

ANÁLISE DE SOLO: ENTENDIMENTO E INTERPRETAÇÃO

C.A. Vasconcellos

I - ACIDEZ DO SOLO

1. INTRODUÇÃO

A importância que o estudo de acidez do solo apresenta não necessita ser descrita. A contribuição do conhecimento da acidez, que na sua caracterização do solo sob o ponto de vista genérico, quer sobre o aspecto de sua fertilidade, tem sido valiosa no desenvolvimento da agricultura.

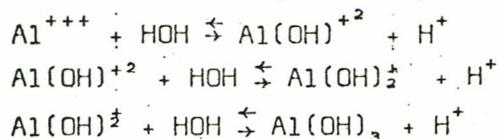
Sua conceituação envolve tanto o aspecto de intensidade como o de quantidade. O aspecto intensidade é universalmente caracterizado pela determinação do pH que representa $-\log_{10} a_{H_3O^+}$ (ou $-\log_{10} a_{H^+}$) onde a_{H^+} ou $a_{H_3O^+}$ significam a atividade do íon H_3O^+ (ou H^+) na solução do solo expressa em g de H^+ /litro de solução.

O aspecto quantidade caracteriza-se, direta ou indiretamente, pela quantidade de calcário necessária para neutralizar o solo até um determinado pH.

Como no solo existem diferentes sistemas doadores de prótons, ou componentes de acidez, as modificações de pH não são tão fáceis e satisfatórias como em solução de simples eletrólitos. Diferentes métodos de medidas das necessidades de calcário levam a diferentes resultados.

O fator capacidade de H^+ do solo (ou poder tampão) é a resistência que o solo apresenta para mudar a concentração de $[H^+]$ na solução, quando se adiciona base $[OH^-]$ ao solo. Os principais componentes do fator capacidade são:

- grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica;
- o alumínio trocável e o parcialmente neutralizado que está em equilíbrio como o Al^{+++} da solução. Exemplo:

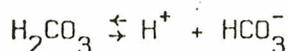
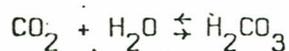


- . os íons H^+ ou H_3O^+ livres na solução do solo;
- . os íons H^+ ou H_3O^+ adsorvidos às partículas coloidais do solo.

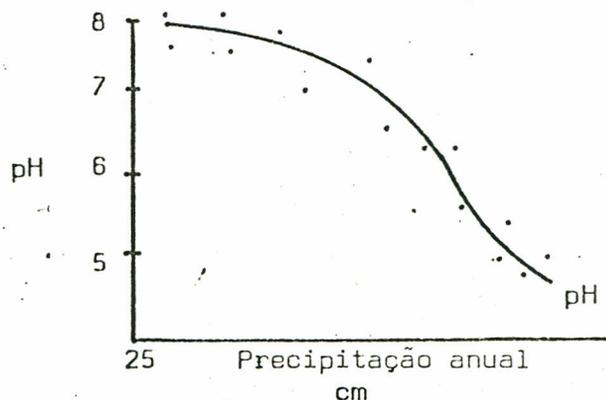
Nos solos ácidos, os íons monômeros de alumínio $[Al(H_2O)_6]^{+3}$, adsorvidos aos colóides do solo ou nas formas trocáveis, predominam sobre os íons de hidrogênio. Por tal motivo, para estudos e avaliação da fertilidade do solo, costuma-se considerar toda a acidez trocável, isto é, a extraída por KCl 1N, apenas como alumínio trocável.

2. FONTE (APARENTE) DE H^+ NOS SOLOS

Tudo indica que a origem primária da acidez do solo esteja ligada ao CO_2 . Isto significa que durante as transformações iniciais das rochas e do material originário, o dióxido de carbono desempenhou papel relevante como gerador de prótons:



O valor da constante do ácido carbônico, K_{ac} , é igual a $4,5 \times 10^{-7}$ ($pK_{ac} = 6,35$), o que permite supor um fornecimento constante de prótons à água e ao material sólido constituinte do material originário, em regiões de queda pluviométrica razoável. É possível imaginar, portanto, a seguinte figura:



No solo existe um constante fornecimento de $[H^+]$ ao seu complexo por:

- . H_2O que se ioniza
- . raízes (troca com os cátions das argilas)
- . troca com os ácidos de diferentes orgines (H_2CO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 etc)
- . adubação, etc.
- . atividade microbiana, etc.

3. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

O termo acidez titulável é usado em sentido generalizado de determinação, isto é, qualquer metodologia que indique um teor de base necessária para neutralizar a acidez do solo até um determinado ponto.

Assim, se um solo é tratado com uma solução de sal neutro, não tamponado, tal como cloreto de sódio ou cloreto de potássio, o extrato poderá ser ácido e conterá (além de diversas bases como cálcio, magnésio, potássio, etc), os dois componentes mais ativos da acidez do solo, H^+ e Al^{+++} . Dentre as principais determinações da acidez do solo pode-se destacar:

3.1. pH

O método mais usual e preciso para a determinação do pH é o potenciométrico. O pH do solo é determinado numa suspensão formada por uma quantidade de solo e outra de água destilada ou de solução salina (KCl 1N ou $CaCl_2$ 0,01M, por exemplo).

Em geral, quanto mais diluída a suspensão solo/solução mais alto será o pH, tanto para solo ácido como para solo alcalino.

A determinação de pH em $CaCl_2$ 0,01M apresentada por SCHOFIELD e TAYLOR (1955), além de fornecer uma concentração eletrolítica próxima aquela encontrada na solução do solo, pouco varia com a relação solo/solução.

A determinação do pH em KCl 1M elimina a influência da concentração salina sobre o pH do solo. Este pH, quando comparado com o pH em água é bastante útil para interpretações químicas. Se o pH_{KCl} apresenta-se menor que o pH_{H_2O} (abaixo de pH 6,0), é indicativo da presença de alumínio trocável; se o pH_{KCl} é maior, o solo é eletropositivo, isto é, predominam as cargas positivas.

Sob o aspecto quantitativo, pode-se afirmar que a acidez ativa, ou a quantidade de prótons H^+ ou H_3O^+ existente num solo muito ácido, como por exemplo, pH 4,0, é muito pequena.

Exemplo:

1 ha de solo = 2.000 t; 30% umidade = 600.000 l d'água

$$pH = \frac{1}{\log [H^+]} : [H^+] = 10^{-4} \text{ g/l}$$

600.000 l x 10^{-4} g/l = 60 g de H^+ , sendo necessários apenas 3 kg de carbonato de cálcio para neutralizá-lo.

pH em H_2O

Metodologia

Tomar 10 g de solo TFSA (Terra fina seca ao ar) em copo de \pm 100 ml; adicionar 10 ml de água destilada ou desmineralizada (relação solo/solução, 1:1) ou 25 ml de água (relação solo/solução 1:2,5).

Homogeneizar a suspensão com o auxílio de um bastonete de vidro e deixar em repouso por um período nunca inferior a 1 h e nem superior a 3 h.

Aferir o potenciômetro com duas soluções: uma a pH 4,0; outra a pH 7,0.

Homogeneizar imediatamente antes da leitura do pH no potenciômetro.

Referência: VETTORI (1969).

pH em KCl 1 M

Reativo: Pesar 74,55 g de KCl, transferir para balão de 100 ml.

Completar o volume.

Procedimento: Veja pH_{H₂O}. Usar KCl 1 M no lugar de água destilada (ou desmineralizada).

Referência: VETTORI (1969)

pH CaCl₂ 0,01M

Reativo: Pesar 1,47 g de CaCl₂ . H₂O, transferir para balão volumétrico de 1000 ml. Completar o volume.

Procedimento: Veja pH_{H₂O}. Usar CaCl₂ . 2H₂O 0,01 M no lugar de água destilada (ou desmineralizada).

Referência: Método proposto por SCHOFIELD e TAYLOR (1955) e descrito por JACKSON (1964).

Fatores que alteram o valor do pH:

- teor de nitrato
- teor de sais solúveis
- presença de H₂CO₃
- tempo de reação.

OBS.: Foi comprovado que, quando se faz leitura de diversas amostras, não é necessário lavar os eletrodos. Entretanto, ao se ajustar o pH com os padrões (pH 4,0 e pH 7,0) é necessário lavá-los cuidadosamente e secá-lo em papel de filtro antes e após serem mergulhados nos padrões ou na suspensão solo/solução.

Determinados cuidados devem ser tomados ao manipular potenciômetros tais como:

- ajuste da temperatura;
- estabilizar o 0;
- quando o aparelho exigir, deixar ligado por um período mínimo de 30 minutos;
- os eletrodos, após uso, devem ficar imersos em água.

A interpretação dos resultados do pH em água pode ser, em termos gerais, efetuada pela Tabela a seguir.

TABELA 1. Classificação da acidez do solo.

| Classificação | Níveis |
|----------------------|-----------|
| Acidez elevada | 5,0 |
| Acidez média | 5 - 5,9 |
| Acidez fraca | 6 - 6,9 |
| Neutro | 7,0 |
| Alcalinidade fraca | 7,1 - 7,8 |
| Alcalinidade elevada | 7,8 |

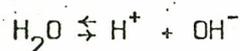
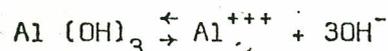
Fonte: Comissão de Fertilidade do solo do Estado de Minas Gerais (1978).

O termo acidez titulável é usado em sentido generalizado de determinação, isto é, qualquer metodologia que indique um teor de base necessária para neutralizar a acidez do solo até um determinado ponto.

Assim, se um solo é tratado com uma solução de sal neutro, não tamp_onado, tal como cloreto de sódio ou de potássio, o extrato poderá ser ácido e conterá, (além de diversas bases como cálcio, magnésio, potássio, etc), os dois componentes mais ativos da acidez do solo - H^+ e Al^{+++} .

Nos solos ácidos, os íons manômeros de alumínio $[Al(H_2O)_6]^{+3}$, adsorvidos aos colóides do solo ou nas formas trocáveis, predominam sobre os íons de hidrogênio.

Uma comparação entre a variação dos teores de alumínio trocável e o pH pode ser efetuada pelo produto de solubilidade da gibsita ($pK_g = 33,8$) e o produto iônico da água ($pK_a = 14,0$). Assim:



$$14 = pH + pOH \quad (1)$$

$$33,8 = pAl^{+3} + 3pOH^- \quad (2)$$

Substituindo-se a equação 1 na equação 2, tem-se

$$pAl^{+3} = 3pH - 8,2$$

A relação entre o pH determinado em suspensão de KCl 1 N, para a relação solo-solução 1:25, com o teor de alumínio trocável, fornece a equação seguinte para 23 solos diferentes (ZÚÑIGA e CATANI, 1967):

$$Al^{+3} = 5,92 \text{ pH} + 26,51 \quad r = 0,88$$

Nesta situação, para que não haja alumínio o valor do pH_{KCl} deverá ser superior a 4,48.

AMEDEE e PEECH (1976) indicaram através da equação ($pH - 1/3 p Al$) que o alumínio extraído com KCl 0,1 M segue a solubilidade da gibsita. O alumínio extraído com KCl 1 M não expressa as propriedades dos solos ácidos.

3.2. Determinação do H + Al⁺⁺⁺ trocáveis (KCl 1 M)

Reativos:

KCl 1 N. Pesar 74,6 g do reativo PA e diluir para 1000 ml. A solução é clara e dispensa qualquer filtração. Na prática, pesar 746 g de KCl, passar para galão de 10 litros e completar o volume com água destilada.

Azul de Bromotimol 0,1%. Pesar 0,1 do Azul de Bromotimol, colocar em garrafal e juntar 1,6 ml de NaOH 0,1 N.

Triturar até que o todo fique azul esverdeado. Às vezes a cor permanece ambar, apesar de bem triturado. Colocando-se algumas gotas do NaOH 0,1 N, a cor verde aparecerá. Com cuidado, transferir todo o material para balão de 100 ml. Completar o volume com água destilada ou desmineralizada.

NaOH 1,0 N - o preparo mais simples desta solução é feito com ampolas de NaOH 4 tipo Tritisol, Normex, Merck, etc. Neste caso basta diluir o conteúdo da ampola para 1 litro.

A partir desta solução pode-se fazer uma solução stock de NaOH 0,1 N seguindo-se o raciocínio abaixo:

$$VN = V'N'$$

$$2000 \times 0,1 = V'1$$

$$V' = 200 \text{ ml}$$

onde V e N significam, respectivamente, o volume e a normalidade de solução stock de NaOH.

Para preparar a solução NaOH 0,025, basta seguir a mesma sequência de cálculos, partindo de solução 0,1 N.

Quando a solução NaOH 1,0 N for preparada a partir do NaOH em pastilhas, será necessário sua padronização com um padrão primário (biftalado ácido de potássio $C_6H_4(COO)_2HK$) - vide Apêndice 1.

Método:

Em erlenmeyer de 125 ml, colocar 10 ml de TFSA e 100 ml da solução de KCl 1 N. Agitar por um período de 5 minutos em agitador circular horizontal. Isto é feito a tarde para deixar em repouso durante à noite. Ter o cuidado de desmanchar os montículos de terra que se formam no centro do erlenmeyer.

No dia seguinte, pipetar uma alíquota de 25 ml do extrado do solo, sem filtrar e transferir para erlenmeyer de 125 ml. Adicionar 2-3 gotas do indicador Azul de Bromotímol a 0,1%. Titular com NaOH 0,025 - normalidade exata. A viragem é da cor amarela para o verde.

Quando não for possível agitar em AGITADOR HORIZONTAL efetuar a operação manualmente, com movimentos circulares, várias vezes durante o dia. Após a última agitação, desfazer o montículo de terra que se forma no centro do erlenmeyer e deixar em repouso durante a noite. No dia seguinte, tomar alíquotas para determinação de H^+ Al^{+++} trocáveis.

Cálculo:

$$\text{Volume gasto} \times 0,0254 = n^\circ \text{ de meq de } H^+ + Al^{+++} \text{ na alíquota de 25 ml}$$

$$\text{Volume gasto} \times 0,025M \times 4 = n^\circ \text{ de meq de } H^+ + Al^{+++} \text{ na alíquota de 100 ml}$$

$$\text{Volume gasto} \times 0,025 N \times 4 \times 10,0 = n^\circ \text{ de meq de } H^+ + Al^{+++} \text{ em 100 ml de}$$

TFSA.

Após as simplificações verifica-se que o teor de $H^+ + Al^{+++}$, em meq/100 ml de TFSA, corresponde exatamente ao volume gasto de NaOH 0,025 N.

Como algumas marcas comerciais de KCl tem apresentado problemas na determinação do H^+ + Al^{+++} , é conveniente fazer uma prova em branco, com um volume, equivalente de KCl 1 N (25 ml), principalmente quando houver substituição do reagente. Neste caso, calcular mediante a expressão abaixo.

$$(V_2 - V_1) = \text{meq de } H^+ + Al^{+++} / 100 \text{ cc de terra}$$

V_2 = ml da solução NaOH 0,025 N consumido na titulação do extrato de solo

V_1 = ml da solução NaOH 0,025 N consumido na titulação de prova em branco

Referência: Método proposto por COLEMAN et alii (1959), PRATT e BAIR (1961).
Descrição e modificação conforme BLOISE et alii (1979).

3.3. Determinação do H^+ e Al^{+++} trocáveis pelo método de Yuan

Princípio:

O método proposto, em síntese, procura complexar o alumínio através das seguintes reações:



Como o complexo fluo-aluminato é estável, permite que o H^+ seja dosado com pequena margem de erro.

Reativo:

- solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%
- solução de NaF a 4%
- solução de NaOH 0,025 M
- solução de HCl 0,025 M

Preparo da solução HCl 1 N

Solução 1 N = 36,46 g/litro

Densidade = 1,19 = M = 36,46

V = 30,64

- Calcular a concentração de alumínio no extrato do solo, através da relação obtida entre a absorbância e concentração de alumínio das soluções padrões. (vide exemplo de cálculos);

- preparar os padrões como se segue:

a) Solução estoque de alumínio + transferir 10988 g de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ para um balão volumétrico de 250 ml e dissolver com 200 ml da solução 0,1 M de HCl. Completar o volume com solução de HCl 0,1M. Esta solução contém 0,25 mg de Al/ml.

Outros métodos:

- a partir de soluções padrões, como a ampola de trítisol

- outros reativos: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$

b) Soluções padrões de alumínio: transferir uma alíquota ou 10 ml da solução estoque para balão volumétrico de 250 ml e completar o volume em solução 0,1N de HCl. Esta solução possui 0,01 mg de Al/ml.

c) Preparo das soluções para elaboração da curva de trabalho, conforme Tabela 2.

TABELA 2. Preparo da curva de trabalho*

| ml da solução 0,01 mg de Al/ml | Concentração de Al em 50 ml - mg/50 ml |
|-----------------------------------|---|
| 0,0 | 0,0 |
| 1,0 | 0,01 |
| 2,0 | 0,02 |
| 5,0 | 0,05 |
| 6,0 | 0,06 |

* Seguir o ajuste de pH 3,8/3,9; banho-maria, por 90 minutos a 80-90°C; adicionar 10 ml da solução tampão aluminon-acetato; leitura em fotocolorímetro.

Isto se fosse 100%, como normalmente, é 36%, tem-se:

$$\frac{30,64 \times 100}{36} = 85,1 \text{ ml de HCl concentrado/1000 ml}$$

Usando-se a relação $VN = V'N'$, pode-se preparar a solução 0,025N:

$$1000 \times 0,25 = V' \times 1$$

Portanto, 25 ml do HCl 1 N diluído para 1000 ml fornecerá HCl 0,025 N

Método:

Transferir, para erlenmeyer de 125 ml, uma alíquota de 50 ml do extrato de KCl 1M. Acrescentar de 5 a 10 gotas, do indicador fenolftaleína a 0,1%.

Titular com NaOH 0,025 N até que haja persistência da cor rosa. Isto é necessário para se assegurar a precipitação de todo o alumínio na forma $Al(OH)_3$. Anotar o volume gasto. Volume A.

Adicionar de 1 a 3 gotas de HCl 0,025 N para o completo desaparecimento da cor rosa.

Adicionar 10 ml da solução de NaF 4%. Se o extrato do solo contiver alumínio trocável, haverá retorno da cor vermelha.

Titular com HCl 0,025 M até o ponto exato do desaparecimento da cor rosa. Agitar constantemente.

Após o desaparecimento da coloração rósea, adicionar mais 1 ou 2 gotas de fenolftaleína 0,1%. Caso a coloração retornar, continuar a titulação com HCl 0,025 N até que a descoloração seja irreversível.

Anotar o volume de HCl 0,025 N gastos na titulação. Volume B.

Cálculos:

$$VA \times 0,025 \text{ M} = \text{meq de } H^+ + Al^{+++} \text{ em 50 ml do extrato de KCl 1 M.}$$

$$VA \times 0,025 \times 2 = \text{meq de } H^+ + Al^{+++} \text{ em 100 ml do extrato de KCl 1M.}$$

$$\frac{VA \times 0,025 \times 2 \times 100}{10} = \underline{VA \times 0,5} = \text{meq de } H^+ + Al^{+++}/100 \text{ cc}$$

$$\text{De maneira análoga, } VB \times 0,5 = \text{eq. mg de } Al^{+++}/100 \text{ ml de TFSA.}$$

$$(VA - VB) \times 0,5 = \text{meq de } H^+/100 \text{ cc de TFSA}$$

Referência:

Método de Yuan (1859) descrito por McLEAN (1965)

3.4. Determinação do Al (Aluminon)

Princípio:

O aluminon reage com o alumínio formando um complexo que é usado como base para a determinação colorimétrica do alumínio.

Conforme HSU (1963) alguns íons podem interferir, entretanto, esta interferência fica condicionada, principalmente, ao pH do extrato.

Reagentes:

- solução tampão aluminon-acetato: diluir 120 ml de ácido acético glacial em cerca de 900 ml de água bidestilada. Adicionar 24 g de NaOH, misturar e dissolver 0,35 g de aluminon nesta solução. Completar o volume para 1000 ml e homogeneizar. O pH desta solução deve ser 4,2. O importante é que depois de adicionado a 10 ml da amostra a ser analisada, o pH deve se conservar entre 4,0 e 3,7. Esta solução pode ser conservada por 6 meses.

- HCl 1 N: tomar 82,97 ml de HCl concentrado, $d = 1,19$ e diluir para 1000 ml com água destilada.

- NaOH 1 N: pesar 40 g de NaOH p.a. e dissolver em balão volumétrico de 1000 ml com aproximadamente, 50 ml de água destilada. Completar o volume.

Metodologia:

- Pipetar uma alíquota contendo no máximo 0,06 mg de Al e transferir para balão de 50 ml;

- fazer a prova em branco e os padrões;

- adicionar, em cada balão volumétrico, HCl 1 N ou NaOH 1 N para atingir pH 3,8 - 3,9;

- após acertar o pH das amostras, aquecer no banho-maria entre 80° 90°C por 30 minutos;

- este aquecimento deve ser efetuado antes de se adicionar a solução tampão aluminon-acetato;

- esfriar a temperatura ambiente;

- diluir para aproximadamente 35 ml e adicionar 10 ml da solução aluminon-acetato. Completar o volume, homogeneizar e deixar em repouso por 90 minutos;

- determinar a absorbância das soluções coloridas. Pode-se empregar o colorímetro Klett-Summerson, utilizando-se o filtro nº 54, ou outro fotolorímetro no comprimento de onda 530 mm.

Exemplo de cálculos:

- 10 g de solo/100 ml de KCl
- alíquota tomada para análise: v
- tg de curva de trabalho (mg/ml)
- 2 = leitura no fotocolorímetro

Fórmula para cálculo:

$$L \times tg \times \frac{100}{v} \times \frac{100}{10} \times \frac{1}{9} = \text{meq de Al}^{+++}/100 \text{ g de solo}$$

$$L \times tg \times \frac{1000}{v} = \text{meq de Al}^{+++}/100 \text{ g de solo}$$

Referência: Método proposto por CHERY (1948); LINDSAY et alii (1959) e modificado por HSU (1963).

3.5. Monômeros e polímeros de alumínio (8 - quinolinol)

Reagentes:

Solução A: Dissolver 1,4 g de 8 - quinolinol
 3,6 ml de ácido acético glacial
 11,7 g de acetato de sódio e completar o volume a 1000 ml.

- Hidroxilamina a 5%
- Orto-fenantrolina a 0,25%
- Padrões de Alumínio: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,30 mg/ml
- Clorofórmio p.a.

Metodologia:

- Do filtrado da solução extratora de KCl 1 M (10g/100 cc de solo) pipetar 10 ml para o funil separador pequeno já lavado com clorofórmio.
- Adicionar 0,5 ml de hidroxilamina x 0,5 ml de orto-fenantrolina. Agitar sem molhar a tampa de vidro.
- Adicionar 5 ml de clorofórmio e 5 ml da solução A. Agitar vigorosamente durante 1/2 minuto. Repouso por alguns segundos, dando ligeiras pancadas no funil para separar bem o clorofórmio de água.
- Escoar cuidadosamente o clorofórmio para o tubo de ensaio marcado para 10 ml. Não retirar nenhuma água. Os polímeros de alumínio não alte-

ram, significativamente, o desenvolvimento da cor no tempo de-1/2 minuto.

- Adicionar mais 5 ml de clorofórmio, agitar 10 segundos, separar bem da água, escoar cuidadosamente para o mesmo tubo de ensaio.

- Abandonar a solução aquosa; lavar o filtro-funil separador com água deionizada; lavar com um pouco de clorofórmio; passar para amostra seguinte.

- Depois das amostras, fazer o branco e os padrões, começando pelo menos concentrado.

- Na hora de ler, em comprimento de onda de 500 mm retirar a água que porventura esteja como do clorofórmio e completar o volume a 10 ml.

OBS.: Neste caso, determina x os monômeros de alumínio. O alumínio total é determinado com agitação de 30 minutos, em vez de 1/2 minuto. A concentração dos polímeros de alumínio é calculada pela diferença entre o total e o monômero.

Cálculo:

$$tg \times L \times 10 = \text{ppm de alumínio}$$

Referência:

Método descrito por BACHE e SHARP (1976)

3.6. H^+ + Al^{+++} (Acetado de cálcio)

O anion acetato é um enérgico receptor de prótons. Assim, os prótons extraídos do solo ligam-se ao radical aniônico para formar o ácido acético. Os íons cálcio neutralizam as cargas negativas do solo, originadas pela saída de prótons. Esta acidez trocável também pode ser determinada pelo acetato de amônio pH 7,00 e pelo cloreto de bário contendo trietanolamina a pH 8,2 (PEECH et alii, 1962).

Conforme BRAUNER et alii (1966), a solução de acetado de cálcio 1N com pH 7,0 não extrai alumínio do solo, porém, quando baixa o pH da mesma, quantidade crescente de alumínio passam a ser extraídas. RAIJ e KUPPER (1966) encontraram boas correlações entre a CTC calculada pela soma de Ca e Mg ao valor de acidez determinada pelo acetato de cálcio e a CTC calculada pelo cloreto de Bário tamponado e a CTC determinada pelo acetato de amônio. Estes autores afirmam que, do ponto de vista prático, a agitação com o acetato de cálcio é muito mais vantajosa que a percolação. Porém, a extração da acidez por

agitação é menor do que na percolação.

Reagentes:

- Solução de acetato de cálcio normal a pH 7,0: pesar 80 g do sal para cada litro de solução a ser preparada, dissolvendo em água destilada. Aferir a solução para pH 7,0 - 7,1, empregando-se ácido acético glacial ou híbrido de cálcio.

- Hidróxido de sódio 0,0606 N e fenolftaleína a 3%.

Metodologia:

- Pesar 10 g de TFSA, colocar em erlenmeyer de 200 ml e juntar 150 ml de solução de acetato de cálcio pH 7,0.

- Fechar com rolha de borracha e agitar com movimentos circulares, evitando molhar a rolha. Repetir esta operação várias vezes ao dia.

- Após a última agitação, desfazer o montículo que fica na parte central do fundo do erlenmeyer e deixar em repouso durante uma noite.

- Utilizar a parte sobrenadante da solução para a determinação de acidez trocável (H^+ + Al^{+++}).

- Tomar uma alíquota de 100 ml do extrato e transferir para erlenmeyer de 200 ml. Evitar o arraste de partículas de solo.

- Adicionar 5 gotas da solução de fenolftaleína a 3% e titular com a solução de 0,0606 N de NaOH até desenvolvimento da cor rósea persistente.

- Para cada série de amostras, usar uma prova em branco.

- A diferença entre as duas titulações (amostra e prova em branco) deve ser corrigida pela adição de 10% porque o método fornece em média, valores correspondentes a apenas 90% do valor real.

Cálculo:

$$\frac{(V_1 - V_2) \times 0,0606 \times 150 \times 10}{100} = (V_1 - V_2) \cdot 0,909 (+ 10\%)$$

$$(V_1 - V_2) = \text{meq de } (H^+ + Al^{+++}) / 100 \text{ cc de TFSA}$$

Referência:

Método descrito em RAMOS e KEHRIG (1950) e VETTORI (1969)

4. CÁLCULO DAS NECESSIDADES DE CALAGEM

A necessidade de calagem é a quantidade de corretivo a ser aplicada ao solo para neutralizar sua acidez, elevando o pH e a saturação de bases até um nível desejável. O corretivo de referência é o carbonato de cálcio o qual se atribui o valor 100. Qualquer outro corretivo é corrigido em função deste valor, Tabela 3.

TABELA 3. Porcentagem equivalente de CaCO_3 de vários materiais corretivos.

| Composição | Denominação | Valor neutralizante |
|-------------------------------------|-------------------|---------------------|
| CaCO_3 | Calcita | 100 |
| MgCO_3 | Magnesita | 119 |
| $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ | Dolomita | 109 |
| Ca(OH)_2 | Cal Hidratada | 136 |
| CaO | Óxido de Cálcio | 179 |
| MgO | Óxido de Magnésio | 250 |

Através do valor neutralizante (equivalente em CaCO_3), calcula-se o PRNT (Poder Relativo do Neutralizante Total) tendo-se como base a variação da granulometria do corretivo. As partículas que passam em peneira 60 (0,25 mm de abertura) possuem 100% de eficiência; as partículas retiradas na peneira 20 (0,84 mm de abertura), possuem a eficiência de 60%; as partículas retiradas na peneira 10 (2mm de abertura) possuem a eficiência de 20%. A fórmula para o PRNT é:

$$\text{Equiv. } \text{CaCO}_3 \times \frac{[(60\text{m}/\text{p}\% \times 1,0) + (20-60\text{m}/\text{p}\% \times 0,6) + (10-20/\text{p}\% \times 0,2)]}{100}$$

A influência da granulometria na neutralização da acidez do solo pode ser vista na Tabela 4 adaptada de CAMARGO (1970).

TABELA 4. Resultados analíticos de LE, orto, em função do tempo de reação e da granulometria do corretivo.

| Peneiras (Mesh) | Dados analíticos após tempo de reação (dias) | | | | | | | |
|--------------------|--|-----|-----|-----|-------------------|-----|-----|-----|
| | pH | | | | Al ⁺⁺⁺ | | | |
| | 2 | 7 | 30 | 90 | 2 | 7 | 30 | 90 |
| > 10 | 5,3 | 5,4 | 5,4 | 5,5 | 1,1 | 1,0 | 0,8 | 0,7 |
| 10 - 20 | 5,3 | 5,4 | 5,4 | 5,6 | 1,1 | 1,0 | 0,8 | 0,8 |
| 20 - 40 | 5,3 | 5,4 | 5,4 | 5,7 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 0,0 |
| 40 - 70 | 5,3 | 5,5 | 5,5 | 5,6 | 1,1 | 0,8 | 0,0 | 0,0 |
| 70 - 140 | 5,4 | 5,6 | 5,7 | 5,8 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 140 - 200 | 5,7 | 5,8 | 5,7 | 5,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| < 200 | 5,7 | 5,7 | 5,8 | 5,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

A quantidade de calcário recomendada deve, portanto, ser corrigida para PRNT 100%.

De um modo geral, a necessidade de calagem tem sido estimada por três metodologias básicas:

a) elevar o pH do solo até um determinado valor

Dentro desta metodologia pode-se mencionar a curva de inubação. Consiste na obtenção de uma curva que demonstre a variação do pH com quantidades crescentes de carbonato de cálcio incubados por um certo período com o solo. Não é um método prático para ser colocado em rotina, todavia, trata-se de um método padrão para aferir outros métodos.

Um outro método é o que se baseia no decréscimo do pH de uma solução tampão ao reagir com o solo. No caso, todos os prótons do solo são transferidos para a solução tampão. O decréscimo do pH desta solução é correlacionado com as quantidades de calcário, obtidas com as curvas de incubação, para atingir um determinado pH em diferentes solos. A Tabela 5, retirada de RAIJ (1981) demonstra o cálculo da necessidade de calagem pelo método SMP para solos de São Paulo e Rio Grande do Sul. Existem várias soluções tamponadas. Uma delas é a desenvolvida por Shoemaker, MacClean e Pratt - método SMP. Este método, co

mo demonstrado na Tabela 5, necessita ser calibrado para cada região específica. Não é válido, por exemplo, usar a calibração de São Paulo e Rio Grande de Sul em Minas Gerais, por exemplo.

b) elevação de saturação de bases

Nesta metodologia é necessário conhecer os valores de H^+ + Al^{+++} , Ca, Mg e K. Note-se que neste caso usa-se a acidez potencial determinada com acetato de cálcio (ou acetato de amônio), 1N pH 7.0.

A necessidade de calagem é efetuada através da fórmula:

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

sendo T, a CTC do solo; V_2 a saturação de bases que se deseja atingir; V_1 a saturação de bases do solo.

A dedução desta fórmula é simples:

$$V_2 = \frac{S_2}{T} \times 100$$

$$V_1 = \frac{S_1}{T} \times 100$$

S_1 e S_2 significam a soma de bases

$$V_2 - V_1 = \frac{S_2 \times 100}{T} - \frac{S_1 \times 100}{T}$$

$$V_2 - V_1 = \frac{100}{T} (S_2 - S_1)$$

$$\frac{T(V_2 - V_1)}{100} = S_2 - S_1 = N. \text{ Calagem em t/ha}$$

Esta fórmula atualmente em uso no Estado de São Paulo.

CATANI e GALLO (1955) propuseram o uso da seguinte fórmula para o cálculo da necessidade de calagem:

$$NC = \frac{H \left(\frac{V_2 - V_1}{100} \right)}{1 - \frac{V_1}{100}}$$

sendo, H^+ , o teor da acidez potencial obtida com acetato de cálcio 1N pH 7,0.

Esta fórmula estava associada a uma relação existente entre o pH e a saturação de bases obtidas para 85 solos do Estado de São Paulo.

$$pH = 4.288 + 0,03126V \quad r = 0,9427$$

Atualmente, como mencionado por RAIJ (1981), esta fórmula é melhor representada pela equação:

$$pH = 4,50 + 0,025V$$

Exemplo: Um solo com pH 5,10 e com 6,20 meq./100 cc de H^+ , qual a quantidade de calcário a ser adicionada para elevar seu pH até 6,5?

$$V_1 = 5,1 - 4,5 \div 0,025 = 24$$

$$V_2 = 6,5 - 4,5 \div 0,025 = 80$$

$$N.C. = 6,20 \times \frac{(0,8 - 0,24)}{1 - 0,24} = 4,6 \text{ t de calcário/ha}$$

c) Neutralização de alumínio e elevação de cálcio e magnésio

Neste caso, usa-se o teor de acidez extraída por KCl 1N para calcular a necessidade de calagem.

Observar a diferença entre a acidez obtida pelo acetato de cálcio e pelo cloreto de potássio. Neste, somando-se os teores de Ca, Mg e K aos do $H^+ + Al^{+++}$, tem-se a CTC efetiva ao pH do solo. Naquele, tem-se a CTC a pH 7,0.

A determinação da necessidade de calagem (NC) por esta metodologia é bastante simples, basta multiplicar o teor de alumínio por um determinado fator:

$$N. \text{ Calagem} = f. \text{ meq. de } H^+ + Al^{+++} \text{ (extrato KCl 1N)}$$

Este fator (f), dado a neutralização de algum hidrogênio e eficiência, tem sido objeto de estudos pela pesquisa. Como existem solos que possuem

baixos teores de alumínio e baixos teores de magnésio, em Minas Gerais adota-se o critério seguinte:

$$N. \text{ Calagem} = 2 \times \text{meq. de Al}^{+++} + [2 - (\text{Ca} + \text{Mg})]$$

RAIJ, CANTARELA e ZULLO (1979) apresentaram um trabalho comparativo entre as diferentes metodologias para o cálculo da necessidade de calagem (NC). Concluíram dizendo que o método SMP é eficaz para determinar a quantidade de CaCO_3 necessária para atingir um determinado valor de pH do solo. Pelo critério do alumínio trocável multiplicado pelo fator 1,5 eleva o pH até 5,5. A elevação dos valores de Ca + Mg a 2 ou 3 meq/100cc, adicionado ao critério alumínio, não permite prever o pH a ser obtido pelo solo, sendo um critério inseguro para o cálculo da NC, principalmente, ao desejar um valor específico de pH. O mesmo acontece com o cálculo baseado na relação entre o pH e a saturação de bases. Entretanto, conforme concluem RAIJ & SACCHETO (1968), o pH pode dar uma idéia da saturação em bases dos solos. Inclusive, CATANI e GALLO (1955) apresentaram a seguinte equação para expressar a relação entre a saturação de bases (x) e o pH (y) de diferentes solos do Estado de São Paulo.

$$y = 0,031 x + 4,29 \quad r = 0,95^{***}$$

Em áreas de cultivo intensivo sob pivot central (Coromandel), observa-se a seguinte equação para expressar a relação entre a saturação de bases (x) e o pH (y) do solo.

$$y = 0,014 x + 5,15 \quad r = 0,68^{***}$$

Em ambas as equações, para obter-se uma saturação de bases de 60%, o pH estará próximo de 6,0.

TABELA 5. Tabela para determinação de calagem com base no pH SMP (RAIJ, 1981)

| pH da Solução SMP | Necessidade de calagem para pH (t de CaCO ₃ /ha) | | |
|----------------------|---|-------------|-------------|
| | 6,0 - 6,5 (RS) | 6,5 (SP) | 6,0 (SP) |
| 6,9 | - | 0,4 | - |
| 6,8 | 0,3 | 0,8 | - |
| 6,7 | 0,5 | 1,2 | 0,3 |
| 6,6 | 0,8 | 1,5 | 0,5 |
| 6,5 | 1,2 | 2,0 | 0,7 |
| 6,4 | 1,6 | 2,3 | 0,9 |
| 6,3 | 2,0 | 2,8 | 1,1 |
| 6,2 | 2,4 | 3,3 | 1,4 |
| 6,1 | 3,0 | 3,8 | 1,8 |
| 6,0 | 3,4 | 4,5 | 2,2 |
| 5,9 | 3,9 | 5,2 | 2,7 |
| 5,8 | 4,4 | 6,1 | 3,2 |
| 5,7 | 5,2 | 6,9 | 3,8 |
| 5,6 | 6,0 | 7,9 | 4,4 |

Alguns produtores, dado uma série de problemas (máquina, tempo, transporte, etc.), têm aplicado calcário no sulco de plantio. A quantidade aplicada tem variado de 350 a 450 kg/ha do calcário "filler". Para a cultura de soja, algumas pesquisas tem demonstrado a viabilidade desta prática (Ben et alii (1983), NAKAYAMA et alii (1984), CARVALHO e MEURER (1980). Esta prática, todavia, deve ser orientada para saturação de alumínio inferior a 20% e, como mencionado por CARVALHO e MEURER (1980), ter em mente que os rendimentos da soja obtidos com o calcário incorporado ao solo são superiores aos obtidos com o aplicado na linha.

5. CÁLCIO & MAGNÉSIO - DETERMINAÇÃO E INTERPRETAÇÃO

O cálcio e o magnésio são determinados no extrato de KCl 1N. No caso, o K desloca estes elementos que são determinados na solução.

A interpretação dos resultados, no Estado de Minas Gerais é a seguinte:

TABELA 6. Interpretação dos valores de cálcio e magnésio em Minas Gerais. (meq/100cc).

| Classificação | Ca + Mg | Ca | Mg |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| Baixo | 0 a 2,0 | 0 a 1,5 | 0 a 0,5 |
| Médio | 2,1 a 5,0 | 1,6 a 4,0 | 0,6 a 1,0 |
| Alto | > 5,0 | > 4,0 | > 1,0 |

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (1978)

O aparecimento de sintomas de deficiência de cálcio em condições de campo não é comum. É possível que o limite mínimo de cálcio no solo esteja abaixo dos 2 meq/200cc. É absorvido pelas plantas na forma iônica Ca^{++} e pode provir da solução do solo ou do complexo sortivo, pelo processo de troca. É importante a manutenção do equilíbrio entre os teores de cálcio e magnésio no solo. Alguns trabalhos têm evidenciado uma relação ideal entre 3/1 a 5/1, com uma saturação de cálcio entre 60,70%, SILVA (1980).

A Tabela 7 mostra a variação da produção de matéria seca das raízes e da parte aérea de milho em solo LVE.

TABELA 7. Resultados de matéria seca (parte aérea e raízes de milho) em LVE, para diferentes teores de cálcio e de magnésio (SILVA, 1980).

| Teores m.eq./100cc | | Relação Ca/Mg | Sat. Ca (%) | Produção massa seca g/vaso |
|--------------------|-----|------------------|----------------|-------------------------------|
| Ca | Mg | | | |
| 3,9 | 0,3 | 13 | 79 | 26 |
| 3,0 | 1,0 | 3,0 | 63 | 32 |
| 2,0 | 2,0 | 1,0 | 43 | 27 |
| 0,2 | 4,0 | 0,05 | 4,5 | 7 |

Para a cultura da soja, SILVA et al (1984), demonstraram, em LR, que a massa seca obtida não se alterou nas relações Ca:Mg variando de 2:1 até 87,5:1, sugerindo que a quantidade do corretivo foi mais importante que a relação em si.

II - A FRAÇÃO ORGÂNICA DO SOLO

A matéria orgânica do solo, M.O., contribui de modo decisivo em muitas propriedades físico-químicas do solo. Como exemplo:

- Capacidade de troca de cátions
- Formação de complexos e quelatos com numerosos íons
- Retenção de umidade, etc.

Além disso, os compostos orgânicos constituem a fonte de energia e de alimentos para numerosos microorganismos e como fonte de nutrientes aos vegetais superiores.

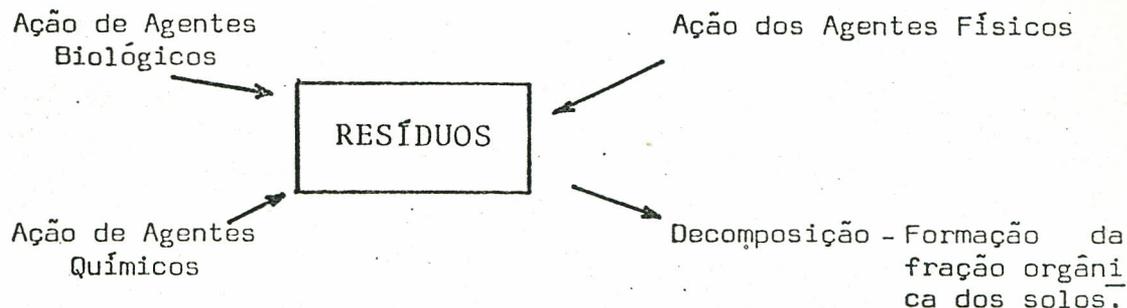
Atualmente, com o desenvolvimento de novas tecnologias de estudos, (cromatografia, por exemplo), muitas informações poderão orientar respostas, às complexidades apresentadas pela fração orgânica do solo. Conforme pode ser verificada em BROADBENT (1953), sabe-se alguns "o que acontece", porém, os "porque e como acontece" permanecem sem explicações, dificultando o manejo da M.O. nos solos cultivados.

1. PROCESSOS DE FORMAÇÃO

Como um componente dos solos, a fração orgânica é a resultante de uma série de complexos processos de formação, dependentes do ambiente em que se realizam, atuando sobre os restos vegetais (principalmente) e animais (secundariamente).

Em síntese, pode-se esquematizar dois processos ambos os quais demonstram a importância dos microorganismos na formação de fração orgânica dos solos. O primeiro deles é a decomposição dos resíduos vegetais e animais, modificando a composição e as propriedades químicas originais; o segundo, refere-se à síntese das células dos microorganismos com posterior decomposição, após a morte, por outros microorganismos.

Portanto, tanto os produtos metabólicos como os próprios tecidos dos microorganismos são incluídos na fração orgânica dos solos. Simplificadamente, pode-se resumir:



Com relação aos microorganismos do solo, citam-se:

- bactérias
- actinomicetos
- fungos
- algas
- protozoários

As bactérias, actinomicetos e fungos, heterotróficos, (a maioria), decompõem a celulose, hemicelulose, amido, proteínas, etc., para obter os compostos orgânicos e a energia necessários à síntese dos seus constituintes celulares.

Por outro lado, a minoria autotrófica, (bactérias e algas), tem a capacidade de retirar o carbono do CO_2 e a energia da luz solar ou da oxidação de compostos inorgânicos, para a síntese dos seus constituintes celulares.

A quantidade e a natureza da M.O. que ocorre nas várias profundidades do solo depende de uma série de fatores ambientais. Dentre eles, pode-se relatar a precipitação pluviométrica, o tipo de vegetação, a topografia, etc.

Onde a adição de resíduos é efetuada na forma de folhas, galhos, etc., a acumulação de M.O. é na superfície (ou próximo). Desta forma, deve-se esperar uma movimentação lenta em profundidade. Por outro lado, quando o solo está coberto por gramíneas, a maior parte da M.O. apresenta como material de origem o sistema radicular. Em consequência, haverá maiores teores nas camadas sub-superficiais.

A influência da topografia sobre o teor da M.O. do solo pode ser verificada através dos dados obtidos para os solos hidromórficos. Um teor excessivo de água, impedindo o arejamento normal do solo, evita (ou diminui) a decomposição da M.O., provocando um acúmulo dos constituintes orgânicos do solo.

2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA

2.1. Resistência à decomposição Adubação Verde

A adição de restos culturais influi em diferentes características físico-químicas do solo. MELLO et alii (1979), por exemplo, demonstraram que a adição da palhada de milho resultou no decréscimo do alumínio trocável, aumento do pH e de retenção de umidade em cinco solos do município de Piracicaba.

Dentre as diferentes pesquisas demonstrando o efeito benéfico da adubação verde, aumentando a produtividade de diferentes culturas, pode-se mencionar o trabalho de MUZILLI et alii (1983) no qual verifica-se que a adubação verde com tremoço-branco é uma alternativa recomendada para recuperar a capacidade produtiva de solo degradado pelo uso intensivo e reduzir os gastos com fertilizante nitrogenado na cultura do milho. De modo análogo, trabalhos do CNPMS (Quadros 8 e 9) permitem inferir um aumento médio de produtividade de milho em 26% e a da soja em 13% com a rotação soja-milho, entre os tratamentos com e sem fosfato natural e em relação ao cultivo contínuo destas culturas.

Por outro lado, apesar das quantidades de nutrientes incorporadas e recicladas pelos restos culturais serem maiores com os resíduos de mucuna (Quadro 9), o aumento da produtividade não foi superior aquele obtido com a rotação.

Russel (1950), mencionado por KAKDE (1965), concluiu que o sucesso da adubação verde em diferentes partes do mundo tem causa principal no aumento da "disponibilidade" de nutriente do que no aumento do teor de humus do solo. Além do fornecimento do nitrogênio pela decomposição da matéria orgânica, há aumento de outros nutrientes, componentes da massa incorporada e/ou da matéria orgânica nativa.

QUADRO 8. Efeito da rotação de cultura (soja-milho) e de incorporação de leguminosa (mucuna preta) sobre a produtividade de milho e de soja. LEd, fase cerrado. CNPMS. Sete Lagoas-MG.

| T R A T A M E N T O | Sem Fosf. Natural | | Com Fosf. Natural ⁺¹ | |
|---|-------------------|-----|---------------------------------|-----|
| | kg/ha | PR% | kg/ha | PR% |
| Milho após mucuna | 3150 | 111 | 4000 | 114 |
| Milho após milho + mucuna intercalar | 2950 | 104 | 3283 | 94 |
| Milho + mucuna após soja | 3817 | 134 | 4000 | 114 |
| Milho após soja | 3667 | 129 | 4317 | 123 |
| Milho contínuo | 2845 | 100 | 3500 | 100 |
| Milho + mucuna após milho | 2633 | 93 | 3958 | 113 |
| Soja contínua | 1697 | 100 | 1690 | 100 |
| Soja após milho | 1791 | 106 | 2025 | 120 |
| Soja após milho + mucuna intercalar | 1784 | 105 | 1722 | 102 |

+1 - Aplicação de 1500 kg de fosfato de araxá, a lanço, no 1º ano de ensaio

QUADRO 9. Incorporação e reciclagem de nutrientes por diferentes resíduos culturais.

| CULTURA | Massa seca kg/ha | Nutriente - kg/ha | | | | |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|---|----|----|----|
| | | M | P | K | Ca | Mg |
| Mucuna (FN) ⁺¹ | 5130 | 118 | 8 | 66 | 44 | 9 |
| Mucuna ⁽²⁾ | 3670 | 84 | 6 | 47 | 31 | 7 |
| Milho FN | 3950 | 22 | 2 | 15 | 13 | 6 |
| Milho | 3260 | 18 | 2 | 13 | 11 | 5 |
| Soja FN | 3550 | 31 | 2 | 19 | 23 | 9 |
| Soja | 3030 | 26 | 1 | 16 | 19 | 8 |
| Milho + Mucuna (FN) ⁺³ | 5310 | 57 | 3 | 17 | 28 | 9 |
| Milho + Mucuna | 4440 | 48 | 3 | 15 | 22 | 8 |

1) Com 1500 kg de fosfato de Araxá (correção)

2) Sem fosfato natural

3) Milho cultivado com mucuna intercalar.

Neste pormenor, deve ser mencionado o trabalho de HALLAN & BARTHOLOMEW (1953) no qual os autores demonstraram, em três diferentes solos, que a adição de resíduos de soja e de milho ao solo, favoreceu uma maior perda da matéria orgânica nativa. PINCK & ALLISON (1951) observaram que o aumento da oxidação da matéria orgânica nativa do solo pela adição de adubação verde é insignificante. Os dados obtidos por BINGEMAN et alii (1953) indicaram que os diferentes resíduos adicionados ao solo não forneceram aumentos do C no solo, entretanto, com a adição destes resíduos houve uma menor perda de carbono, Quadro 10.

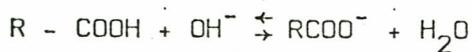
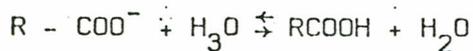
QUADRO 10. Evolução do carbono do solo em função de adição de diferentes resíduos vegetais. Dados de BINGEMAN et alii (1953).

| Tratamento (Resíduo) | Perda de Carbono | Adição de Carbono | Balanco | Dias de Incubação |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------|----------------------|
| | ----- mg ----- | | | |
| Testemunha | 878 | - | 878 | 98 |
| Trigo | 1523 | 1000 | 523 | 98 |
| "Rye grass" | 1491 | 1000 | 491 | 98 |
| Testemunha | 465 | - | 465 | 70 |
| Alfafa | 1119 | 953 | 166 | 70 |

2.2. Capacidade de Troca de Cátions

Em função de sua origem e grau de decomposição, de acordo com os dados obtidos por diversos autores (BROADBENT, 1953; RAIJ, 1969), a CTC da matéria orgânica pode variar desde 60-70 até 300-400 meq/100g de material. Para as condições do Estado de São Paulo, a CTC da matéria orgânica variou de 190 a 400 meq/100g de material, o que representa uma contribuição média de 74% da CTC do solo para amostras superficiais, RAIJ, 1969.

Seu valor é dependente do pH, isto é, a CTC da matéria orgânica cresce com o aumento do pH. A explicação para o fato pode ser visualizada através das seguintes equações:



onde R é um radical orgânico qualquer; H_3O^+ e OH^- , os íons determinantes do potencial.

No equilíbrio, tem-se:

$$\frac{[H_3O^+][R - COO^-]}{[R - COOH]} = K \text{ (constante)}$$

ou

$$\frac{K}{[H_3O^+]} = \frac{[RCOO^-]}{[RCOO]}$$

Desta forma, quanto menor o valor de H_3O^+ , ou quanto maior o valor do pH, maior será o valor da relação $\frac{K}{[H_3O^+]}$, isto é, maior será o valor de $RCOO^-$ (parte dissociada). A recíproca $\frac{[RCOO]}{[RCOO^-]}$ é verdadeira.

É interessante, também, ressaltar a seletividade da matéria orgânica por determinados íons. Assim, podem ser mencionados diversos trabalhos como o de SCHACHSCHABAL (1940), citado por BLACK (1968) onde se verifica, em ácidos húmidos, uma preferência pelo cálcio sobre o amônio. SALMON (1964) encontrou, em solos orgânicos, maior preferência pelos íons bivalentes comparativamente aos monovalente. Entre o cálcio e o magnésio, o autor menciona que o cálcio é mais fortemente adsorvido, concordando com as conclusões apresentados por HUNSAKER & PRATT (1971).

As explicações para esta adsorção preferencial conforme SALMON (1964), residem, provavelmente, na ionização polifuncional da matéria orgânica. Janmnov (1937) e Marshall (1954), citados por SALMON (1964), sugerem que diferentes pontos de troca possuem diferentes forças atrativas. Assim, os íons mais fortemente adsorvidos estariam associados aos pontos de maior força atrativa; os íons mais fracamente adsorvidos, com os de menor força. Aumentando, portanto, a saturação com os íons mais fracamente adsorvidos, haverá troca apenas nos pontos de fraca adsorção, dificultando a liberação dos

ions fortemente adsorvidos.

III - FÓSFORO

O critério de interpretação atualmente em uso e de acordo com a COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (1978) pode ser observado na Tabela 11. O estabelecimento dos teores de P que definem as classes de fertilidade, entretanto, não foi feito com base em um programa de correlação e calibração envolvendo os diversos tipos de solo, culturas, etc. Foi na verdade, alicerçado em resultados esporços, sem a obtenção de curvas de respostas e estabelecimento de adubação que considerem os fatores técnicos e econômicos, LOPES et al (1982).

TABELA 11. Interpretação dos níveis de P disponível pelo extrator de Mehlich I (HCl 0,05N + H₂SO₄ 0,025N) atualmente em uso no estado de Minas Gerais.

| Classificação | Níveis (ppm P) | |
|---------------|-------------------------|------------------|
| | Textura média a arenosa | Textura argilosa |
| Baixo | 0 - 10 | 0 - 5 |
| Médio | 11 - 20 | 6 - 10 |
| Alto | > 20 | > 10 |

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (1978)

O extrator de Mehlich tem sido razoavelmente adequado como um indicador da disponibilidade de fósforo em solos sem adubação e com aplicação de adubos fosfatados solúveis. Entretanto, em alguns casos, como em Terra Roxa Estruturada e em solos com uso de fosfatos naturais, apresenta algumas limitações, não discriminando o teor "disponível". Quando se usa fosfatos naturais, devido ao alto poder de dissolução das formas de fósforo ligadas a cálcio (forma não "disponível") por esse extrator, há uma superestimação do teor de fósforo "disponível" e baixa correlação com o crescimento e/ou produção vegetal.

TABELA 12. Coeficientes de determinação para equações de regressão ajustadas entre P disponível (Y) e frações de P inorgânico (X_1 a X_3) em solo LEd, fase cerrado, com diferentes fosfatos.

| Fonte | Extrator | R ² devido a | | |
|------------------|----------|--|-------------------------------|---|
| | | P - NH ₄ F (X ₁) | P - NaOH (X ₂) | P - H ₂ SO ₄ (X ₃) |
| Super Triplo | M1 | 0,80** | n.s. | n.s. |
| | B1 | 0,82** | n.s. | n.s. |
| | B2 | 0,92** | n.s. | n.s. |
| | OL | 0,59** | n.s. | n.s. |
| Fosfato Araxá | M1 | n.s. | n.s. | 0,97** |
| | B1 | 0,99** | n.s. | 0,01** |
| | B2 | n.s. | n.s. | 0,98** |
| | OL | n.s. | n.s. | n.s. |
| Fosfato P. Minas | M1 | n.s. | n.s. | 0,92** |
| | B1 | 0,88** | n.s. | n.s. |
| | B2 | n.s. | n.s. | 0,94** |
| | OL | n.s. | n.s. | n.s. |

n.s. não significativo;
M1, extrator Mehlich 1;
OL, extrator de OLSEN.

** , excede o nível de significância a 1%
B1, extrator, Bray 1; B2, extrator Bray 2;
Fonte: BAHIA FILHO et al (1982).

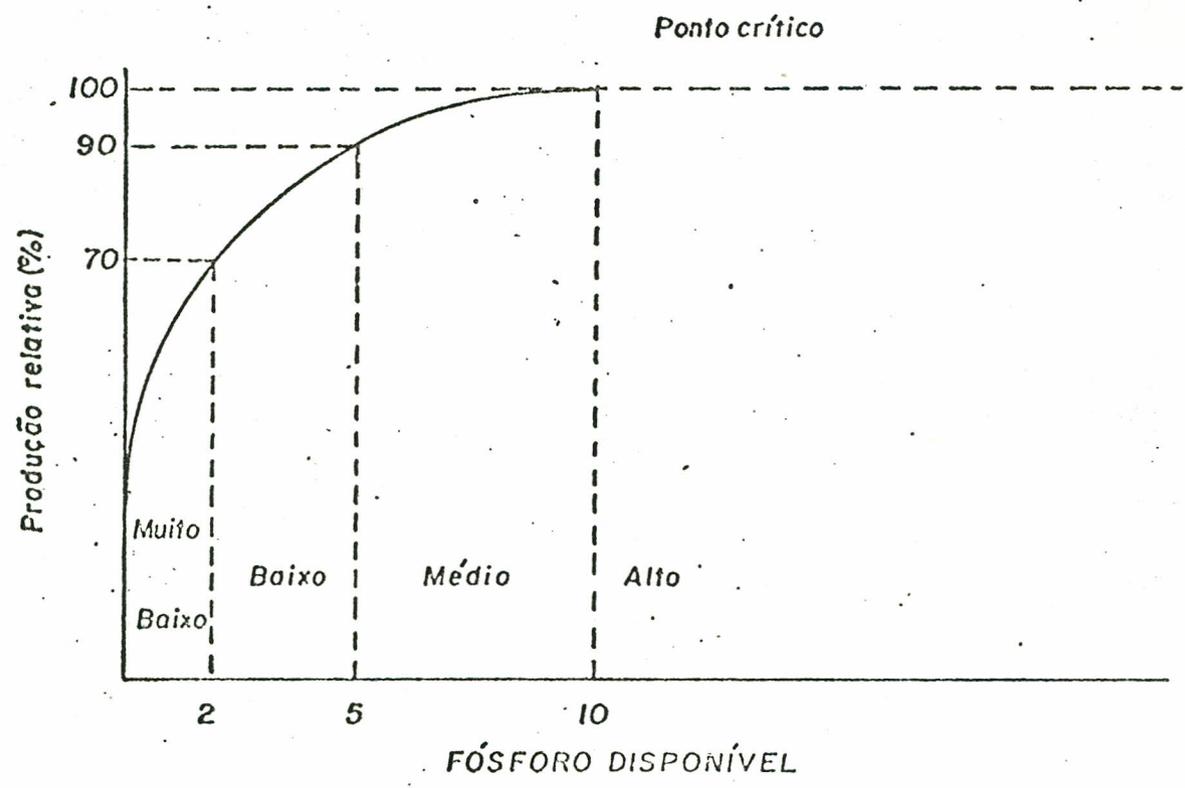


FIGURA 1. Representação grãfica do critério utilizado para delimitar classes de teores de fósforo "disponível" no solo.

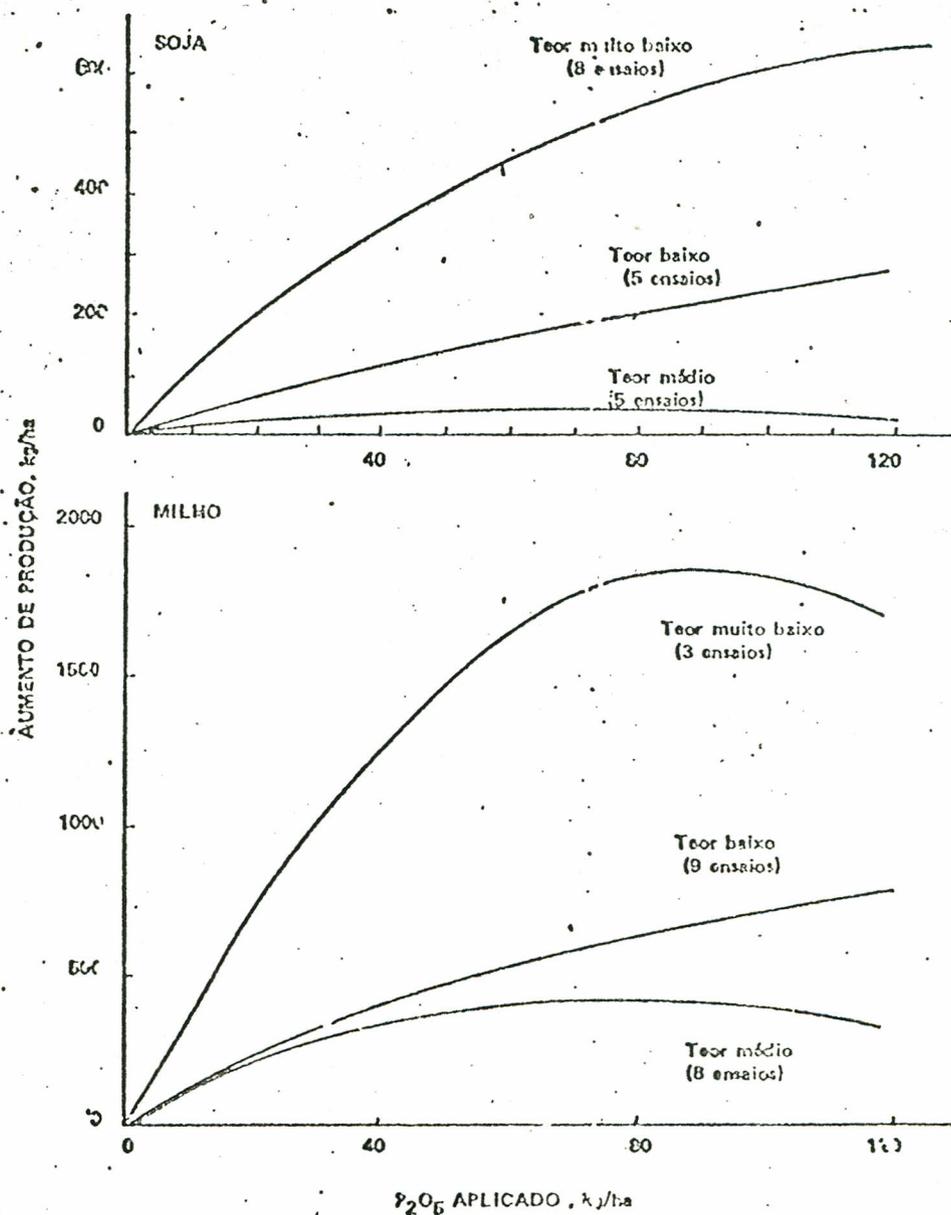


FIGURA 2. Curvas de resposta de soja e milho à adubação fosfatada para três classes de teores de fósforo.

FONTES: RAIJ, B.van & MASCARENHAS, H.A.A. Anais XV Congres. Bras. Ci. Solo, p-309-315, 1976; RAIJ, B.van et al. Submetido para publicação em Bragantia (1981).

Para ilustrar um dos problemas do extrator Mehlich I, a Figura 3, demonstra a não associação entre a produção e os teores de fósforo disponível em áreas de cultivos contínuos com a sucessão trigo-soja no Estado do Paraná. Neste caso, é importante o uso do HISTÓRICO DE ÁREA, ou Trabalhos com outros extratores que melhor discriminem o elemento "disponível".

IV - POTÁSSIO

O potássio se apresenta de diversas formas, tais como:

- solúvel em água
- trocável
- não trocável
- potássio contido na matéria orgânica
- potássio estrutural.

A forma de K solúvel é a quantidade de K extraída por determinado volume de água em um momento qualquer. Representa o teor de K livre das forças de adsorção exercidas pelas partículas coloidais do solo.

Sob a denominação de K-trocável encontra-se a quantidade do elemento que é extraída como solução de acetato de amônio 1N pH 7,0. A forma não trocável pode ser avaliada por extração com ácido concentrado. O potássio estrutural é aquele definido como integrante das diversas estruturas de minerais primários e secundários existente no solo. As formas de K-não trocável dão uma idéia da fração do K-estrutural que está disponível para as plantas.

Estas diferentes formas de K no solo estão em equilíbrio dinâmico entre si, através da solução do solo, de tal forma que ao ser absorvido pelas plantas ou removidos pelas águas de percolação, um novo equilíbrio é restabelecido pela reposição de K através da adubação e das demais formas.

Castro et al (1972), estudando diferentes formas de K em solos de vários Estados do Brasil, concluíram que o K é um elemento passível de apresentar problemas a curto e médio prazo, desde que não haja, principalmente, a reposição das quantidades extraídas pelas culturas. Em 60% das amostras o K-não trocável (obtido com HNO_3 1N) ficou abaixo de 137 ppm, sendo este o limite apresentado por METSON (1968), abaixo do qual há possibilidade de deficiência de K.

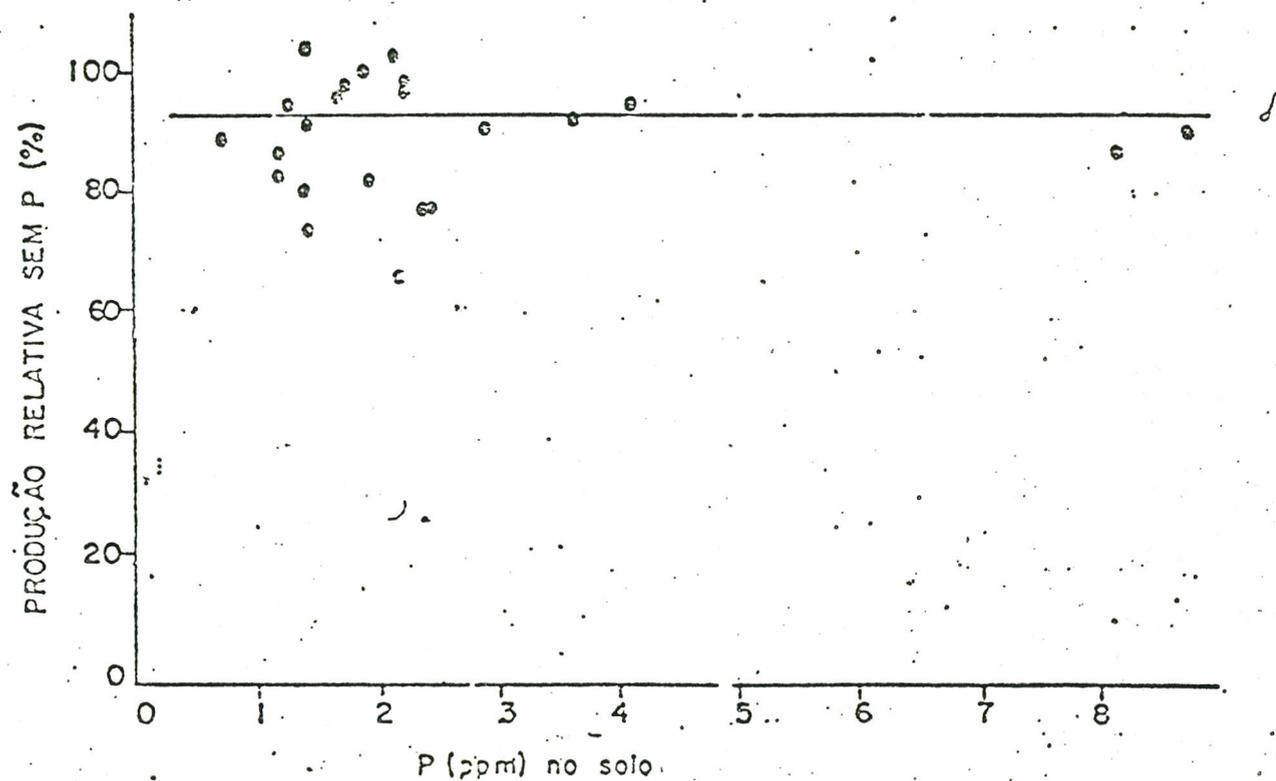


FIGURA 3. Relação entre o teor de fósforo extraído na análise (método de Mehlich) e a produção relativa de soja, em áreas de cultivo contínuo com a sucessão trigo-soja no Estado do Paraná.

FONTE: IAPAR/Programa Soja, safras 1974/75 e 1975/76

O trabalho apresentado por BRAGA & BRASIL SOBRINHO (1973 b) para alguns solos de Minas Gerais, apresentou os seguintes níveis críticos de K - não trocável: 44 ppm (extrator H_2SO_4 6N); 55 ppm (extrator 1 ml de H_2SO_4 conc.) e 75 ppm (extrator 10 ml de H_2SO_4 conc.).

Para as análises de rotina, determina-se o potássio "disponível" para as plantas através de um extrator químico que retira, de modo análogo aos extratores para fósforo, uma determinada quantidade de K, sem especificar a forma deste solo. Normalmente, este extrator deve retirar, predominantemente, as formas de K - trocável e o K - na solução do solo.

Muitos extratores químicos podem ser adotados para medir esta disponibilidade de potássio. Entretanto, para uniformização dos resultados, utiliza-se o extrator Mehlich I.

Em Minas Gerais, para fins de interpretação das análises do solo, distinguem-se três níveis de disponibilidade de potássio, Tabela 13. Diversos trabalhos, em diferentes regiões e culturas (BRAGA & BRASIL SOBRINHO (1973a)), RAIJ (1973); RITCHEY et al, 1979), têm demonstrado que o nível crítico para K disponível, determinado pelo método Mehlich I, está situado entre 50 e 60 ppm.

TABELA 13. Classificação do K "disponível" - ppm.

| Classificação | Níveis de K |
|---------------|-------------|
| Baixo | 0 - 30 |
| Médio | 31 - 60 |
| Alto | > 60 |

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (1978).

V - NITROGÊNIO

Não existe ainda um método de análise do nitrogênio, em rotina, para medir sua disponibilidade em solos. A dificuldade na obtenção desse método está, em grande parte, ligado às transformações de N no solo que são bastante influenciadas pelas condições ambientais. As recomendações são baseadas, exclusivamente, na curva de resposta de produção a doses de nitrogênio

aplicada. A COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (1978), traz uma síntese das principais recomendações.

De modo geral, o nitrogênio tem sido determinado através da matéria orgânica, sendo o teor de N calculado dividindo-se o teor da matéria orgânica por 20. Deste total, considera-se viável que 2% será fornecido para as culturas pela mineralização, ao ano.

Assim, um solo que possua 2% de M.O., terá 0,10% de N (2 t de N/ha) e, pela mineralização, haveria fornecimento de 40 kg de N/ha.

Em RAIJ (1981), pode-se verificar a pouca viabilidade deste raciocínio. Tanto para milho como para algodão, não houve correlação entre o aumento da produção com a adubação nitrogenada e o teor de M.O. no solo.

VI - NUTRIÇÃO MINERAL E FERTILIDADE DO SOLO

VI.1. Conteúdo dos elementos (nutrientes) nos adubos e corretivos

As recomendações para fertilização, com base na análise do solo e do histórico das áreas, são dadas em kg/ha, indicando o corretivo e o adubo (N-P₂O₅-K₂O). Normalmente, o técnico não procura relacionar as quantidades aplicadas com o que, teoricamente, acrescentou-se ao solo em termos de elemento.

Através da Tabela 14, pode-se calcular as quantidades de nutrientes adicionadas ao solo e verificar a percentagem de recuperação. RAIJ (1981) mencionou algumas possíveis eficiências encontradas no solo após a aplicação dos fertilizantes, procurando facilitar a adequação periódica dos insumos aplicados.

TABELA 14. Variações teóricas de nutrientes aplicados ao solo e alguns resultados encontrados (Adaptado de RAIJ, 1981).

| Quantidade adicionada 100 kg/ha ⁽¹⁾ | Elemento | Teor no Solo | | Recuperado ⁽²⁾ % |
|---|----------|------------------|----------------------------|--------------------------------|
| | | Teórico µg/cc | (adicionado) m.eq/100cc | |
| K ₂ O | K | 42 | 0,11 | 50 |
| P ₂ O ₅ | P | 22 | 0,21 | < 5 |
| CaO | Ca | 36 | 0,18 | 50 |
| MgO | Mg | 30 | 0,25 | 50 |

(1) Correspondência a 83,3 kg/ha de K; 43,7 kg/ha de P; 71,4 kg/ha de Ca; 60 kg/ha de Mg.

(2) Recuperado na análise de solo. É dependente de algumas variáveis (quantidade, tempo, solo, amostragem, manejo, etc.).

VI.2. Extração de nutrientes pelas plantas

A análise de solo acompanhada do histórico de uso da área pode facilitar a interpretação dos seus resultados e favorecer um aprimoramento nas recomendações de insumos. Para facilitar este entendimento (e interpretação) a Tabela 15 procura demonstrar as necessidades básicas das culturas do milho e da soja para a produção de 1 t de grão.

TABELA 15. Exigência nutricional (kg) para produzir 1 t de grão.

| Cultura | | N | P | K | Ca | Mg | S |
|----------------------|-------|----|---|----|----|----|---|
| Soja ⁽¹⁾ | Total | 70 | 6 | 38 | 28 | 13 | 4 |
| CV Stã Rosa | Grãos | 65 | 5 | 23 | 4 | 3 | 2 |
| Milho ⁽²⁾ | Total | 29 | 5 | 36 | 6 | 6 | 4 |
| Diversos | Grãos | 21 | 4 | 6 | 1 | 2 | 2 |

(1) BATAGLIA et al (1976). Não considerou folhas perdidas. Produtividade 2093 kg/ha.

(2) MALAVOLTA & DANTAS (1978). Três cultivares. Produção média 6070 kg/ha.

Apesar destes valores serem influenciados por uma série de fatores, pode-se verificar que a exportação do cálcio e do magnésio é bastante baixa tanto para o milho como para soja. Para uma produção de 2 t de soja saem, nos grãos, 8 e 6 kg/ha de cálcio e de magnésio, respectivamente. Isto irá representar um decréscimo de apenas 0,02 meq. de Ca e de Mg/100cc, ver Tabela 14.

Por outro lado, uma adubação de 90 kg de P_2O_5 /ha e 40 kg de K_2O /ha, com uma produtividade média de 2.000 kg/ha de soja e 4000 kg/ha de milho, permite verificar, para a cultura da soja, um resíduo de 67 kg de P_2O_5 /ha e um déficit (que saiu do solo) de 15 kg de K_2O (\sim 6 ppm de K); para a cultura do milho, haverá um resíduo de 53 kg/ha de P_2O_5 /ha e de 11 kg de K_2O /ha. Ver Apêndice 2.

A baixa recuperação dos valores na análise de solo não permite identificar com clareza que se está construindo uma fertilidade (para P e K) ao longo das sucessivas adubações. Portanto, é importante observar o HISTÓRICO DE USO DA ÁREA e a necessidade de conhecer a percentagem de recuperação dos elementos pela análise química.

VI.3. Considerações sobre a análise do solo

Através da análise do solo pretende-se determinar as prováveis limitações (deficiência ou excesso) nutricionais que a planta poderá sofrer durante o seu ciclo vegetativo e identificar os insumos a serem aplicados, economicamente, ao sistema solo x planta.

O solo é constituído por três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida está composta pelas frações minerais e orgânicas; a fase líquida, pela solução do solo. No caminhar de um íon da fase sólida para a fase líquida e posterior absorção pelas plantas, deve-se considerar:

- . fator intensidade (I) íon na solução do solo.
- . fator quantidade (Q) concentração de íon na fase sólida passível de ser transferido para a solução.
- . fator capacidade (Q/I) define a habilidade do solo de manter um definido nível de íon na solução do solo.

Estes três fatores, portanto, definem um sistema dinâmico que não é demonstrado na análise de rotina pelos extratores químicos. Estes definem o elemento "disponível" ou seja, uma indicação parcial do fator quantidade que, por definição, deve estar correlacionado com a produção vegetal. Para melhorar esta interpretação do elemento "disponível" é necessário a inclusão de algum parâmetro do solo que possa refletir a sua dinâmica no solo. Como por exemplo: o teor de argila ou de goethita.

Com relação a planta, deve-se considerar o aspecto climático que, com distribuição irregular das chuvas, limita a produção e o aproveitamento dos fertilizantes. Conforme OLSEN et al (1961), há uma correlação inversa entre a absorção de fósforo pelas plantas de milho e a tensão de água no solo. Nos anos de menor precipitação pluviométrica, portanto, é de se esperar uma maior exigência do fertilizante fosfatado.

A absorção de íon também é um fator que deve ser considerado. Recentemente, VASCONCELLOS et alii (1984) encontraram, para dois híbridos de milho, uma taxa máxima de acumulação de fósforo variando de 5,7 a 6,5 mg de P planta⁻¹. dia⁻¹. Esta taxa máxima ocorreu aos 77 dias após a germinação e indica, indiretamente, a velocidade com que o elemento deve ser repostado ao solo para não haver limitações de ordem nutricional. Considerando que cada planta explora um volume de 0,04 m³, tem-se que a solução do solo, neste ponto de máxima exigência, será de aproximadamente 0,2 ppm . planta⁻¹ . dia⁻¹.

Para que as recomendações de adubação com base na análise do solo sejam eficientes é necessário considerar-se as fases a seguir.

- . amostragem de solo
- . ensaios de adubação
- . seleção de extratores mais eficientes
- . curvas de respostas entre os teores no solo e a produção
- . estabelecimento das classes de teores de nutrientes
- . estabelecimento de níveis de adubação (RAIJ, 1981).

Amostragem de solo

É com base nos resultados analíticos de uma amostra de solo que se transfere as recomendações para o uso de fertilizantes e corretivos. Portanto, todo o sucesso dessas recomendações fica, em última análise, na dependência da amostragem bem feita.

Existe uma série de recomendações práticas sobre a amostragem, tais como, separar a área em glebas de 10 ha, homogênea quanto a vegetação, relevo, solo, (cor, textura), histórico agrícola, drenagem etc. De um modo geral, recomenda-se retirar 20 amostras simples por gleba, em zig-zague, obedecendo-se a profundidade de camada arável (0-20 cm). Destas amostras simples, fazer a amostra composta, retirar \pm 400 g para o envio ao laboratório devidamente embaladas e identificadas. Outros detalhes, podem ser obtidos em diversas publicações mais práticas, da EMATER e nas "Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais 3ª aproximação (1978)".

Caso a amostra de solo represente uma área de 10 ha, haverá um volume de 20×10^6 litros de terra. Da amostra enviada ao laboratório (\pm 0,4 litros), retira-se 10 ml de terra para as determinações analíticas. Estes representam a magnitude da extrapolação dos resultados: apenas 0,01 l de terra deverá representar a variabilidade de 20×10^6 l.

Aliado a este aspecto, deve-se avaliar a heterogeneidade natural do solo. A Tabela 16 demonstra os valores médios obtidos para P e K e os respectivos coeficientes de variação (o que dá uma indicação da dispersão dos valores em torno da média), em solo LEd, fase cerrado em duas diferentes etapas de manejo. Nesta Tabela, pode-se verificar a variação natural dos elementos e reafirmar a necessidade de haver um critério rigoroso na amostragem.

TABELA 56. Variação dos teores de P e K em LEd, fase cerrado, sobre duas condições de manejo, em função do critério amostral. Sete Lagoas/CNPMS.

| Manejo | Elemento | | Critério Amostral | | | |
|---|----------|-----------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | | 30 simples | 10 compostas de 5 simples | 5 compostas de 10 simples | 5 compostas de 20 simples |
| Área Recém Desmatada | K | valor \bar{x} (ppm) | 75 | 59 | 57 | 59 |
| | | C.V. (%) | 31 | 14 | 6 | 8 |
| | P | valor \bar{x} (ppm) | 1,3 | 1,4 | 1,4 | 1,6 |
| | | C.V. (%) | | | | |
| Área Recém Desmatada após preparo (Arado + Grade) | K | valor \bar{x} (ppm) | 60 | 52 | 52 | 40 |
| | | C.V. (%) | 28 | 23 | 16 | 12 |
| | P | valor \bar{x} (ppm) | 1,6 | 2,2 | 2,0 | 1,8 |
| | | C.V. (%) | 39 | 19 | 35 | 25 |

Quanto maior o número de amostras simples por amostra composta, menor variabilidade em torno da média e mais confiável é o resultado analítico. Principalmente para P, o preparo do terreno (aração e gradeação) também aprimora o resultado analítico.

Neste aspecto, deve ser observado que, enquanto o solo não recebe adubação alguma, as especificações para a amostragem minimizam o uso de variação natural dos elementos. Após as adubações convencionais no sulco de plantio, há aumento da heterogeneidade do terreno. Neste caso, a quantidade de amostras simples retiradas nas entrelinhas e nos sulcos de plantio irá determinar a fertilidade do solo amostrado, como indicado na Tabela 16, e dificultar a interpretação correta dos resultados. Sugere-se, portanto, principalmente para a cultura do milho, que as amostras sejam tomadas após a aração e gradeação do terreno, ou, antes destas operações, nas entrelinhas de plantio.

Considerando uma aplicação de 60 kg de P_2O_5 /ha (26,2 kg de P/ha) no sulco de plantio na cultura de milho com espaçamento de 1 m-entrelinhas, pode-se considerar com otimismo que apenas 5% do volume de solo/ha recebeu o adubo fosfatado. Desta forma, 26,2 kg de P/100.000 kg de terra ou seja, 262 ppm de P, caso não houvesse "fixação", seria a concentração de P encontrada no sulco de plantio.

Outro aspecto que merece atenção para a amostragem do solo, é o uso do Fosfato Natural. Neste caso, ressalta-se a importância do HISTÓRICO DA ÁREA e a necessidade de análise por extrator específico (ver ítem fósforo).

A solubilização dos fosfatos considerados insolúveis fica na dependência do tempo e da sua movimentação no solo. O extrator duplo-ácido, como o extrator Mehlich I, dissolve P diretamente no adubo, alterando a interpretação dos resultados analíticos.

Nas Figuras 4 e 5, por exemplo, estão apresentadas as curvas para a produção do sorgo granífero e os teores de fósforo obtidos pelo método Mehlich I - dados de 1º e 3º ano, respectivamente.

Verifica-se, através destas figuras, que os valores de P no superfosfato triplo, no 1º ano, variaram de 2 a 12 ppm, com o ponto crítico em 9 ppm. No termofosfato de Yoorin, os teores de fósforo variaram de 2 a 17 ppm sem apresentar ponto de inflexão. No Fosfato de Araxá, os teores de fósforo variaram de 2 a 40 ppm, com ponto crítico em 25 ppm de P e, no Fosfato de Patos de Minas, de 5 a 65 ppm, com ponto crítico em 40 ppm de P.

A resposta linear do F.Yoorin, demonstra a existência de fatores que podem favorecer a melhor utilização do fósforo no solo.

O efeito quadrático para os fosfatos de Patos e Araxá indica a ausência de solubilização das frações insolúveis por prótons do solo. Este fato,

inclusive, pode ser visualizado nos altos teores de fósforo extraído sem acréscimos na produção.

No terceiro ano há decréscimo do fósforo "disponível" pelo método de Mehlich I nos Fosfatos de Araxá e Patos de Minas, o que indica haver decréscimos da fração insolúvel dos respectivos fosfatos.

TABELA 16. Valores de fósforo disponível (em ppm) em função das adubações no sulco de plantio e a lanço e da % de mistura de terra (1º ano). Solo LE, textura argilosa, fase cerrado.

| Adubação no Sulco | % Terra do sulco | Adubação a Lanço | | | |
|-------------------|------------------|------------------|------|------|------|
| | | 0 | 200 | 400 | 800 |
| 50 | 0 | 2,7 | 3,7 | 5,0 | 9,0 |
| | 25 | 3,3 | 4,3 | 7,3 | 12,3 |
| | 50 | 4,7 | 7,0 | 9,7 | 16,7 |
| | 75 | 6,3 | 8,3 | 12,0 | 22,7 |
| | 100 | 7,3 | 10,7 | 14,7 | 23,3 |
| 100 | 0 | 2,3 | 4 | 6,0 | 12,0 |
| | 25 | 3,0 | 6 | 8,7 | 18,0 |
| | 50 | 4,7 | 8,3 | 14,0 | 21,3 |
| | 75 | 6,3 | 10,7 | 18,7 | 25,0 |
| | 100 | 7,7 | 13,7 | 24,7 | 36,7 |
| 150 | 0 | 2,7 | 4,3 | 7,3 | 12,0 |
| | 25 | 4,3 | 6,7 | 11,3 | 14,0 |
| | 50 | 8,3 | 10,3 | 14,3 | 18,3 |
| | 75 | 14,0 | 14,0 | 21,7 | 21,7 |
| | 100 | 17,3 | 16,3 | 27,7 | 28,0 |

VASCONCELLOS et alii (1982).

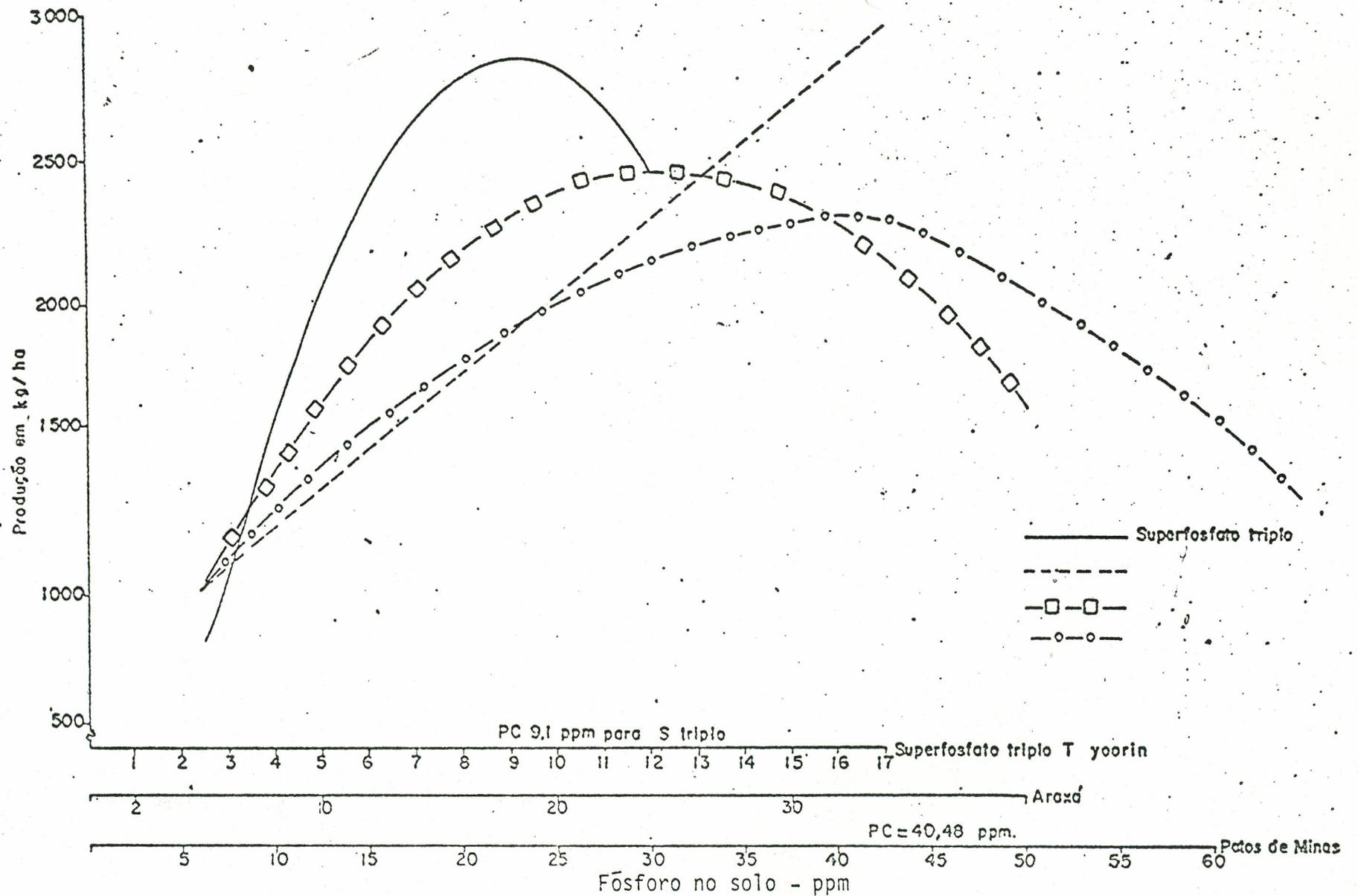


FIGURA 4. Produção de sorgo granífero em função de teores de fósforo extraído pelo método de Mehlich (dados do 19 ano) VASCONCELLOS et al (1980).

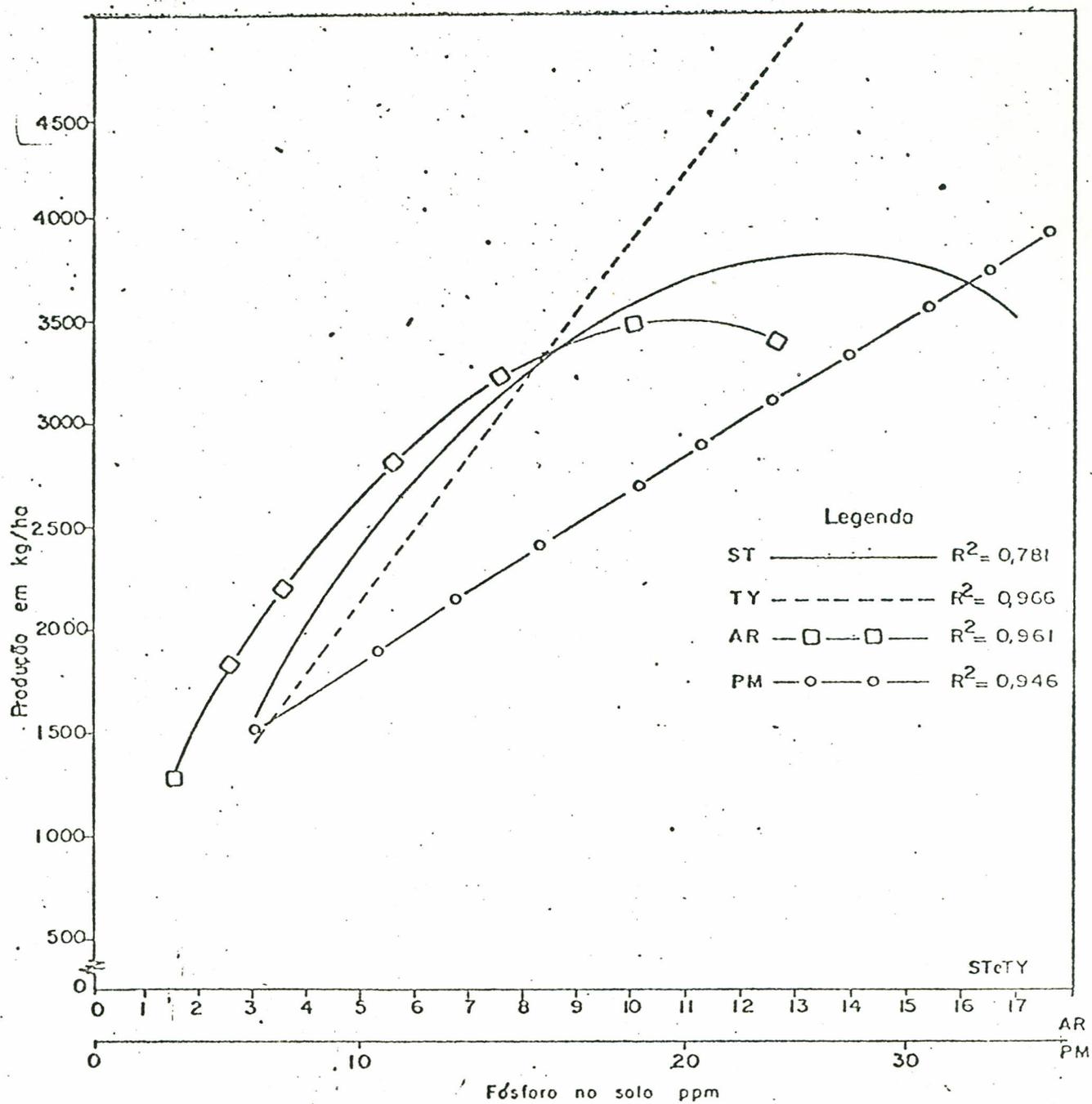


FIGURA 5. Produção de sorgo granífero em função dos teores de fósforo extraído pelo método de Mehlich (39 ano). VASCONCELLOS et al (1980).

APÊNDICE 1

- Pesar 40,0 gramas de NaOH em pastilhas. Esta operação deve ser cuidadosa (o material é altamente cáustico) e rápida em virtude da alta higroscopicidade do NaOH.

- Dissolver em \pm 1500 ml de água com o auxílio de um bastão de vidro. Deixar esfriar e transferir para balão volumétrico de 1000 ml. Completar o volume (solução A).

- Pesar exatamente 2,042 g de biftalato ácido de potássio e transferir para balão volumétrico de 100 ml. Usar uma piseta de plástico, com água destilada, para a perfeita transferência do material.

- Adicionar \pm 50 ml de água destilada e aquecer brandamente até que o material se dissolva completamente.

- Esfriar e completar o volume para 100 ml. Esta solução é 0,1M em biftalato ácido de potássio (Solução B).

- Tomar 10 ml de solução A e transferir para balão de 100 ml - solução C.

- Tomar 20 ml da solução B e transferir para erlenmeyer de 200 ml. Adicionar 3-4 gotas de fenolftaleína a 1%.

- Encher uma bureta com a solução C, que se deseja padronizar, e aferir cuidadosamente o menisco.

- Titular a solução B com a solução C até que a cor vermelha formada pela adição do NaOH, se torne persistente. Cuidado com o ponto de viragem. Tem que ser o mais correto possível.

- Para o cálculo da normalidade da solução de NaOH tem-se:

$$VN = V'N'$$

N = normalidade do biftalato = 0,1

V = volume da solução de biftalato (20 ml)

V' = volume (em ml) da solução de NaOH gasto na titulação

N' = normalidade procurada de NaOH.

APÊNDICE 2

Expressão dos Resultados

As unidades que se empregam para expressar quantidades e concentrações dos elementos no solo variam bastante. Na Química Analítica Quantitativa é comum expressar-se o peso em grama, Kilograma, peso molecular e peso equivalente. Normalmente, para as unidades de volume, são encontrados os resultados expressos em mililitros (ml), centímetro cúbico (cc), litro (ℓ), etc.

Para expressar as concentrações, emprega-se uma relação que procura mostrar a quantidade de um elemento (ou substância) por unidade de outra. Ex.: a fração de K contida em 100 g de solo. As unidades para estas relações podem ser resumidas em:

Peso/unidade de volume: g/1000cc, g/10⁶ cc, m.eq./100cc, g/ℓ, moles/ℓ, etc. (OBSERVAR O USO DA DENSIDADE PARA CONVERTER Peso/unidade de peso em Peso/unidade de volume).

As transformações mais usuais para facilitar a interpretação de análises do solo e da aplicação de insumos (fertilizantes e corretivos) são discriminadas a seguir. Os dados da Tabela 17 são apresentados com o objetivo de facilitar estas transformações.

1. Transformar m.eq./100 g de solo para ppm e vice-versa

TABELA 17. Valores para transformações de unidade das análises de solo

| Elemento | Valência | P. Molecular | Valor Equivalente |
|-------------------------------|----------|--------------|-------------------|
| Ca | 2 | 40 | 20 |
| Mg | 2 | 24 | 12 |
| K | 1 | 39 | 39 |
| Al | 3 | 27 | 9 |
| Na | 1 | 23 | 23 |
| P ₂ O ₅ | 6 | 142 | 23,667 |
| PO ₄ [≡] | 3 | 95 | 31,667 |
| P | 3 | 31 | 10,333 |

1 ppm = 1 parte por 1 milhão de partes = 1 mg/1000 gramas. Como se deseja por 100 gramas, divide-se ambos os membros por 10. Portanto,

$$1 \text{ ppm} = 0,1 \text{ mg}/100 \text{ g}$$

m.eq. x valor equivalente = quantidade do elemento em mg.

Valor equivalente = Peso molecular/Valência (Ver Tabela 1).

Assim,

$$1 \text{ ppm} \dots\dots\dots 0,1 \text{ mg}/100 \text{ g}$$

$$x \text{ (ppm)} \dots\dots\dots (\text{m.eq.} \times \text{Valor Equivalente})/100 \text{ g}$$

$$x \text{ (ppm)} = \text{m.eq.} \times \text{Valor Equivalente} \times 10$$

Multiplicando-se ppm por 1/x, transforma-se ppm em m.eq./100 g da fórmula será:

$$\text{M.eq}/100\text{g} = (\text{ppm} \times \text{Valência})/\text{P Molecular} \times 10$$

2. Transformar ppm em % e vice-versa

Deseja-se chegar a 1 mg/100 mg, portanto dividir por 10^4 . o inverso, transformar % em ppm, multiplicar por 10^4 .

3. Transformar % em m.eq./100g de solo e vice-versa

1% 1 mg/100 mg

x (%) y x valor equivalente/100g de solo

$$x\% = \frac{y \times \text{valor equivalente}}{10^3}$$

Para o inverso, isto é, % em m.eq./100g de solo, usar

$$\text{m.eq./100g} = \frac{\% \times \text{valência} \times 10^3}{\text{P.M.}}$$

4. Exemplos

a) Transformar 2 m.eq. PO_4^{-3} /100g de solo em ppm de P

95 mg de PO_4^{-3} 31 mg de P

63,334 x = 20,67 mg de P/100g (207 ppm), ou,

$$\text{ppm} = \text{m.eq.} \times \text{V.Equivalente de P} \times 10 = 2 \times 10,333 \times 10 = 207 \text{ ppm}$$

b) Transformar 2 ppm de P em m.eq. de PO_4^{-3} /100 g

1 m.eq. de P = 10,333 mg

1 m.eq. 10,333

X 0,2 x = 0,02 eq.mg de PO_4^{-3} /100g

APÊNDICE 3

Fator de conversão de C para matéria orgânica (M.O.).

Rotinamente, o teor de M.O. é calculado pelo uso de um fator empírico, o que traz bastantes dificuldades. A "atividade" do carbono varia de um solo para solo e, em particular, com a profundidade do perfil.

Tal fator, 1,724 (58% do carbono do solo é atribuído à M.O.), pode acarretar até 50% de erro na estimativa de M.O. no subsolo.

Na estimativa dos fatores de conversão do carbono orgânico para M.O., provenientes de 63 solos, dados por READ e RIDGELL (1932) e de BROADBENT (1953), demonstram que um valor ao redor de 1,9 para solos de superfície e de 2,5 para subsolos é mais conveniente.

Eficiência - método de Walkley Black

PERRIER (1960), fazendo uma comparação entre o método colorimétrico, Walkley Black e combustão a seco, encontrou uma eficiência de 84% para o método.

Metodologias de Determinação

Método Colorimétrico

- Preparo de uma curva padrão para o método colorimétrico:

Materiais necessários:

- Colorímetros e tubos próprios
- Copos de 150 ml
- Pipetas de 10 a 20 ml
- Balança analítica.

Reagentes:

- Ácido sulfúrico concentrado
- Bicromato de potássio 1N.

Marcha analítica:

Considerando que uma variação de 0,1 a 5% de M.O. será encontrada (na maioria das vezes) nos solos e, levando-se em conta que 42% da sacarose é carbono orgânico, pode-se tomar os seguintes pesos de sacarose em copos de 150 ml:

| Copo nº | Peso de sacarose-mg | mg. de carbono na sacarose | % de carbono no solo | % de mat. orgânica no solo |
|---------|---------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1,4 | 0,588 | 0,059 | 0,107 |
| 3 | 2,9 | 1,218 | 0,122 | 0,210 |
| 4 | 5,9 | 2,478 | 0,248 | 0,428 |
| 5 | 11,9 | 4,998 | 0,500 | 0,862 |
| 6 | 23,8 | 9,996 | 1,000 | 1,724 |
| 7 | 47,6 | 19,992 | 2,000 | 3,448 |
| 8 | 71,4 | 29,988 | 3,000 | 5,172 |

A cada copo adicione 10 ml de bicromato de potássio 1 N e 20 ml de H_2SO_4 concentrado. Agitar e deixar em repouso de meia a uma hora. Levar a colorímetro e efetuar a leitura em filtro vermelho (660 nm), ajustando o zero com a prova em branco.

- Preparo da curva padrão substituindo C por quantidades equivalentes de FeSO_4

Os 10 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizados podem ser reduzidos, total ou parcialmente, com quantidades diferentes de FeSO_4 , de modo a se ter copos com concentrações variáveis de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. O FeSO_4 , substitui o C como redutor. Sabendo-se a concentração de FeSO_4 gasta em cada copo, sabe-se quantas equivalentes deste redutor foram adicionados, que por sua vez corresponderiam a equivalentes do C.

Para a determinação do C no solo, tomar 1 g de terra, adicionar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e 20 ml ácido sulfúrico concentrado. Após a reação, centrifugar e efetuar leitura da coloração do líquido sobrenadante.

- Método de Tiurim

Reagentes:

a) Solução 0,4 N de bicromato de potássio em meio ácido.

Dissolver exatamente 19,610 g de bicromato de potássio cristalizado, seco em estufa a 130° durante uma hora, em 250 ml de água destilada, contida em um balão aferido de 1 litro. Juntar uma mistura, já fria, de 500 ml de ácido sulfúrico concentrado e 250 ml de água destilada, depois de dissolvido o bicromato e completo resfriamento, completar o volume a 1.000 ml com água destilada.

b) Solução de sulfato ferroso-amoniacoal, aproximadamente 0,1 N.

Dissolver 40 gramas de sal Mohr - (sulfato ferroso amoniacoal) em água previamente acidulada com 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, e completar o volume a 1.000 ml. Pode-se, também, usar Sulfato ferroso 0,1N.

c) Difenilamina a 1% - Dissolver 1 grama de difenilamina em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

d) Sulfato de prata em pó (catalizador).

e) Ácido orto-fosfórico concentrado (85%).

Processo:

Por em erlenmeyer de 250/300 ml, 0,500 gramas de TFSA (terra fina seca ao ar). Juntar exatamente 10 ml de bicromato de potássio 0,4 N (deixar

a pipeta escorrer por tempo determinado, por exemplo, por 1 minuto) e uma pitada de sulfato de prata em pó (0,02 g). Aquecer até fervura branda e mantê-la durante 5 minutos com um tubo de ensaio cheio de água como condensador. Resfriar, juntar 80 ml de água destilada, 2,5 ml de ácido orto-fosfórico concentrado e 3 gotas de solução de difenilamina como indicador. Titular com uma solução aproximadamente 0,1 N de sulfato ferroso-amoniacoal, até a cor azul passar a verde. Nestas condições, o processo é aplicável a solos que contêm até 2% de carbono. Para maiores teores de C (o que se verifica quando a amostra no início de fervura, tomar coloração verde, sem traços de amarelo) tomar 20, 30, 40 ou 50 ml de bicromato de potássio 0,4 N e, após os 5 minutos de fervura, diluir tudo a 100, 150 ou 200 ml, respectivamente, tomando daí, 50 ml para titular com o sal ferroso, após diluir com mais de 50 ml de água destilada, isto significa que a titulação com o sal ferroso é sempre feita numa alíquota correspondente a 10 ml de bicromato de potássio 0,4 N.

Tratando-se de uma amostra de solo com teor de C muito elevado, aconselha-se a tomar uma menor amostra de solo.

Devido à instabilidade da solução de sulfato ferroso o seu título é determinado toda a vez que ela for usada, fazendo-se um ensaio em branco, com 10 ml de bicromato de potássio 0,4 N, omitindo-se a fervura.

- Método de Walkley-Black

Material:

- a) Erlenmeyer ou becher de 500 ml
- b) Pipeta de 10 ml
- c) Proveta de 20 ml
- d) Balança

Reagentes:

- a) Ácido fosfórico a 85%
- b) Fluoreto de sódio
- c) Ácido sulfúrico concentrado
- d) Bicromato de potássio 1 N

Dissolva exatamente 49,04 g de bicromato de potássio seco em estufa a 105°C por três horas, em água e complete o volume para 1.000 ml.

- e) Difenilamina

Dissolva 0,5 g em 20 ml de água e complete o volume para 100 ml com ácido sulfúrico concentrado.

f) Solução ferrosa 0,5 N

Dissolva 196,1 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 800 ml de água que contenha 20 ml de H_2SO_4 concentrado e complete o volume para 1.000 ml de água. Emprega-se, também, 140 gramas de sulfato ferroso heptahidratado em água que já contenha 15 ml de ácido sulfúrico.

- Marcha analítica

. Tomar 0,5 gramas de solo normal

0,25 gramas de solo turfoso

2,00 gramas de solo com menos de 1% de M.O.

Isto de solo TFSA, passados em peneiras de 0,2 mm de abertura.

. Colocar em erlenmeyer de 500 ml e adicionar 10 ml de bicromato de potássio 1 N.

. Agitar até homogeneidade.

. Adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado e agitar lentamente, por um minuto.

. Deixar em repouso a mistura por 20-30 minutos e acrescentar 200 ml de água, 10 ml de H_3PO_4 85%, 0,2 mg de NaF e 3 gotas de difenilamina.

. Titular, com sulfato ferroso amoniacal ou sulfato ferroso, 0,5 N. Se gastar menos de 8 ml de sulfato, repetir a operação com menor peso da amostra.

. Fazer prova em branco.

i - Cálculos

Seja:

V_1 - volume de bicromato de N_1

V_2 - volume de sulfato ferroso de normalidade N_2

$V_1 \times N_1$ = me de bicromato adicionado

$V_2 \times N_2$ = me de Fe^{++} = me de Cr_2O_7 = não consumidos

$V_1 \times N_1 - V_2 \times N_2$ = me de Cr_2O_7 = consumidos = me de C oxi.

Ensaio em Branco: 1ª leitura - 20,6 ml
 2ª leitura - 19,6 ml
 total - 40,2
 média - 20,1

$$N_2 = \frac{V_1 \times N_1}{V_2} = \frac{10 \times 1}{20,1} = 0,497$$

Leituras no solo: 1ª - 14,9
 2ª - 14,6
 3ª - 14,8
 total - 44,3
 média - 14,77

$$\frac{V_1 \times N_1 - V_2 \times N_2}{5} = \text{me de C/100 gramas de solo}$$

$$\frac{1 \times 10 - 0,497 \times 14,77}{5} = \frac{10 - 7,34}{5} = 0,592 \text{ me de C/100 g}$$

Se o equivalente do carbono C/4 ou 12/4 = 3, temos:

$$0,592 \times 3 = 1,776\% \text{ de C no solo}$$

Se o fator de conversão de C em matéria orgânica = 1,724 temos:

$$1,776 \times 1,724 = 3,062\% \text{ de M.O./100 gramas de solo}$$

O método de W.-B., tem uma eficiência de 77%, então:

$$3,062 \times 0,77 = 2,36\%$$

BIBLIOGRAFIA

- AMEDEE, G.; PEECH, M. The significance of KCl-extractable Al (III) as an index to lime requirement of soils of the humid tropics. Soil Science, 121 (4): 227-33. 1976.
- BAHIA FILHO, A.F.C.; VASCONCELLOS, C.A.; SANTOS, H.L.dos.; MENDES, J.G.; PITTA, G.V.E.; OLIVEIRA, A.C. Formas de fósforo inorgânico e fósforo "disponível" em um Latossolo Vermelho Escuro, fertilizado com diferentes fosfatos. R.Bras. Ci. Solo. 6:99-104. 1982.
- BATAGLIA, O.C.; MASCARENHAS, H.A.A.; TEIXEIRA, J.P.F.; TISSELI FILHO, O. Acúmulo de matéria seca e nutrientes em soja cultivar Santa Rosa. Bragantia, Campinas, 35(21):237-247. 1976.
- BRAGA, J.M.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C. Formas de potássio e estabelecimento de nível crítico para alguns solos de Minas Gerais; I Potássio disponível. Rev. Ceres, Viçosa, 20(107):53-64. 1973a.
- BRAGA, J.M.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C. Formas de potássio e estabelecimento de nível crítico para alguns solos de Minas Gerais. III. Potássio não trocável. Rev. Ceres, 20(111):301-12. 1973b.
- BEN, J.R.; AMBROSI, I.; VIEIRA, S.A. Aplicação de calcário na linha de semeadura para a cultura da soja. Passo Fundo, EMBRAPA. 1983. 12p (Circular Técnica, 1).
- BINGEMAN, C.W.; VARNER, J.E.; MARTIN, W.P. The effect of the addition of organic materials on the decomposition of an organic soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34-38. 1953.
- BLACK, C.A. Soil plant relationships. 2a. ed. London, John Wiley & Sons. Inc. 792 p.

- BLOISE, R.M.; MOREIRA, G.N.C.; DYNIA, J.F. Métodos de análises de solos e calcários. EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. RJ. Boletim Técnico nº 55. 1979. 32 p.
- BROABENT, F.E. The soil organic fraction. Adv. Agron., New York, 5:153-83. 1953.
- CAMARGO, A.P. de. Influência da granulometria de três materiais corretivos na neutralização da acidez do solo. Bragantia, 35:CI - CVI. 1976.
- CASTRO, A.F. de; ANASTÁCIO, M.L.A. & BARRETO, W.O. Potássio disponível em horizontes superficiais de alguns solos brasileiros. Pesq. Agrop. Bras. Sér. Agron. 7:75-80. 1972.
- CARVALHO, T.A.A.; MEURER, E.J. Aplicação de calcário a lanço e em linhas para o cultivo de soja. R. bras. Ci. Solo, Campinas. 4:170-173. 1980.
- CATANI, R.A.; GALLO, J.R. Avaliação de exigência em calcário dos solos do Estado de São Paulo, mediante correlação entre o pH e a porcentagem de saturação em bases. Revista de Agricultura, Piracicaba, 30 (1, 2, 3):49-60. 1955
- CHEMERY, E.M. Thioglycollic acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of Al by means of "aluminon" Analyst. 73:501-502. 1948.
- COLEMAN, M.T.; WEED, S.B.; McCRAKEM, R.J. Cathion-exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23: 146-149. 1959.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 3a. aproximação, Belo Horizonte, Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, 1978. 80 p.
- HALLAM, M.J.; BARTHOLOMEU, W.V. Influence of rate of plant residue addition in accelerating the decomposition of soil organic matter. Soil Sci. Soc. Proc. 13: 365-368. 1953.
- HUNSAKER, V.E. & PRATT, P.F. Calcium magnesium equilibria in soils. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., Wisconsin. 35: 151-2. 1971

- HSU, P.H. Effect of initial pH, phosphate, and silicate on the determination of aluminum with aluminon. *Soil Science*, Baltimore, 96(4): 230-38. 1963
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. Trad. MARTINEZ, J.B. Analisis quimico de suelos. Ed. Omega S.A. Barcelona. 1964. 662 p.
- KAKDE, J.R. Hasterring decomposition of incorporated green manure. Indian Journal of Agronomy, 10: 443-46. 1965.
- LINDSAY, W.L.; PEECH, M.; CLARK, J.J. Determination of aluminum ion activity in soil extrats. *Soil Sci. Soc. Amer-Proc.* 23: 266-269. 1959.
- LOPES, A.S.; VASCONCELLOS, C.A.; NOVAIS, R.F. Adubação fosfatada em algumas culturas nos Estados de Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro. In: OLIVEIRA, A.J.; LOURENÇO, S.; GOEDERT, W.J. Adubação fosfatada no Brasil, Brasilia, EMBRAPA-DID, 1982. 137-200. 1982.
- MALAVOLTA, E.; DANTAS, J.P. Nutrição e adubação de milho. In: Fundação Cargill. Melhoramento e produção do milho no Brasil. Piracicaba/ESALQ. p427-479. 1978.
- MELLO, F.de F.de.; CUNHA, R.J.P.; JARA, P.A.; CARRETERO, M.U.; ZAMBELLO JÚNIOR, E.; ARZOLA, S. Efeito da incorporação de restos da cultura do milho (Zea mays L.) sobre algumas propriedades químicas e físicas de cinco séries de solos do município de Piracicaba. R.agric., Piracicaba, 54 (1-2):35-49. 1979
- METSON, A.J. The long term potassium suppling power of New Zeland soils. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE. Adelaide, International Society of Soil Science, 1968. p.621-630.
- McLEAM, E.O. Aluminum In: BLACK, C.A. et alii. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy, Inc. Publiher, Madison, 1965. p 978-998.
- MUZILLI, O.; OLIVEIRA, E.L.; GERAGE, A.C. TORNERO, M.T. Adubação nitrogenada em milho no Paraná. III. Influência da recuperação do solo com adubação verde de inverno nas respostas à adubação nitrogenada. Pesq.agrop.bras., Brasilia, 18 (1): 23-27. 1983.

- NAKAYAMA, L.H.I.; BARBO, C.V.S.; FABRICIO, A.G. Aplicação de calcário em Latos solo Roxó sob cultura de soja. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 8:309-312. 1984.
- NOGUEIRA, F.D.; VASCONCELLOS, C.A.; SANTOS, G.E.dos.; FRANÇA, G.E.de. O potássio na agricultura em Minas Gerais. Inf. Agropec. 7 (81):47-52. 1981.
- OLSEN, S.R.; WATANABE, F.S.; DANIELSON, R.E. Phosphorus absorption by corn roots as affected by moisture and phosphorus concentration. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 25:289-94. 1961.
- PINCK, L.A.; ALLISON, F.E. Maintenance of soil organic matter. III. Influence of green manures on the release of native soil carbon. Soil Sci, 71:67-76. 1951.
- PEECH, M.; COWAN, R.L.; BAKER, J.H. A critical study of the $BaCl_2$ triethanolamine and the ammonium acetate for determining the exchangeable hydrogen content of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26(1):37-40. 1962.
- PRATT, P.F.; BAIRD, F.L. A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. Soils Sci. 91: 357-359. 1961.
- RAIJ, B. Van; HUPPER, A. Capacidade de troca de cátions em solos. Estudo comparativo de alguns métodos. BRAGANTIA 25(30): 327-336. 1966.
- RAIJ, B. Van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânicas e mineral em solo. Bragantia, Campinas, 28:85-112. 1969.
- RAIJ, B. Van; SACCHETTO, M.I.D. Correlações entre o pH e o grau de saturação em bases nos solos com horizonte B textural e horizonte B Latossílico. Bragantia, Campinas, 27(17): 193-200. 1968.
- RAIJ, B.Van. Calibração do potássio trocável em solos para feijão, algodão e cana-de-açúcar. Ciência e Cultura. 26(6):575-9. 1973.
- RAIJ, B.Van; CANTARELLA, H.; ZULLO, M.A.T. O método tampão SMP para determinação da necessidade de calagem de solos do Estado de São Paulo. Bragantia, 38(7): 57-69. 1979.

- RAIJ, B.Van. Avaliação de Fertilidade do Solo. Instituto da Potassa e Fosfato; Instituto Internacional da Potassa. Piracicaba. 1981. 144 p.
- RAMOS, F.; KEHRIG, A.G. Descrição e crítica dos métodos de análise. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1. RJ. 1947. Anais. Rio de Janeiro, Soc.Bras. Ciência do Solo. 1950. p.583-604.
- RITCHEY, K.D.; SOUZA, D.M.G.de; LOBATO, E. Potássio em solo de cerrado. I. Resposta à adubação potássica. R. Bras. Ci. Solo, 3:29-32. 1979.
- SALMON, R.C. Cation exchange reactions. Journal of Soil Science, Oxford, 15:273-83. 1964.
- SCHOFIELD, R.K.; TAYLOR, A.W. The measurement of soil pH, Soil Sci.Soc.Am.Proc. 19: 164-167. 1955.
- SILVA, J.E. da. Balanço de cálcio e magnésio e desenvolvimento do milho em solo sob cerrado. Pesq. Agrop. Bras. 15(3):329-33. 1980.
- SILVA, R.; BORGES, A.C.; NOVAIS, R.F.; THIEBAUT, J.T.L. Efeito de níveis de corretivos em diferentes relações Ca:Mg sobre o comportamento das variedades UFV-1 e IAC-2 da soja. XVI Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, CEPLAC, Ilhéus, 22-27/07/84. (Resumo nº 25). 1984.
- VASCONCELLOS, C.A.; SANTOS, H.L.dos; PITTA, G.V.E.; BAHIA FILHO, A.F.C. Avaliação da eficiência de fosfatos de rocha na cultura do sorgo s.n.t. Trabalho apresentado na XIII Reunião Brasileira de Milho e Sorgo, IAPAR, Londrina, 1980.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Equipe de Pedologia e Fertilidade do solo. Boletim Técnico nº 7. 24 p. 1969.
- YUAM, T.L. Determination of exchangeable hydrogen in soils by titration method. Soil Science, Baltimore, 88: 164-167. 1959.
- ZUÑIGA, A.A.T.; CATANI, R.A. Extração de diversos íons do solo com solução normal de KCl. Anais da ESALQ, 24: 289-313. 1967.