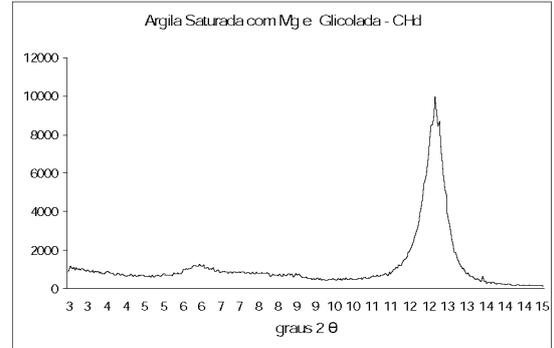
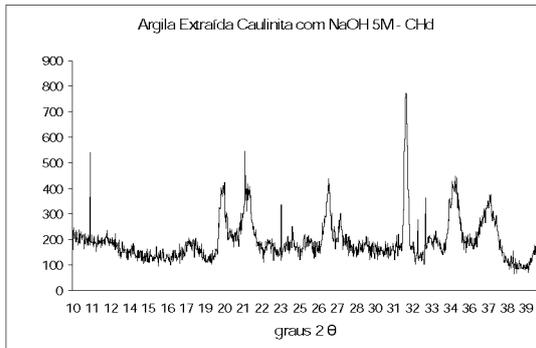
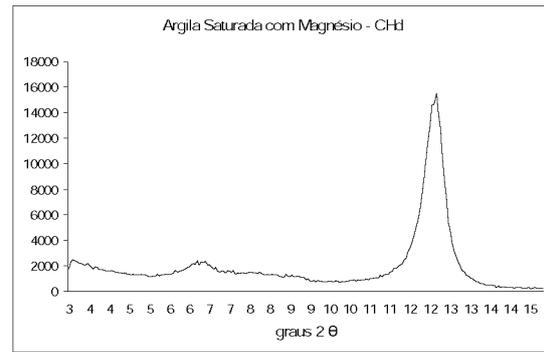
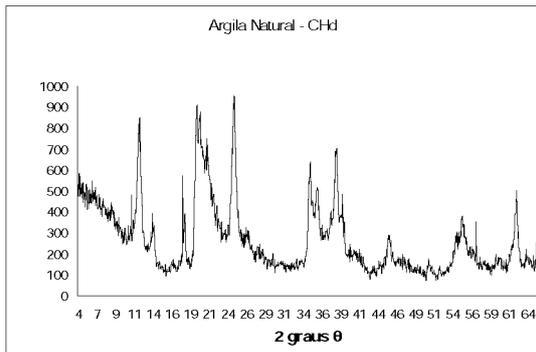
## DRX 03. Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf).



## DRX 04. Cambissolo Háplico aluminico típico (CXa)

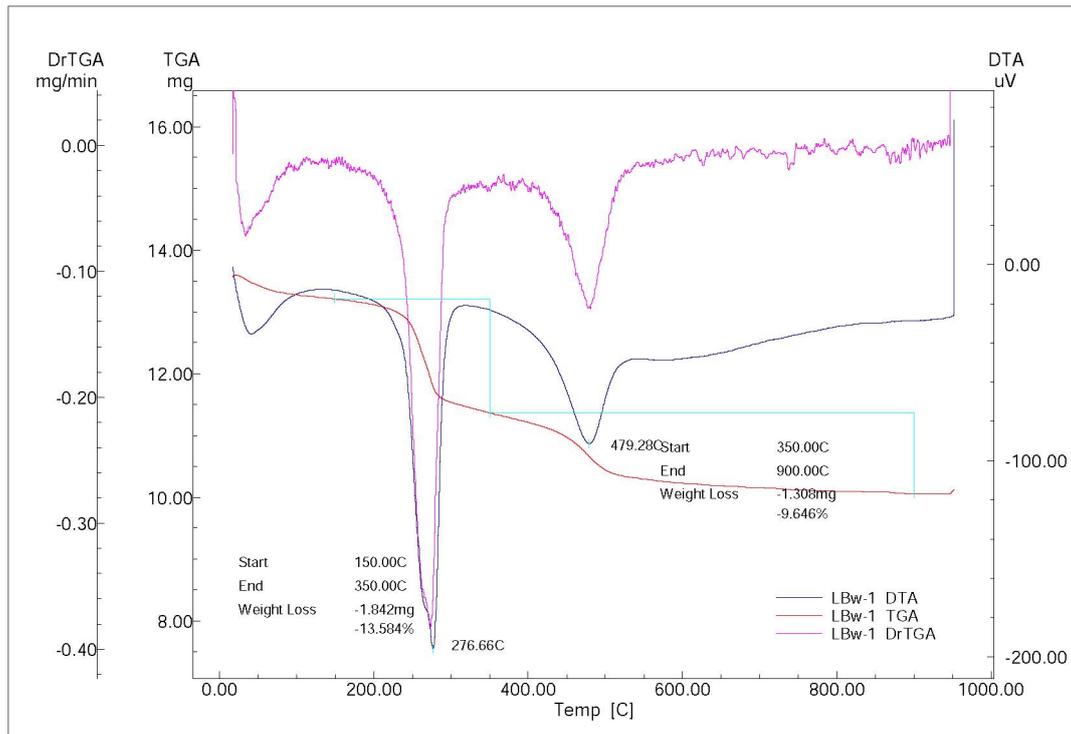


## DRX 05. Cambissolo Húmico distrófico típico (CHd)

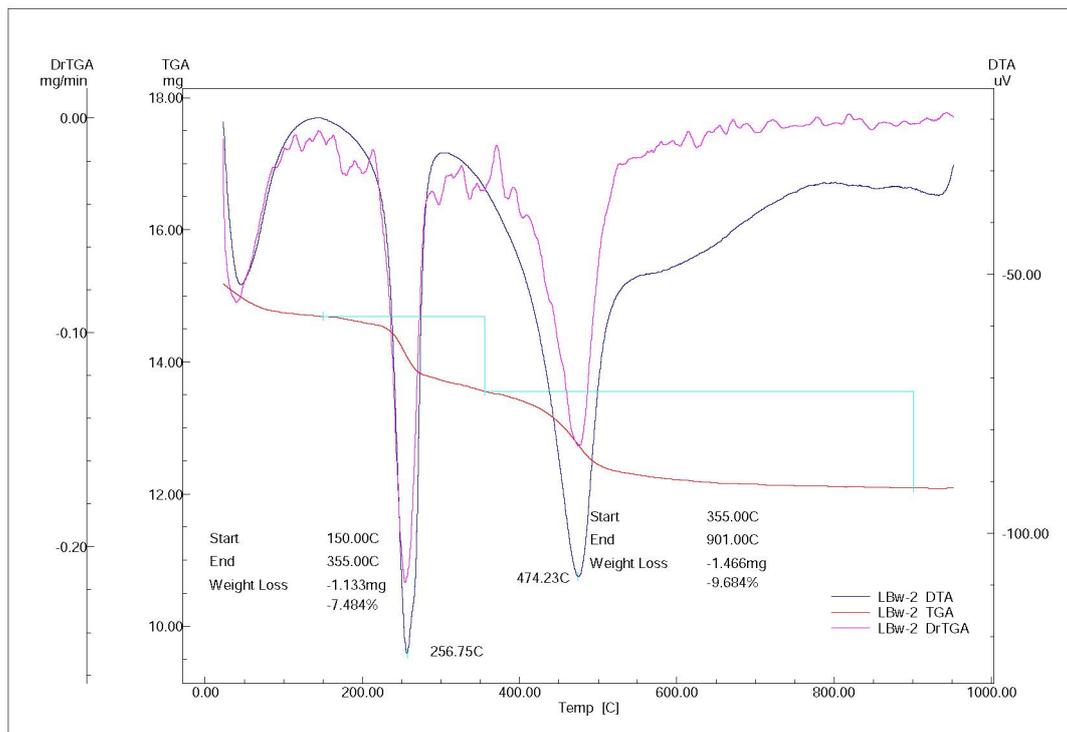


**ANEXO 03. ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE  
TERMODIFERENCIAL GRAVIMÉTRICA (ATDG)**

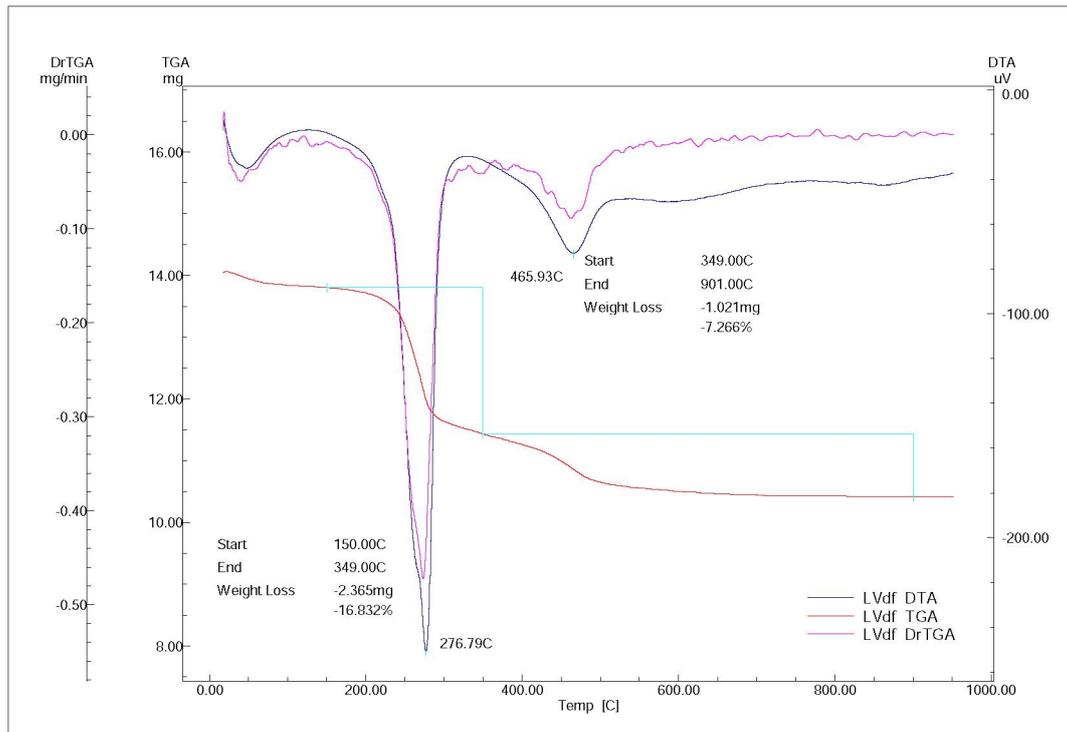
ATD e ATDG 01. Latossolo Bruno ácrico típico (LBw-1).



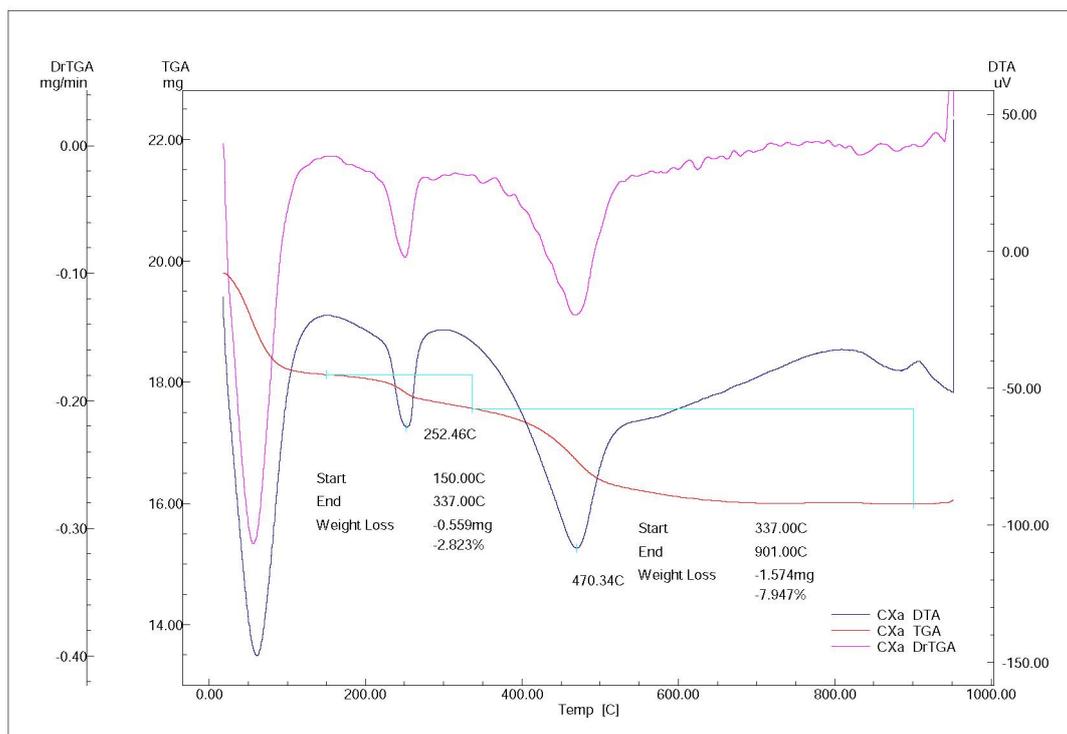
ATD e ATDG 02. Latossolo Bruno distrófico típico (LBw-2).



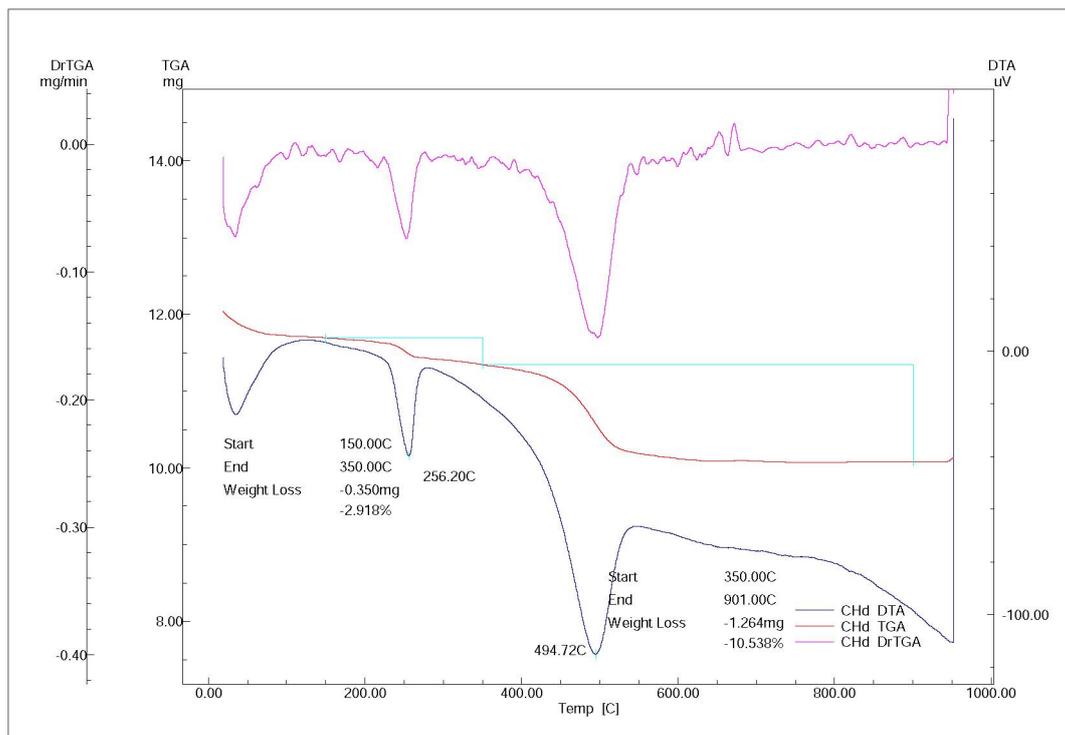
### ATD e ATDG 03. Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf).



### ATD e ATDG 04. Cambissolo Háplico aluminico típico (CXa).



## ATD e ATDG 05. Cambissolo Húmico distrófico típico (CHd).



**ANEXO 04. ANÁLISE DE REGRESSÃO DAS VARIÁVEIS EM  
RELAÇÃO AO pH EM ÁGUA 1:1**

**Regressão 01. Latossolo Bruno ácrico típico (LBw-1)**

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -0,427429 + 1,06799 * \text{pHH}_2\text{O 1:2,5}$$

R-squared = 99,4255 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -0,239942 + 1,07334 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:1}$$

R-squared = 95,6067 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -0,54435 + 1,12805 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:2,5}$$

R-squared = 94,9902 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} \times \text{Al}$$

Não podem formar dados, por não conter Al no solo.

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 8,62797 + 1,04415 * (\text{H} + \text{Al})$$

R-squared = 90,6421 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 4,28853 + 1,32207 * \text{Ca}$$

R-squared = 96,0037 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 5,80062 + 9,0 * \text{Mg}$$

R-squared = 0,355201 percent  
ns (74%)

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 17,7587 - 57,1796 * \text{K}$$

R-squared = 77,0078 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 7,44179 + 40,9735 * \text{Na}$$

R-squared = 17,3697 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,86113 + 1,34847 * \text{SB}$$

R-squared = 95,5863 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,86113 + 1,34847 * \text{t}$$

R-squared = 95,5863 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 11,5889 - 1,3025 * \text{CTC}$$

R-squared = 20,7414 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,9675 + 0,0514687 * \text{V}$$

R-squared = 97,0853 percent

**Regressão 02. Latossolo Bruno distrófico típico (LBw-2)**

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -0,064948 + 1,00861 * \text{pHH}_2\text{O 1:2,5}$$

R-squared = 99,7752 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 0,494236 + 0,996547 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:1}$$

R-squared = 98,633 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 0,543396 + 0,995627 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:2,5}$$

R-squared = 98,3867 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 6,53563 - 3,00612 * \text{Al}$$

R-squared = 41,7875 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 8,31162 - 0,678373 * (\text{H} + \text{Al})$$

R-squared = 89,8863 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,90508 + 0,460084 * \text{Ca}$$

R-squared = 97,9047 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,34873 + 11,4361 * \text{Mg}$$

R-squared = 9,75766 percent  
ns (8%)

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 7,10723 - 42,7447 * \text{K}$$

R-squared = 3,57182 percent  
ns (30%)

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 5,27997 + 45,8502 * \text{Na}$$

R-squared = 25,0953 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,80267 + 0,455281 * \text{SB}$$

R-squared = 97,7446 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,56591 + 0,490271 * \text{t}$$

R-squared = 98,4413 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -2,10711 + 0,992361 * \text{CTC}$$

R-squared = 81,56 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,24326 + 0,0483389 * \text{V}$$

R-squared = 93,3789 percent

**Regressão 03. Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf)**

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -0,284831 + 1,05909 * \text{pHH}_2\text{O 1:2,5}$$

R-squared = 99,2971 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -2,86592 + 1,46113 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:1}$$

R-squared = 98,5987 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -4,53659 + 1,74869 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:2,5}$$

R-squared = 95,3828 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 x Al  
 Não podem formar dados, por não conter Al no solo.

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 8,98661 - 1,53827 * (\text{H} + \text{Al})$$

R-squared = 88,3754 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,93276 + 0,768383 * \text{Ca}$$

R-squared = 91,0938 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 9,91171 - 21,9233 * \text{Mg}$$

R-squared = 11,6788 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 9,76058 - 53,1407 * \text{K}$$

R-squared = 91,082 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 6,79057 - 39,1475 * \text{Na}$$

R-squared = 17,429 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,68725 + 0,788046 * \text{SB}$$

R-squared = 91,3037 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,68725 + 0,788046 * \text{t}$$

R-squared = 91,3037 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = -0,208843 + 1,29264 * \text{CTC}$$

R-squared = 75,5027 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 2,04246 + 0,0657673 * \text{V}$$

R-squared = 94,7168 percent

**Regressão 04. Cambissolo Háplico aluminico típico (CXa)**

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 0,0245696 + 1,00582 * \text{pHH}_2\text{O 1:2,5}$$

R-squared = 99,8662 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 1,94758 + 0,826342 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:1}$$

R-squared = 99,5296 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 1,61129 + 0,88453 * \text{pHCaCl}_2 \text{ 1:2,5}$$

R-squared = 99,6147 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 7,24661 - 0,19901 * \text{Al}$$

R-squared = 58,7385 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 7,84448 - 0,214588 * (\text{H} + \text{Al})$$

R-squared = 83,5319 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,91842 + 0,310675 * \text{Ca}$$

R-squared = 94,7654 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 10,4336 - 3,05122 * \text{Mg}$$

R-squared = 60,0786 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = - 11,9287 + 42,9391 * \text{K}$$

R-squared = 23,5808 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 2,79198 + 40,3904 * \text{Na}$$

R-squared = 94,3952 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,23003 + 0,323813 * \text{SB}$$

R-squared = 93,3661 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 6,8427 - 0,0157083 * \text{t}$$

R-squared = 0,107147 percent  
ns (85%)

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 12,1283 - 0,340116 * \text{CTC}$$

R-squared = 34,5146 percent

$$\text{pH H}_2\text{O 1:1} = 3,64841 + 0,0442315 * \text{V}$$

R-squared = 91,9505 percent

**Regressão 05. Cambissolo Húmico distrófico típico (CHd)**

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 0,223064 + 0,982378\*pHH<sub>2</sub>O 1:2,5  
R-squared = 99,6622 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 1,43558 + 0,910457\*pHCaCl<sub>2</sub> 1:1  
R-squared = 99,3688 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 1,36542 + 0,915775\*pHCaCl<sub>2</sub> 1:2,5  
R-squared = 99,6615 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 7,71507 - 1,35309\*Al  
R-squared = 70,4899 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 8,60898 - 0,863917\*(H + Al)  
R-squared = 97,5218 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 4,58539 + 0,405052\*Ca  
R-squared = 94,1188 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 7,02714 + 2,59524\*Mg  
R-squared = 0,231749 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 7,84373 - 26,3612\*K  
R-squared = 1,46791 percent  
ns (50%)

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 4,95603 + 83,39\*Na  
R-squared = 31,2214 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 4,53909 + 0,403498\*SB  
R-squared = 93,9963 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 3,95841 + 0,466759\*t  
R-squared = 84,4171 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 1,83135 + 0,65393\*CTC  
R-squared = 78,5176 percent

pH H<sub>2</sub>O 1:1 = 3,12602 + 0,0529352\*V  
R-squared = 97,0979 percent