AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE RECOMENDAÇÃO DE CALAGEM EM SOLOS DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA

JAIME ANTONIO DE ALMEIDA

Orientador: Prof. TOSHIAKI KINJO

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Agronomia - área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho, 1984

À minha esposa Cleusa,
pelo incentivo e compreensão.

Aos meus filhos Eduardo e
Daniel.

dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço às seguintes pessoas e instituições que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho:

- Prof. Dr. Toshiaki Kinjo, pela orientação e atenção dedicadas.
- Dr. Bernardo Van Raij, pelo incentivo.
- Prof. Paulo Roberto Ernani, pelo incentivo, apoio e sugestões.
- Colega João Baptista Palhano.
- À FIDENE, Fundação de Integração, Desenvolvimento e Educação do Noroeste do Estado, Ijuí RS.
- À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.
- Ao OSW (Okumenisches Studienwerk e.V.), Bochum, Alemanha, pela concessão de auxílio financeiro, através da Igreja Evangélica de Confissão Luterana do Brasil - IECLB, Porto Alegre, RS.

Í N D I C E

	Página
RESUMO	vi
SUMMARY	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Natureza da acidez dos solos	3
2.2. Propriedades dos solos que influem na sua necessidade de calcário	8
2.3. Métodos de recomendação de calagem	10
2.3.1. Métodos que utilizam soluções tampona das	10
2.3.2. Método do alumínio trocável	14
2.3.3. Método da saturação de bases	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Solos estudados	18
3.2. Preparo das amostras	18
3.3. Tratamentos utilizados	20
3.4. Determinações analíticas	20
3.4.1. pH	20
3.4.2. Alumínio trocável	21
3.4.3. Hidrogênio mais alumínio	21
3.4.4. Cálcio mais magnésio trocáveis	21
3.4.5. Potássio e fósforo extraíveis	21
3.4.6. Matéria orgânica	22
3.4.7. Cálculo da soma de bases, saturação em bases e capacidade de troca de cátions	22
3.4.8. Análise granulométrica	23

	Página
3.5. Métodos de recomendação da necessidade de calcário testados	23
3.5.1. Método do alumínio trocável	23
3.5.2. Método do acetato de cálcio	24
3.5.3. Método SMP	24
3.5.4. Método da saturação em bases	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. Caracterização geral dos solos estudados	26
4.2. Incubação dos solos com carbonato de cálcio .	29
4.3. Relação entre o pH em H ₂ O e o pH em CaCl ₂ ...	31
4.4. Contribuição da matéria orgânica e da argila para a CTC dos solos	34
4.5. Propriedades dos solos e sua influência na acidez	35
4.6. Relação entre o pH _{SMP} e o teor de (H ⁰ +Al ⁺³)..	44
4.7. Relação entre o pH em H ₂ O e em CaCl ₂ e a saturação em bases	49
4.8. Calibração do método SMP para os solos estudados	55
4.9. Quantidades de carbonato de cálcio indicadas pelos métodos testados	57
5. CONCLUSÕES	68
6. LITERATURA CITADA	70
7. APÊNDICE	78

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE RECOMENDAÇÃO DE CALAGEM EM SOLOS DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA

Jaime Antonio de Almeida

Orientador: Prof. Toshiaki Kinjo

RESUMO

Vinte e três amostras de terra do município de Piracicaba, SP, de superfície e subsuperfície, foram incubadas com doses crescentes de carbonato de cálcio p.a. Curvas de neutralização foram elaboradas para cada um dos solos, e por interpolação linear foram calculadas as quantidades de carbonato de cálcio necessárias para elevação do pH em H_2O e pH em $CaCl_2$ a três valores distintos. Relacionou-se algumas propriedades dos solos que poderiam influenciar na CTC e na necessidade de calcário dos solos, bem como testaram-se diversos métodos de recomendação das necessidades de calcário por comparação com as doses indicadas pelo método de incubação.

O conteúdo de argila e de matéria orgânica mostrou-se correlacionado com a CTC dos solos. Os teores de $(H^+ + Al^{3+})$, CTC a pH 7,0, teor de argila e teor de matéria orgânica foram, por ordem de importância, as propriedades que mais influenciaram na necessidade de calcário para elevação

do pH em H_2O a 6,5 e pH em $CaCl_2$ a 5,9 em virtude dos coeficientes de correlação encontrados. Os valores de pH da suspensão solo:água:solução SMP mostraram-se altamente correlacionados com os teores de $H^+ + Al^{3+}$ determinados pelo método de extração com solução de acetato de cálcio 1N tamponada a pH 7,0, visualizando a possibilidade de se estimar a CTC dos solos através da determinação da soma de bases, acrescida aos valores de $(H^+ + Al^{3+})$ obtida por leitura direta do pH SMP, utilizando-se equação de regressão neste sentido.

Dentre os métodos de recomendação da necessidade de calagem testados, o do acetato de cálcio mostrou-se o mais eficiente, quando comparado com as quantidades de carbonato de cálcio indicadas pelo método da incubação; os métodos tampão SMP e saturação em bases mostraram-se também efetivos, embora menos que o anterior. O coeficiente de correlação obtido quando relacionou-se as doses indicadas pelo método do alumínio trocável com as indicadas pelo método da incubação foi o mais baixo dentre os métodos testados.

Os coeficientes de correlação foram sempre maiores, para todos os métodos testados, quando as doses indicadas pelos mesmos foram comparadas com as indicadas pelo método da incubação para elevar o pH em $CaCl_2$ 0,01M a valores estipulados, em relação aos coeficientes obtidos por comparação com o método da incubação para elevar o pH em H_2O também a valores pré-estabelecidos. Isto pode ser atribuído a menor variação nos valores de pH quando se usam soluções salinas, fornecendo valores mais reais para a necessidade de calcário dos solos, em virtude da eliminação do efeito de sais contidos nas diferentes amostras.

LIME REQUIREMENTS METHODS IN SOILS OF PIRACICABA

Jaime Antonio de Almeida

Adviser: Prof. Toshiaki Kinjo

SUMMARY

Twenty three superficial and subsuperficial soil samples of Piracicaba, São Paulo, Brazil, were incubated by increased rates of CaCO_3 p.a. Neutralization curves were elaborated for each one, and the amounts of CaCO_3 needed to rise the soil pH, in water and CaCl_2 , at three different values, were obtained by linear interpolation. Some soil properties that would influence cation exchange capacity (CEC) and lime requirement were listed. Lime amounts of four lime requirements methods were related with the incubation method.

Clay and organic matter contents of soils showed high correlation with cation exchange capacity (CEC). The correlation coefficients showed that $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ content, CEC at pH 7,0, clay and organic matter, in this order, were the most important properties changing lime requirements, to rise the pH to 6,5, in water, and to 5,9, in CaCl_2 . The pH values of mixed soil:water:SMP solution were highly correlated with $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ levels, as extracted by the 1N Ca acetate solution, buffered pH 7,0. The possibility of estimate the

soil CEC by the sum of bases determination, adding the $H^+ + Al^{3+}$ values obtained by direct reading of pH SMP and using a regression equation in this way highlighted.

The Ca acetate method was the most efficient of all lime requirements methods tested, when compared with the amounts of calcium carbonate indicated by the incubation method. The SMP buffer and the base saturation methods were also effective but, not as the first. When relating the amounts indicated by the exchangeable aluminium and incubation methods, the resulting correlation coefficient was not significant.

The correlation coefficients were higher, for all methods, when the indicated amounts were compared with the incubation method indications to rise the pH in $CaCl_2$ 0,01M to given values, than the coefficients obtained by comparing with the incubation method to rise pH in water to given values. This was due to the little variation in pH values when using saline solutions, given more precise amounts of lime required, eliminating the effects of salts present in the different samples.

1. INTRODUÇÃO

A calagem é uma prática atualmente muito difundida em várias regiões brasileiras, especialmente na Sul e Sudeste, onde concentra-se grande parte da produção agrícola nacional, e onde os solos são bastante ácidos, afetando o desenvolvimento normal das culturas.

Embora a acidez dos solos constitua, normalmente, um fator negativo ao desenvolvimento das plantas, o estabelecimento de doses adequadas de calagem bem como o pH a ser alcançado, é tarefa mais difícil, tendo em vista que as várias espécies vegetais tem graus distintos de tolerância a acidez e portanto podem reagir também de forma distinta à calagem.

Muitos métodos têm sido propostos para avaliar a exigência de calcário dos solos, a maioria deles já tendo sido testados em nossas condições. Dentre os mais utilizados no Brasil destacam-se o método do alumínio trocável e o do tampão SMP.

O método do alumínio trocável teve sua difusão no país, a partir da divulgação do Programa Internacional de Análise de Solos, em 1965. Pode estar associado ou não ao mé-

tudo da elevação dos teores de cálcio mais magnésio do solo a valores compreendidos entre 2 e 3 meq/100g de solo, e é o método que predomina em grande parte dos estados brasileiros - nas recomendações rotineiras de calcário. Já no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, emprega-se o método conhecido como SMP, que prevê a elevação do pH ao valor 6,0.

Recentemente, foi introduzido no estado de São Paulo um novo critério para recomendação das doses de calcário, constituindo-se numa adaptação ao método proposto por CATANI & GALLO (1955), e prevê a quantidade a ser aplicada em função da elevação da saturação em bases do solo a distintos valores, dependendo da cultura a ser implantada.

Os objetivos do presente trabalho foram o de testar, para solos do município de Piracicaba - SP, alguns dos principais métodos de avaliação das doses de calcário atualmente em uso, tendo como base de comparação o método da incubação dos solos com doses crescentes de carbonato de cálcio.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Natureza da acidez dos solos

A presença dos ions Al^{3+} e H^+ na fração da carga negativa permanente das argilas em solos ácidos está intimamente relacionada com a acidez destes solos, constituindo o que geralmente denomina-se acidez de troca. A dualidade do papel do cátion alumíniohexahidroneo como trocador de próton (dependente do pH) e ao mesmo tempo a sua trocabilidade em KCl, fez com que houvesse uma vacilação histórica na nomenclatura entre o "H trocável" e o "Al trocável" como causas da acidez dos solos (JACKSON, 1963).

JENNY (1961) fez um ótimo relato acerca do desenvolvimento das diversas teorias. Assim Veitch, em 1904, mostrou que em extratos obtidos por meio de sucessivas lavagens com NaCl em solos ácidos com baixo teor de húmus, havia a presença de alumínio, ferro e manganês, e atribuiu que a fonte de acidez dos solos era devida a sua fração mineral, reconhecendo entre as várias reações possíveis o deslocamento do alumínio pelo sódio. Isto diferia radicalmente da teoria predomi-

nante então, segundo a qual a acidez era originada dos ácidos húmicos presentes no solo. A hipótese de que o alumínio seria o principal agente causador da "acidez trocável" foi sustentada ainda por Daikuhara em 1914 e Kappen em 1916. Ainda segundo o autor, os trabalhos de Bradfield em 1923, vieram novamente modificar os conceitos sobre a acidez dos solos. Esta seria originada dos ions H^+ dos coloides argilosos (teoria do H-argila). Paver e Marshall em 1934, trouxeram novos conhecimentos a ciência do solo quando propuseram a ligação H-Al-argila, ao invés de somente H. Outros trabalhos seguiram-se a este, como os de Schofield em 1946, Chernov em 1947, Russel em 1950 e Coleman de 1952 a 1954, retornando assim a teoria preconizada por Veitch.

O estudo do comportamento de argilas acidificadas por meios artificiais foi enfatizado em vários trabalhos a partir da década de 50, como os de HARWARD & COLEMAN (1954), LOW (1955), COLEMAN & CRAIG (1961) e DAVIS et alii (1962), dentre outros, tendo esclarecido amplamente o papel do H^+ e do Al^{3+} como componentes da "acidez trocável" dos solos. Ficou evidenciado principalmente que o caráter ácido fraco das suspensões de argila era devido ao Al^{3+} , e que as argilas saturadas com H^+ não eram estáveis e se transformavam espontaneamente em argilas saturadas de Al^{3+} e Mg^{+2} , devido ao ataque do H^+ à rede cristalina dos minerais de argila. Além de contribuir para explicar os pequenos teores de hidrogênio comumente encontrados nos solos, estes trabalhos serviram para elucidar que o alumínio trocável é consequência e não causa a acidez dos solos.

Em soluções fortemente ácidas o alumínio ocorre como um cation trivalente complexo, no qual um átomo de alumínio está circundado por seis moléculas de água em coorde-

nação formando $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ (MC LEAN, 1965), e denominado "aluminiohexahidroneo" segundo termo proposto por JACKSON (1963). Quando o pH aumenta, primeiro um e depois dois grupos de água perdem um íon H^+ (ou uma molécula de água é deslocada por um íon OH^-) formando cátions hidroxialumínicos mono ou divalentes (Mc LEAN, 1965). Esta reação pode ser representada, segundo BLACK (1975), pelas seguintes equações:

As diversas formas que o alumínio toma em função da variação do pH do solo, podem ser representadas simplesmente como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, segundo JACKSON (1963). Algumas destas formas permanecem na solução do solo, muitas podem estar adsorvidas como monômeros aos sítios de troca catiônica do solo e, além disso, podem ser adsorvidas e então polimerizadas na superfície dos minerais de argila ou pela matéria orgânica do solo (McLEAN, 1976).

PIONKE & COREY (1967) sugerem a ocorrência das seguintes reações com o alumínio ácido no solo:

Dentro deste esquema, Al^{3+} representa a atividade do íon alumínio trivalente hidratado na solução do solo. Al-x refere-se ao alumínio trocável com KCl. Al-MO , alumínio ácido não trocável, complexado pela matéria orgânica. $\text{Al}_y(\text{OH})_{\frac{2}{3}y-z}^{2+}$ compreende o alumínio ácido não trocável, polimeri-

zado e provavelmente residindo na superfície das partículas de argila. O aumento do pH induziria a transformação das formas trocáveis e polimerizadas em $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ao contrário, o abaixamento do pH tenderia a transformar as formas não trocáveis e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ em formas trocáveis, dada a reversibilidade da reação.

Para uma mesma concentração de alumínio, considerando-se o pH constante, um incremento no teor de matéria orgânica aumentaria a forma não trocável do alumínio, devido a complexação da forma trocável pelo complexo orgânico do solo. Na mesma situação dada acima, aumentando-se o teor de argila, aumentaria o alumínio trocável às expensas do alumínio ligado à matéria orgânica, confirmando o aparente equilíbrio entre as diversas formas do alumínio no solo.

Vários trabalhos (COLEMAN et alii, 1959; LIN & COLEMAN, 1960 e BHUMBLA & MC LEAN, 1965) indicam que as formas trocáveis do alumínio podem ser extraídas com soluções de sais neutros, não tamponados, sendo comumente referidas como acidez trocável (COLEMAN & THOMAS, 1967). LIN & COLEMAN (1960) e DEWAN & RICH (1970) destacam o KCl como o extrator de maior eficiência nesta determinação. Segundo KAMPRATH (1970), abaixo de pH 5,4 a capacidade tamponante dos solos é devida primariamente ao alumínio trocável.

As formas parcialmente hidrolizadas do alumínio parecem estar tão fortemente adsorvidas ao complexo coloidal do solo, que não podem ser extraídas por soluções de sais não tamponados (THOMAS, 1960). Comparando vários métodos de extração do alumínio em solos e argilas, MC LEAN et alii (1959) mostram que em condições extremamente ácidas, com pH em torno de 4,0, os sais não tamponados extraem quantidades equivalentes de alumínio ao $\text{NH}_4 \text{OAC}$ a pH 4,8, entretanto com o aumento

do pH, este último extrai progressivamente quantidades maiores de alumínio. Trabalhos posteriores, de PRATT & BAIR (1961), por outro lado, indicam que o NH_4OAC a pH 4,8 extrai outras formas adicionais de alumínio, além da trocável. Estas incluiriam uma fração mais reativa dos polímeros de hidróxido de alumínio e alumínio complexado pela matéria orgânica (PIONKE & COREY, 1967).

Embora exista uma generalização no sentido de tomar-se a acidez extraída pelo KCl 1N como sendo totalmente alumínio trocável, os trabalhos de YUAN (1959, 1963) na Flórida mostraram que o hidrogênio trocável em certos casos pode contribuir significativamente para a acidez trocável. Os resultados obtidos, segundo COLEMAN & THOMAS (1967) podem ser atribuídos a presença de elevados teores de matéria orgânica nos casos estudados. Conclusões semelhantes foram obtidas por Schwertmann, em 1961 (JACKSON, 1963; BLACK, 1975), o qual verificou que quantidades apreciáveis de hidrogênio trocável somente eram encontradas em extratos de KCl dos solos ácidos ricos em matéria orgânica.

COLEMAN & THOMAS (1967), com base em trabalhos anteriores, afirmam que grande parte da acidez do solo acima de pH 5,5 é titulável, mas não trocável, sendo deslocada somente por sais tamponados. Os extratores mais comumente utilizados para medir a acidez titulável dos solos são o acetato de amônio a pH 7,0 e o cloreto de bário mais trietanolamina a pH 8,2, e servem para a determinação da acidez dependente do pH quando descontada a acidez trocável extraída por sais não tamponados (BHUMBLA & MC LEAN, 1965; MC LEAN et alii, 1965 e COLEMAN & THOMAS, 1967). No Brasil esta determinação é feita com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0, conforme método descrito por VETTORI (1969).

Em solo que não tenha sofrido lixiviação por sais tamponados, a acidez extraída por sal tamponado inclui também as formas trocáveis da acidez, sendo por isso denominada acidez total (COLEMAN & THOMAS, 1967), e acidez potencial (KINJO, 1983).

2.2. Propriedades dos solos que influem na sua necessidade de calcário

Muitas propriedades dos solos associadas com sua acidez, e várias combinações destas propriedades, tem sido utilizadas para estimar a necessidade de calcário dos solos.

KEENEY & COREY (1963) trabalhando com 26 solos ácidos de Wisconsin (EUA), compararam várias propriedades dos solos com a necessidade de calcário para elevação do pH dos mesmos ao valor 6,5 por incubação. A matéria orgânica foi contribuinte mais importante nesta necessidade, sendo que o alumínio trocável e a fração argila não influenciaram-na significativamente, provavelmente pelos baixos teores encontrados na aqueles solos.

PRATT (1961), à semelhança dos resultados obtidos por COLEMAN et alii (1959) em solos do noroeste dos EUA, mostrou que em solos da Califórnia, a CTC dependente do pH, isto é, CTC a pH 8,2 - CTC a pH do solo obtida pelo KCl, tinha valores equivalentes a acidez dependente do pH, sendo a carga permanente aproximadamente igual a soma dos cátions metálicos básicos mais o alumínio trocável. Além disso, os resultados mostraram que as quantidades de CaCO_3 (em e.mg) requeridas para saturar o solo (ponto de inflexão) menos a acidez trocável eram iguais a CTC dependente do pH. Embora MC

LEAN et alii (1965) tenham evidenciado que o critério para carga permanente da CTC, tomada como a soma dos cátions metálicos deslocada pelo KCl possa ser superestimada se não se leva em conta o pH do adsorvente quando a lavagem com KCl se inicia, os estudos de PRATT (1961) mostraram a estreita correlação existente entre a CTC dependente do pH e a necessidade de calcário dos solos.

Trabalhos realizados por ROSS et alii (1964) em nove solos de Michigan (EUA), comparando propriedades físicas e químicas dos solos com a necessidade de calcário para pH 6,8 obtida por incubação, mostraram que esta correlacionou-se significativamente com a capacidade de troca de cátions, obtida a pH 7,0, conteúdo de matéria orgânica, fração argila e hidrogênio trocável, este definido pelos autores como a diferença entre a CTC determinada a pH 7,0 e a soma de bases trocáveis dos solos. KAMINSKI (1974) fez observações semelhantes em 34 solos ácidos do Rio Grande do Sul.

MC LEAN et alii (1965) mostraram a influência da aplicação de calcário e destruição da matéria orgânica na CTC. Constataram marcante incremento na CTC obtida pelo KCl IN pela calagem, sendo que a destruição da matéria orgânica causava pronunciado decréscimo nesta mesma CTC somente nos solos que haviam sofrido calagem. A CTC dependente do pH teve drástica redução nos solos com maiores níveis de calagem, nos quais a matéria orgânica estava presente. Sua destruição com H_2O_2 causava decréscimo substancial nesta mesma CTC somente nos solos com menores níveis de calagem. Os autores mostraram que a matéria orgânica é a principal responsável pelo componente da acidez desenvolvido a alto pH, bem como que as mudanças na CTC pela calagem e destruição da matéria orgânica parecem resultar da ativação ou inativação de sítios de troca da

matéria orgânica inicialmente bloqueados pelo alumínio. HEL-
LING et alii (1964) e MC LEAN & OWEN (1970) estudaram a con-
tribuição da matéria orgânica e da argila para a CTC, em dife-
rentes níveis de pH, tendo observado que a contribuição da ar-
gila para a CTC dependente do pH era maior a pH mais baixo, -
sendo a matéria orgânica o contribuinte de maior importância
a pH mais elevado.

Estudos realizados por PIONKE et alii (1968) com
126 solos ácidos de Wisconsin (EUA) mostraram que as princi-
pais propriedades dos solos que influíram na necessidade de -
calcário, incluem, por ordem de importância, os sítios depen-
dentes do pH da matéria orgânica, o alumínio ácido não tro-
cável, o alumínio trocável e os sítios dependentes do pH das
argilas.

COLEMAN & THOMAS (1967) sugerem que a necessida-
de de calcário dos solos dependeria da acidez trocável, devi-
da principalmente aos íons monômeros de Al, até pH em torno -
de 5,5. Acima destes valores teriam maior influencia os grupos
funcionais ácidos da matéria orgânica e os polímeros de hidró-
xidos de alumínio, reforçando o importante papel do alumínio,
em suas diversas formas, para a acidez dos solos.

2.3. Métodos de recomendação de calagem

2.3.1. Métodos que utilizam soluções tamponadas

Um breve histórico acerca do desenvolvimento dos
métodos de determinação da necessidade de calcário foi relata-
da por PEECH & BRADFIELD (1948). Segundo os autores, dentre os
métodos envolvendo o uso de hidróxidos, Veitch em 1902, utili-
zava o hidróxido de cálcio e fenolftaleína na determinação do

hidrogênio trocável, encontrando altos valores para o mesmo pelo fato de que o pH do ponto de viragem do indicador era muito elevado. Dun, em 1943 empregando o mesmo reagente, utilizou titulação potenciométrica com eletrodos de vidro na medição da acidez. Hopkins utilizou um sal de ácido forte, o KNO_3 , entretanto este sal não deslocava todo o hidrogênio trocável, e os resultados obtidos para o mesmo eram baixos.

Referem ainda que um método envolvendo o uso de acetato de cálcio foi descrito por Jones, em 1913, mas não evidenciava bons resultados em solos muito ácidos. Schofield, em 1933 propôs a utilização de uma solução de paranitrofenol, parcialmente neutralizada pelo hidróxido de cálcio, para a determinação do hidrogênio trocável. Entretanto, os resultados obtidos eram mais baixos do que os obtidos pelo método proposto por Mehlich, em 1938, que utilizava uma solução tampão de trietanolamina juntamente com acetato de bário.

BROWN (1943) propôs um método para determinação do hidrogênio trocável, baseado na deflexão produzida no pH de uma solução tamponada de acetato de amônio 1N a pH 7,0 quando da mistura do solo com a solução. A acidez a ser neutralizada era obtida através do pH de equilíbrio de uma suspensão solo tampão na relação 1:10, sendo conhecida a curva de titulação potenciométrica do tampão com ácido acético. Apresentava entretanto, o inconveniente de produzir uma deflexão muito pouco acentuada no pH da suspensão, em virtude do alto poder tamponante da solução empregada.

Mais tarde WOODRUFF (1948), baseado no trabalho de BROWN (1943), substituiu a solução tampão de acetato de amônio por uma solução contendo paranitrofenol, óxido de magnésio e acetato de cálcio tamponada a pH 7,0. A depressão produ

zida no pH da solução tampão quando da mistura com o solo era linear até pH 6,0, e para cada 0,1 unidade de decréscimo no pH da suspensão, eram necessários 1 e.mg CaCO_3 /100g de solo - para neutralizar a acidez e elevar o pH do solo a uma faixa entre 6,0 e 6,5.

No entanto Mc Lean et alii, citados por SCHOEMAKER et alii (1961) observaram que o método tampão de WOODRUFF (1948) não fornecia boa indicação da necessidade de calcário para elevar o pH de certos solos de Ohio a um nível adequado ao desenvolvimento das plantas. Maior discrepância ocorria em solos com mais alto teor de alumínio trocável presente.

Com base nestas observações SCHOEMAKER et alii (1961) desenvolveram um novo método tampão, conhecido como SMP, que utiliza, além do paranitrofenol e acetato de cálcio, cromato de potássio, trietanolamina e cloreto de cálcio, ajustados a pH 7,5. Esta solução produzia, quando em contato com o solo, uma depressão linear muito próxima no pH com o decréscimo da acidez do solo. Os autores relatam que embora o poder - tamponante desta solução seja mais fraco do que a solução empregada por Mehlich e Woodruff, por outro lado faz com que a mudança no pH ocorra rapidamente quando os ácidos do solo reagem com ela, e a amplitude de valores obtida seja mais ampla (4,8 a 6,8- aproximadamente).

PEECH et alii (1962) modificaram o método originalmente proposto por Mehlich, em 1938, utilizando uma solução mais diluída de trietanolamina e cloreto de bário, porém utilizando ainda a titulação como forma de medida da acidez. Uma forma simplificada deste método, destinada a determinação da necessidade de calcário dos solos ácidos foi mais tarde - descrita pelo mesmo autor (PEECH, 1965a).

VETTORI (1948) descreve um método de determinação da necessidade de calcário dos solos baseado no uso de uma solução de acetato de cálcio 1N, tamponada a pH 7,0. A quantidade de calcário a ser utilizada seria equivalente ao valor necessário para neutralizar a acidez extraída por esta solução. Atualmente 10g de solo são agitados com 150ml da solução citada, sendo a determinação do $H+Al$ extraído feita por titulação com $NaOH$. Os valores obtidos são acrescidos em 10%, para compensar supostas deficiências na extração (VETTORI, 1969).

Outro método utilizando solução tamponada foi descrito por ADAMS & EVANS (1962), e testado para solos do Alabama (EUA), de baixa CTC. A solução consistia de uma mistura de paranitrofenol, ácido bórico, cloreto de potássio e hidróxido de potássio, tamponada a $pH\ 8,0 \pm 0,1$. Os autores encontraram alta correlação entre os valores de acidez obtidos pelo tampão, quando comparados com a acidez trocável obtida pelo $NH_4OAC\ 1N$, tomado como padrão. Ótimos resultados foram obtidos quando compararam a necessidade de calcário recomendada pelo método proposto com a necessidade calculada para levar o solo a uma insaturação de bases (base insaturation) de 25%, que corresponderia aproximadamente a um pH em água de 6,5. Variações entre os dois métodos resultaram numa diferença de recomendação menor do que 500 libras/acre em 97% das 348 amostras estudadas.

Recentemente YUAN (1974) propôs um novo método de recomendação de calagem, baseado no conceito de duplo tampão. Propôs a utilização de duas soluções tamponadas, de mesma concentração, consistindo de tris, imidazol, K_2CrO_4 , piridina e cloreto de cálcio, uma tamponada a pH 7,0 e outra a

pH 6,0, como forma de medir a acidez. Para cada 0,1 emg de ácido que reage com as soluções ocorre a redução de 0,1 unidades de pH. Determina-se a capacidade tampão dos solos (α) pela fórmula: $\alpha = (d_1 - d_2) / (h_1 - h_2)$, onde d_1 e d_2 são valores da acidez determinados pelo decréscimo do pH das suspensões em contato com os tampões a pH 7,0 e 6,0, e h_1 e h_2 são os valores do pH de equilíbrio dos mesmos tampões. A necessidade de calcário é determinada pela fórmula:

$NC = d_1 + \alpha(h - h_1)$, onde h constitui o valor de pH desejado. O método proposto, testado em 20 solos arenosos da Flórida (EUA), mostrou que as quantidades recomendadas foram altamente correlacionadas e comparáveis com as obtidas pelo método de Mehlich, de 1948 e com a incubação com $Ca(OH)_2$.

2.3.2. Método do alumínio trocável

A utilização dos valores de alumínio trocável obtidos pela extração com solução de sais não tamponados como critério para determinação da necessidade de calcário dos solos, teve divulgação a partir do trabalho de COLEMAN et alii (1958), ao qual seguiram-se os de KAMPRATH (1967, 1970).

O método preconiza que a quantidade de calcário a ser adicionada deve ser suficiente para neutralizar o alumínio trocável extraído com KCl (KAMPRATH, 1967). Os valores de alumínio trocável, assim obtidos, são multiplicados por um fator, que varia de 1 a 3, dando a indicação da quantidade de calcário a ser aplicada no solo (SOUZA et alii, 1980). Trabalhos realizados por FREITAS et alii (1968) e TONON & LEON (1971), mostram que as quantidades de calcário recomendadas por esse método são pouco efetivas para atingir -

se um pH preestabelecido, sendo porém eficaz na redução do teor de Al trocável a níveis não tóxicos. KAMPRATH (1970) sugere o emprego do fator 1,5 para atingir uma saturação com alumínio igual, ou inferior a 15% nos solos estudados (Oxisol e Ultissol). Admite ainda que um fator 2 poderá ser utilizado para culturas mais sensíveis ao alumínio trocável.

A difusão deste método no país ocorreu a partir da divulgação do Programa Internacional de Análise de Solo (CATE, 1965), onde a quantidade de corretivo indicada era: $1,5 \times \text{emg Al}^{3+}/100\text{g TFSA} = \text{t CaCO}_3/\text{ha}$. A partir de então o método sofreu várias adaptações e modificações, porém constitui-se ainda num dos principais métodos de recomendação de calagem no Brasil.

2.3.3. Método da saturação de bases dos solos

Um dos mais antigos métodos de recomendação de calcário empregados no país foi proposto por CATANI & GALLO (1955) e utilizava a relação entre o pH e a saturação de bases do solo. Trabalhando com 85 amostras do estado de São Paulo, os autores obtiveram a relação entre estas duas variáveis, dada pela equação: $\text{pH} = 0,03176 \text{ V\%} + 4,288$, com $r = 0,947$, tornando possível determinar o valor V% da amostra apenas pela leitura do pH em água da mesma. Admitindo-se portanto, com base na equação proposta, uma saturação de bases de 70% como a ideal para se atingir um pH 6,5, e conhecendo-se também a acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) extraída com acetato de cálcio 1N a pH 7,0, é possível determinar a quantidade de calcário a ser aplicada a partir da seguinte equação:

$$NC = H \frac{(V_2 - V_1)}{100 - V_1} = t \text{ CaCO}_3/\text{ha}, \text{ onde:}$$

H = emg H / 100g TFSA, obtido por extração com acetato de cálcio 1N, a pH 7,0.

V_2 = Saturação de bases para atingir um pH de 6,5 (70%)

V_1 = Saturação de bases atual do solo, obtido da leitura do pH e fazendo a conversão na equação ou tabela.

Trabalhos posteriores realizados por RAIJ et alii (1968) mostraram entretanto relação diferente entre o pH x saturação de bases para solos do mesmo estado, o que levou CATANI & ALONSO (1969) a considerar a elevação do valor V a 85%, como mais adequado para se atingir um pH 6,5, quando testou o método proposto.

Nas recomendações de calagem de rotina, o método de CATANI & GALLO (1955), apresenta como principal vantagem o fato de exigir a determinação da acidez potencial, que é feita por titulação. Entretanto RAIJ et alii (1979) mostraram a possibilidade de determinar esta acidez a partir de leituras potenciométricas do pH de equilíbrio da solução tampão SMP com o solo, pois observaram excelente correlação entre os valores de pH da suspensão solo:água:tampão SMP - (pH SMP) e os valores de $(H^+ + Al^{3+})$ obtidos pelo método do acetato de cálcio em solos do estado de São Paulo. Quaggio & Raij (1982) citados por QUAGGIO (1983b), num trabalho posterior, trabalharam com uma população de solos mais ampla da aquele estado e obtiveram nova correlação neste sentido, que permite a obtenção de valores de $(H^+ + Al^{3+})$ de até 30 e mg/100cm³ de terra apenas pela leitura do pH SMP. Deste modo, a

necessidade de calcário pode ser obtida pela fórmula:

$$NC \text{ (t CaCO}_3\text{/ha)} = \frac{CTC (V_2 - V_1)}{100}, \text{ onde:}$$

NC = necessidade de calcário

CTC = capacidade de troca de cátions, obtida da soma das bases trocáveis, acrescida do teor de $(H^+ + Al^{3+})$ obtidos pela leitura do pH SMP.

V_1 = saturação de bases atual do solo, obtida de $\frac{S \times 100}{CTC}$

V_2 = saturação de bases desejada.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos estudados

Utilizou-se no presente trabalho, 23 amostras de terra, representando 13 séries de solo do município de Piracicaba, SP, sendo 12 amostras da camada superficial e 11 amostras de horizontes de subsuperfície, cuja identificação encontra-se na tabela I. Procurou-se efetuar a coleta em locais próximos da área em que o perfil de cada série foi descrito por ocasião da elaboração da Carta de Solos do Município de Piracicaba (RANZANI et alii, 1966).

3.2. Preparo das amostras

Após a coleta, as amostras de terra foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2mm de abertura. Cada uma das amostras foi subdividida em 6 (seis) subamostras com 500 gramas, sendo uma delas separada para a caracterização química e física. Nas 5 (cinco) suba-

Tabela 1. Identificação das amostras de terra estudadas

Amo- stra nº	Hori- zonte	Profun- didade (cm)	Nome da Série	Classificação
1	C	40-80	Cruz Alta	Areia Quartzosa Podzólica
2	Ap	0-20	Gibóia	Podzólico Vermelho Amarelo
3	A ₃ /B ₁	30-50	Gibóia	Podzólico Vermelho Amarelo
4	Ap	0-20	Saltinho	Podzólico Vermelho Amarelo
5	B ₂	60-100	Saltinho	Podzólico Vermelho Amarelo
6	A	0-30	Ponte Funda	Podzólico Vermelho Amarelo
7	B	60-80	Ponte Funda	Podzólico Vermelho Amarelo
8	Ap	0-20	Ibitiruna	Podzólico Vermelho Amarelo
9	B ₂	60-90	Ibitiruna	Podzólico Vermelho Amarelo
10	Ap	0-20	Anhumas	Cambissolo
11	B ₂	40-60	Anhumas	Cambissolo
12	A	0-20	Godinhos	Podzólico Vermelho Amarelo
13	B	70-100	Godinhos	Podzólico Vermelho Amarelo
14	Ap	0-20	Quebra Dente	Podzólico Vermelho Amarelo
15	B ₂	80-120	Quebra Dente	Podzólico Vermelho Amarelo
16	Ap	0-25	Sertãozinho	Latossolo Vermelho Amarelo
17	B	30-60	Sertãozinho	Latossolo Vermelho Amarelo
18	Ap	0-30	Paredão	
			Vermelho	Latossolo Vermelho Amarelo
19	Ap	0-20	Guamium	Latossolo Vermelho Escuro
20	Ap	0-20	Formigueiro	Hidromórfico
21	B _g	40-60	Formigueiro	Hidromórfico
22	Ap	0-20	Artemis	Podzólico Vermelho Amarelo
23	B ₂	30-60	Artemis	Podzólico Vermelho Amarelo

mostras restantes, para cada um dos solos, foram aplicados - os tratamentos, conforme será descrito a seguir.

3.3. Tratamentos utilizados

Às 5. (cinco) subamostras de cada um dos solos foram aplicadas doses crescentes de carbonato de cálcio puro, equivalentes ao necessário para neutralizar 0; 0,25; 0,5; 1,0 e 1,5 vezes o teor de hidrogênio mais alumínio, determinados por extração com solução de acetato de cálcio 1N, tamponada a pH 7,0. Para efeito de cálculos, foi considerada a massa de um hectare como sendo de 2000 toneladas, sendo doses correspondentes em t/ha aplicadas nas subamostras de 500 gramas. - As doses de carbonato de cálcio foram homogeneizadas nos tratamentos, sendo os mesmos colocados em sacos plásticos, recebendo umidade correspondente a 60% da capacidade máxima de retenção. Os sacos plásticos foram então fechados e os solos mantidos em incubação por um período de 180 dias, durante o qual foram abertos por três vezes, para revolvimento das amostras e controle da umidade por pesagem. Ao final deste período, as amostras foram novamente secas ao ar, destorroadas, moidas e utilizadas para as determinações analíticas.

3.4. Determinações analíticas

3.4.1. pH

O pH foi determinado potenciométricamente, utilizando-se um pH - metro, marca Metrohm - E 516.

Em todas as amostras e tratamentos, foram fei-

tas determinações de pH em água, na relação 1:1, pH em solução 0,01M de CaCl_2 , relação 1:1,5, ambos com tempo de repouso de 1 (uma) hora, e pH após a adição da solução SMP (SCHÖE MAKER et alii, 1961) modificada segundo MIELNICZUK et alii (1969), na relação solo:água:solução SMP de 1:1:0,5, e tempo de repouso de 20 minutos.

3.4.2. Alumínio trocável

O alumínio trocável foi extraído com solução de KCl 1N e determinado por titulação com hidróxido de sódio 0,02N, conforme metodologia sugerida por CATANI & JACINTHO (1974).

3.4.3. Hidrogênio mais alumínio

Os valores de hidrogênio mais alumínio ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) foram obtidos por extração com solução de acetato de cálcio 1N, tamponada a pH 7,0 e titulação com hidróxido de sódio, conforme método descrito por CATANI & JACINTHO (1974).

3.4.4. Cálcio mais magnésio trocáveis

O cálcio mais magnésio ($\text{Ca} + \text{Mg}$) trocáveis foram extraídos com solução de KCl 1N, sendo a titulação feita com solução de EDTA, de acordo com metodologia de CATANI & JACINTHO (1974).

3.4.5. Potássio e fósforo extraíveis

O potássio e o fósforo foram extraídos com H_2SO_4 0,05N sendo o potássio determinado por fotometria de chama e o fósforo por fotocolorimetria, conforme metodologia descrita por CATANI & JACINTHO (1974).

3.4.6. Matéria orgânica

Os teores de matéria orgânica foram obtidos por via úmida, determinando-se os teores de carbono orgânico, através de sua oxidação com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N em meio ácido, e dosagem do excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal, utilizando como indicador sulfonato de bário, conforme metodologia sugerida por MALAVOLTA & COURY (1954). O teor de matéria orgânica foi calculado multiplicando-se a % de carbono orgânico pelo fator 1,724.

3.4.7. Cálculo da soma de bases, saturação em bases e capacidade de troca de cátions

A soma de bases (S) foi calculada pelo somatório de valores de cálcio, magnésio e potássio trocáveis, sendo expressa em e.mg/100g de TFSA.

A saturação em bases (valor V) foi calculada avaliando-se a participação da soma das bases trocáveis em relação a capacidade de troca de cátions determinada ao pH 7,0, multiplicada pelo valor 100, segundo a fórmula:

$$V\% = \frac{S}{\text{CTC}} \times 100$$

A capacidade de troca de cátions efetiva foi avaliada pela soma das bases trocáveis (S) acrescida dos

teores de alumínio trocável, sendo expressa em e.mg/100g de TFSA.

A capacidade de troca de cátions determinada a pH 7,0 (CTC à pH 7,0) foi obtida acrescentando-se à soma de bases (S) os teores de hidrogênio mais alumínio ($H^0 + Al^{3+}$), sendo expressa em e.mg/100g de TFSA.

3.4.8. Análise granulométrica

A areia total foi determinada por peneiramento das amostras, após determinação dos teores de argila pelo método internacional da pipeta, modificado segundo VETTORI (1969); Os teores de silte foram calculados por diferença.

3.5. Métodos de recomendação da necessidade de calcário testados

A necessidade de calcário foi avaliada por quatro métodos: alumínio trocável, acetato de cálcio, SMP e saturação de bases. O método da incubação com doses crescentes de calcário foi tomado como padrão para comparação com os demais métodos.

3.5.1. Método do alumínio trocável

As doses de carbonato de cálcio por este método foram calculadas levando-se em conta o teor de alumínio, e cálcio mais magnésio trocáveis, utilizando-se as seguintes fórmulas:

$$NC \text{ (t/ha)} = Al^{3+} \text{ (e.mg/100g TFSA)} \times 1,5 \text{ ou}$$

$$NC \text{ (t/ha)} = Y - (e.mg \text{ Ca} + Mg/100g \text{ TFSA}), \text{ onde:}$$

$Y = 2$ para solos arenosos com menos de 2% de M.O.

$Y = 3$ para os demais solos

A recomendação foi feita sempre tendo por base a maior dose encontrada.

3.5.2. Método do acetato de cálcio

A quantidade de carbonato de cálcio a ser aplicada por este método foi obtida das equações de regressão calculadas da relação entre as quantidades de carbonato de cálcio obtidas pelo método de incubação e os teores de ($H^O + Al^{3+}$) determinados conforme método descrito no item 3.4.3.

3.5.3. Método SMP

Utilizou-se neste caso o método SMP modificado por MIELNICZUK et alii (1969), que usa o dobro da quantidade de reagentes por litro de solução e 1/4 do volume da solução tampão em relação ao método original, sugerido por SCHOEMAKER et alii (1961).

3.5.4. Método da saturação em bases

A necessidade de calcário por este método é baseada no trabalho de CATANI & GALLO (1955) com as modificações propostas por QUAGGIO (1983) sendo a dose a ser recomendada obtida pela fórmula:

$$NC \text{ (t/ha)} = \frac{CTC (V_2 - V_1)}{100} \text{ onde:}$$

NC = necessidade de calcário com PRNT = 100%, em t/ha.

CTC = capacidade de troca de cátions a pH 7,0, em
e.mg/100g TFSA

V_2 = saturação em bases a ser atingida.

V_1 = saturação em bases atual do solo.

A CTC, neste caso é obtida por método estimati
vo, acrescentando-se à soma de bases, os teores de $(H^+ + Al^{3+})$
obtido pela leitura direta do pH SMP, através de prévia cali-
bração entre os dois parâmetros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização geral dos solos estudados

A caracterização física e química das amostras encontra-se na tabela 2. As análises químicas evidenciam para a grande maioria dos solos um baixo teor de matéria orgânica, cujo intervalo de variação situou-se entre 0,31 e 3,52%. Teores mais elevados, como era esperado, ocorreram nos horizontes superficiais das amostras. Dentro destes, valores mais altos foram encontrados nos solos com maior conteúdo de argila. Os teores de cálcio mais magnésio (Ca + Mg) tiveram maior amplitude de variação, situando-se entre 0,7 a 6,1 e.mg/100g de TFSA, fato semelhante ocorreu com o potássio, que variou de 0,03 a 0,66 e.mg/100g de TFSA. Os teores de alumínio trocável podem ser considerados elevados, situando-se numa média de 1,28 e.mg/100g de solo, com variação entre 0,3 a 5,8 e.mg/100g de solo. O índice de saturação com alumínio "m", variou de 9 a 69%, e os menores valores ocorreram nos níveis de pH em água mais elevados, excessão feita às amostras superficiais -

Tabela 2. Dados analíticos das amostras de solo utilizados

Nº Amostra	Nome da Série	Hori- zonte	A N A L I S E S										Q U I M I C A S				ANÁLISES FÍSICAS			
			pH H ₂ O	pH CaCl ₂	pH Slp	Ca ²⁺ mg ⁺ 2 emg/100g	K ⁺ emg/100g	Al ³⁺ emg/100g	HP-Al ³⁺ emg/100g	CTCefet. emg/100g	CTCpH7,0 emg/100g	V _v m ³	P ppm	Areia total	silte	argila				
1	Cruz Alta	C	4,55	3,95	5,00	0,46	0,12	2,8	5,8	4,02	7,02	17	3	51,9	6,4	11,8				
2	Gibóia	Ap	5,50	4,45	6,75	1,13	0,32	0,7	2,4	3,32	5,02	52	4	57,3	33,7	9,0				
3	Gibóia	A2	5,50	4,55	6,95	0,67	0,12	0,3	2,2	2,52	4,52	49	1	72,9	19,9	7,3				
4	Salitinho	Ap	4,50	3,90	6,35	0,62	0,05	0,7	3,5	1,55	4,35	20	23	83,3	6,4	10,3				
5	Salitinho	B2	4,50	3,85	6,30	0,31	0,03	0,6	3,5	1,13	4,03	13	1	77,4	6,9	15,7				
6	Ponte Funda	A	4,60	4,00	5,45	0,93	0,38	2,0	6,2	6,18	10,38	40	2	43,00	30,9	26,2				
7	Ponte Funda	B	4,70	3,55	4,10	0,41	0,21	5,8	10,3	9,41	13,91	26	1	22,8	26,6	50,6				
8	Ribeirão Claro	Ap	5,60	4,75	6,80	0,93	0,26	0,9	2,2	3,76	5,06	56	6	77,9	13,3	3,8				
9	Ribeirão Claro	B2	5,80	5,30	6,70	0,57	0,27	0,6	2,4	6,97	8,77	72	1	53,1	12,2	34,7				
10	Anhumas	Ap	5,20	4,40	6,65	0,52	0,13	1,0	2,5	3,33	4,93	48	3	86,8	5,4	7,5				
11	Anhumas	B2	5,10	4,35	6,35	0,57	0,08	0,7	3,3	3,78	6,38	48	2	81,5	4,7	13,8				
12	Godinhos	A	4,30	3,95	4,95	1,96	0,26	1,0	8,0	5,06	12,06	34	6	9,0	54,9	36,1				
13	Godinhos	B	4,60	3,85	4,50	0,62	0,19	2,6	8,8	5,89	12,09	27	1	10,9	32,9	56,2				
14	Quebra Dente	Ap	4,95	4,15	6,80	0,57	0,18	0,9	2,3	2,58	3,98	42	4	81,10	11,4	7,5				
15	Quebra Dente	B2	4,40	3,75	4,70	0,36	0,15	2,5	7,2	3,95	8,65	17	1	62,0	10,9	27,1				
16	Sertãozinho	Ap	4,70	4,00	6,60	0,88	0,06	0,9	3,0	1,76	3,86	22	4	82,3	6,5	11,2				
17	Sertãozinho	C	4,45	3,90	6,45	0,52	0,03	0,9	3,5	1,63	4,23	17	1	74,5	5,2	20,3				
18	Paredão Vermelho	Ap	4,90	4,40	6,90	0,67	0,09	0,8	2,2	1,89	3,29	33	8	88,7	3,0	8,3				
19	Guamium	Ap	4,15	4,10	4,60	3,52	0,30	0,8	10,0	3,60	12,80	22	4	11,0	23,2	63,9				
20	Formigueiro	Ap	5,00	4,35	6,00	2,48	0,66	1,1	5,2	5,56	9,66	44	49	33,8	43,4	22,8				
21	Formigueiro	Bg	4,70	3,95	5,75	0,31	0,10	0,6	5,4	3,20	8,00	32	3	34,4	26,5	39,8				
22	Artemis	Ap	5,40	4,25	6,60	0,83	0,05	0,9	2,7	2,45	4,25	36	2	66,6	24,7	9,7				
23	Artemis	B2	6,15	5,50	7,0	0,52	0,03	0,5	2,0	3,33	4,83	58	1	52,3	21,0	26,7				

dos solos das séries Godinhos e Guamium, nas quais tal situação não ocorreu. Os valores de $(H^+ + Al^{3+})$, ou acidez potencial, segundo KINJO (1983), variaram de 2 a 10,3 e.mg/100g de TFSA.

A capacidade de troca de cátions efetiva, oscilou entre valores tão baixos como 1,13 e.mg/100g de TFSA até 9,41 e.mg de TFSA, sendo os valores mais altos encontrados comumente nos solos com maior conteúdo de argila e/ou matéria orgânica. Situação semelhante ocorreu com a capacidade de troca de cátions a pH 7,0, cujos valores situaram-se entre 3,29 à 13,91 e.mg/100g de TFSA. Os valores de saturação em bases podem ser considerados baixos em 78% das amostras, com valores inferiores a 50%, o que permite caracterizar a grande maioria dos solos como distróficos, segundo denominação utilizada pelo SNLCS.

O pH em água oscilou entre 4,15 à 6,15, sendo que em 78% dos casos os valores foram menores que 5,5. O pH determinado em $CaCl_2$ 0,01M variou de 3,75 à 5,5. O pH lido após adição da solução SMP teve boa amplitude de variação, situando-se entre 4,1 e 7,0.

O conteúdo de argila foi inferior a 35% em 74% dos solos estudados, ocorrendo em 48% dos casos valores de argila inferiores a 15%.

Observa-se, portanto, que a população de solos utilizada apresenta, ao nível geral, pequena parcela de solos com teores mais altos de argila e matéria orgânica, assim como mostra, na maioria dos casos, baixos valores de capacidade de troca de cátions.

4.2. Incubação dos solos com carbonato de cálcio

A incubação dos solos com doses crescentes de carbonato de cálcio puro, tem sido utilizada em inúmeros trabalhos como método padrão para comparação da necessidade de calcário com outros métodos (SCHOEMAKER et alii, 1961; FREITAS et alii, 1968; DEFELIPO et alii, 1972; KAMINSKI, 1974).

Os dados de pH em H_2O e pH em $CaCl_2$ permitiram avaliar a evolução do pH nestas duas soluções em função do carbonato de cálcio aplicado, obtendo-se deste modo curvas de neutralização para todas as amostras. A curva de neutralização obtida para a amostra número 11 é mostrada na figura 1, a título de exemplo.

As amostras de números 2, 3, 8, 14, 20 e 22, representando em 5 dos casos o horizonte superficial, mostraram drástica redução do pH em H_2O na dose zero dos tratamentos, em relação ao pH em H_2O determinado antes da incubação. Elas serão referidas doravante com a denominação de "amostras problema". Tal situação provavelmente tenha ocorrido devido a deficiência de troca gasosa nos sacos plásticos, proporcionando o acúmulo de CO_2 , ou devido a produção de sais provenientes da mineralização da matéria orgânica, conforme já foi constatado por RAIJ et alii, 1979. A segunda hipótese parece mais provável, tendo em vista que os valores de pH em $CaCl_2$ não foram afetados nesta mesma condição, o que seria explicado pela uniformização da concentração salina das amostras, minimizando o efeito dos sais, conforme relatado por QUAGGIO (1983a).

As doses de carbonato de cálcio tomadas para efeito de comparação com os métodos testados, bem como para avaliação da relação entre a necessidade de calcário e algumas

Figura 1 - Curva de neutralização da amostra nº 11, em função das doses de carbonato de cálcio aplicadas.

propriedades dos solos, foram obtidas através da interpolação linear das curvas de neutralização dos diversos solos, determinando-se as quantidades de CaCO_3 necessárias para elevação do pH em H_2O a valores 5,5; 6,0 e 6,5. As seis amostras anteriormente referidas, foram omitidas nestas comparações, dada a variação ocorrida. Foram determinados ainda, igualmente por interpolação linear, as doses de carbonato de cálcio necessárias para elevação do pH em CaCl_2 aos valores 4,9; 5,4 e 5,9, os quais corresponderiam, conforme resultados obtidos no presente trabalho, aos valores de pH em H_2O anteriormente citados. Estes dados são mostrados na tabela 3.

4.3. Relação entre o pH em H_2O e o pH em CaCl_2

A relação entre o pH em H_2O e em CaCl_2 , nas amostras que não sofreram incubação, encontra-se na figura 2. Observou-se alta correlação entre as duas variáveis ($r=0,904$), sendo que o pH em CaCl_2 situou-se, em média, 0,75 unidades de pH abaixo do valor determinado, para o pH em H_2O , ocorrendo - entretanto, maior concentração de pontos a valores baixos de pH, nas duas determinações, o que deixa dúvidas acerca da tendência da reta a valores de pH em CaCl_2 acima de 5,5. Efetuou-se então nova observação entre o relacionamento das duas variáveis, agora com maior número de amostras, utilizando para tanto as determinações de pH em H_2O e CaCl_2 feitas nos tratamentos dos solos submetidos a incubação até a 4ª dose, excluindo as seis amostras problema. A equação de regressão obtida entre as duas variáveis, para 68 observações feitas, foi a seguinte:

$$y = 0,9682x + 0,7517, \text{ onde}$$

$$x = \text{pH em } \text{CaCl}_2 \text{ 0,01M e } y = \text{pH em } \text{H}_2\text{O}.$$

Tabela 3. Quantidades de carbonato de cálcio (t/ha) indicadas por incubação, para elevação do pH a valores determinados.

Nº Amostra	Quantidade de Ca CO ₃ indicada p/ incubação para:											
	pH H ₂ O	5,5	pH CaCl ₂	4,9	pH H ₂ O	6,0	pH CaCl ₂	5,4	pH H ₂ O	6,5	pH CaCl ₂	5,9
1	3,375		3,6	4,1			4,4		4,825		5,2	
2	E*		0,48	E			1,2		E		1,92	
3	E		0,30	E			0,76		E		1,30	
4	1,420		1,2	2,23			1,75		3,17		2,50	
5	1,200		1,3	1,57			1,75		2,10		2,30	
6	3,120		3,3	3,95			4,30		4,80		5,25	
7	5,400		6,6	7,10			8,00		8,70		9,45	
8	E		0,15	E			0,62		E		1,26	
9	0		0	0			0,10		0,48		0,56	
10	0,63		0,96	1,62			1,56		2,4		2,11	
11	1,02		1,10	1,60			1,775		2,18		2,35	
12	6,05		4,75	7,95			6,65		9,60		8,55	
13	3,86		4,80	5,46			6,20		6,80		7,53	
14	E		0,74	E			1,16		E		1,58	
15	3,80		4,25	4,7			5,0		5,65		5,75	
16	1,20		1,00	1,77			1,56		2,53		2,27	
17	1,17		1,13	1,63			1,63		2,2		2,20	
18	0,78		0,65	1,24			1,02		1,7		1,48	
19	8,60		6,00	11,10			8,70		13,3		11,3	
20	E		1,75	E			3,20		E		4,85	
21	2,75		2,70	3,45			3,40		4,2		4,15	
22	E		0,67	E			1,29		E		1,93	
23	0		0	0			0		0,26		0,36	

* E = eliminada

Figura 2 - Relação entre o pH em H₂O e o pH em solução 0,01M de CaCl₂ para as amostras não incubadas.

Ela apresentou um valor r igual a 0,984 **.

A correlação entre as duas variáveis foi bastante melhorada pela introdução de maior número de amostras. Resolvendo-se a equação de regressão para alguns valores de pH em H_2O , observa-se que o pH em $CaCl_2$ situou-se, em média, 0,6 unidades de pH abaixo do pH em H_2O . Estes dados aproximam-se daqueles citados em outros trabalhos (PEECH, 1965b; FASSBENDER, 1975) e são idênticos aos valores encontrados por QUAGGIO (1983a) para solos do estado de São Paulo, permitindo nos afirmar que a necessidade de calcário para elevar o pH em H_2O à valores de 5,5; 6,0 e 6,5, corresponderia a uma elevação do pH em $CaCl_2$ a valores de 4,9; 5,4 e 5,9 respectivamente.

A introdução da leitura do pH em solução 0,01M de $CaCl_2$, no presente trabalho, teve por objetivos, ainda, avaliar os possíveis efeitos da produção de sais, provenientes da mineralização da matéria orgânica durante o processo de incubação dos solos. Esse fenômeno afeta os valores de pH em H_2O , já comprovado em outros trabalhos (RAIJ et alii, 1979; Mc LEAN et alii, 1966; CURTIN & SMILLIE, 1983). As leituras potenciométricas, por serem feitas sempre na mesma concentração salina, evitariam o possível efeito de sais contidos nas diferentes amostras. A melhor reprodutibilidade dos resultados obtidos pela leitura do pH em solução salina, citada por PEECH (1965b) FASSBENDER (1975) é outro fator que infuiu na sua inclusão neste trabalho.

4.4. Contribuição da matéria orgânica e da argila para a CTC dos solos

A influência do teor de matéria orgânica e da

quantidade de argila dos solos na capacidade de troca de cá - tions, determinada a pH 7,0, foi avaliada através de regres - são linear, tendo-se observado estreita correlação entre es - tas variáveis, conforme mostrado nas figuras 3 e 4.

Estes resultados concordam com as observações - de KEENEY & COREY (1963), quanto a influência da matéria orgâ - nica na CTC. Estes autores entretanto, não obtiveram contri - buição significativa do teor de argila, diferentemente ocorri - do no presente trabalho. RAIJ (1969), trabalhando com vários solos do estado de São Paulo, com ampla variação de CTC, teor de argila e matéria orgânica, mostrou que a matéria orgânica era o constituinte mais importante na delimitação de CTC dos solos, contribuindo com cerca de 74% dos valores desta. A me - lhor correlação obtida no presente trabalho para o teor de ar - gila, demonstra a grande contribuição deste parâmetro para a CTC dos solos em questão, e difere ainda dos resultados recen - temente obtidos por QUAGGIO (1983) também em solos do estado de São Paulo, o qual não encontrou correlação significativa - para o teor de argila como contribuinte da CTC.

A inclusão de grande número de amostras do hori - zonte subsuperficial, com baixo teor de matéria orgânica, po - de constituir numa explicação para as diferenças encontradas.

4.5. Propriedades dos solos e sua influência na acidez

Associou-se algumas propriedades dos solos que poderiam influenciar na necessidade de calcário dos solos. As equações de regressão, bem como os coeficientes de correlação, obtidos comparando-se estas propriedades com a necessidade de carbonato de cálcio obtida pelo método da incubação para ele-

Figura 3 - Relação entre a CTC a pH 7,0 e o teor de matéria orgânica nas amostras superficiais.

Figura 4 - Relação entre a CTC a pH 7,0 e o teor de argila em todas as amostras.

var o pH H_2O a 6,5 e o pH em $CaCl_2$ a 5,9 encontram-se na tabela 4. A melhor correlação foi obtida com $(H^+ + Al^{3+})$, seguido, respectivamente, pela CTC, teor de argila, e de matéria orgânica.

A capacidade de troca de cátions, determinada a pH 7,0, correlacionou significativamente com a quantidade de carbonato de cálcio necessária para elevação do pH aos dois valores citados.

Isso era esperado, pois os solos estudados apresentavam baixa saturação de bases, nos quais grande parte da CTC, determinada a pH 7,0, estava preenchida por alumínio trocável e hidrogênio de ligação covalente. Na medida em que estes dois ions determinam, em grande parte, a necessidade de calcário dos solos, e que seus teores variam de solo para solo, imprimindo uma maior ou menor CTC aos mesmos, o consumo de bases, ou carbonato de cálcio, para neutralizá-los, deve guardar certa proporcionalidade com a CTC determinada a pH 7,0. Na figura 5 está representada a relação entre a CTC a pH 7,0 e a necessidade de carbonato de cálcio para elevar o pH em H_2O a 6,5. As amostras 9 e 23 representam casos extremos de baixa necessidade de calcário, sendo sua saturação em bases originalmente alta. Nestes casos, como observou KAMINSKI (1974), pelo fato de predominarem, na CTC, cátions metálicos básicos, estes não constituem fonte de acidez e portanto não influenciam na necessidade de calcário dos solos. Observa-se ainda, de acordo com a tabela 4, que a correlação foi melhorada quando a CTC foi relacionada com a incubação para elevação do pH em $CaCl_2$ a 5,9, o que pode ter ocorrido pela inclusão de maior número de amostras na correlação e/ou pela menor variação nos valores de pH obtidos pela leitura em solução salina.

Tabela 4. Relação entre a quantidade de carbonato de cálcio necessária para elevar o pH em água e em CaCl_2 por incubação à valores 6,5 e 5,9 respectivamente (y) e algumas propriedades dos solos (x)

Propriedades dos solos	Quantidades de $\text{CaCO}_3\text{p/}$ pH H_2O 6,5 (t/ha) ¹	Quantidades de $\text{CaCO}_3\text{p/}$ pH CaCl_2 5,9 (t/ha) ²
CTC a pH 7,0, emg/100g TFSA	$y = 0,807x - 1,745$ $r = 0,818^{**}$	$y = 0,798x - 1,87$ $r = 0,884^{**}$
$\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$, emg/100g TFSA	$y = 1,158x - 1,563$ $r = 0,930^{**}$	$y = 1,103x - 1,27$ $r = 0,979^{**}$
matéria orgânica, %	$y = 3,214x + 1,748$ $r = 0,727^{**}$	$y = 2,097x + 1,856$ $r = 0,531^{**}$
argila, %	$y = 0,146x + 0,431$ $r = 0,740^{**}$	$y = 0,140x + 0,532$ $r = 0,795^{**}$

1. Dados obtidos com 17 amostras, excetuando portanto as 6 amostras problemas.

2. Dados obtidos com as 23 amostras.

Figura 5 - Relação entre a CTC determinada a pH 7,0 e a N.C. para elevar o pH em H₂O dos solos a 6,5 (foram excluídas as 6 amostras problemas)

na, propiciando valores mais reais para a necessidade de calcário dos solos. O conjunto de observações efetuadas reforça, portanto, a estreita relação entre a CTC e a necessidade de carbonato de cálcio para elevação do pH dos solos, como mostrada anteriormente por ROSS et alii (1964) e DEVILIER & JACKSON (1967), e confirmada por KAMINSKI (1974) para solos do Rio Grande do Sul.

O teor de $(H^+ + Al^{3+})$, determinado por extração com acetato de cálcio 1N, mostrou-se altamente correlacionado com a necessidade de calcário obtida por incubação, conforme a tabela 4. Nas figuras 6 e 7 são mostradas as relações obtidas entre as variáveis em questão, ficando evidenciado, novamente, que a relação foi melhorada quando comparou-se esta propriedade do solo com os dados de incubação para pH em $CaCl_2$ (figura 7), cujo coeficiente de correlação é mais elevado, sendo também menor a dispersão dos pontos em torno da reta encontrada.

O $(H^+ + Al^{3+})$, também denominado de acidez potencial (KINJO, 1983) deve, necessariamente, estar relacionado com as doses de carbonato de cálcio necessárias para neutralizá-lo, ou para elevar o pH a um valor determinado. Os dados obtidos no presente trabalho concordam portanto, com os resultados obtidos por ROSS et alii, para solos de Michigan (USA) e assemelham-se as observações de KAMINSKI (1974), que obteve estreita correlação entre os valores da acidez potencial com a necessidade de calcário para elevar o pH em H_2O , de solos do Rio Grande do Sul, a valores determinados.

Os teores de argila e de matéria orgânica também revelam uma relação de dependência significativa quando comparados às necessidades de carbonato de cálcio, conforme -

Figura 6 - Relação entre o teor de hidrogênio mais alumínio (H⁰ + Al³⁺) e a necessidade de calcário para elevar o pH em H₂O dos solos a 6,5 (foram excluídas as 6 amostras problemas)

Figura 7 - Relação entre o teor de hidrogênio mais alumínio (H⁺ + Al³⁺) e a necessidade de calcário para elevar o pH em CaCl₂ a 5,9.

pode ser observado na tabela 4, concordando com as observações de ROSS et alii (1964) para ambas as propriedades dos solos, e com as de KEENEY & COREY (1963) com relação ao teor de matéria orgânica.

Estas quatro propriedades dos solos mostraram-se, portanto, relacionadas com a acidez, sendo os teores de $(H^0 + Al^{3+})$, CTC a pH 7,0, teor de argila e teor de matéria orgânica, por ordem de importância, as propriedades que mais influenciaram na necessidade de carbonato de cálcio para a elevação do pH, de acordo com os coeficientes de correlação alcançados.

4.6. Relação entre o pH SMP e o teor de $(H^0 + Al^{3+})$

Comparou-se os valores de pH, obtidos após adição da solução tampão SMP, com os valores de $(H^0 + Al^{3+})$ em e,mg/100g de TFSA, obtidos conforme metodologia sugerida por CATANI & JACINTHO (1974).

As duas variáveis mostraram-se altamente correlacionadas ($r = 0,977^{**}$), conforme pode ser observado na figura 8. Estes dados confirmam, portanto, a possibilidade de se determinar os teores de $(H^0 + Al^{3+})$ a partir da leitura direta do pH da solução tampão SMP após estar em contato com o solo, conforme foi sugerido inicialmente por RAIJ et alii (1979) para solos do estado de São Paulo, e mais tarde ratificada pelas observações de QUAGGIO (1983a) para solos do mesmo estado. Para determinações de rotina, torna-se necessário, entretanto, calibrar o método com uma população de solos bastante ampla. O método sugerido, pela sua precisão relativamente alta, apresentaria como principais vantagens, segundo QUAGGIO (1983b), o

Figura 8 - Relação entre o pH da suspensão solo: água:solução SMP (pHSMP) e os teores de $H^0 + Al^{3+}$ das amostras não incubadas

fato de ser bastante simples e rápido, adaptando-se às condições de rotina dos laboratórios que realizam grande número de análises diariamente. Isso eliminaria a necessidade de titulação e o preparo diário da solução de acetato de cálcio, que é ainda muito influenciada pela qualidade do reagente utilizado.

Apesar dos citados autores terem utilizado relações solo:água:tampão diferentes das usadas neste trabalho, isto parece não afetar significativamente os resultados finais, dada a estreita correlação observada, facilitando ainda os trabalhos de rotina, mesmo nos laboratórios onde se fez a leitura do pH em H_2O na relação solo:água de 1:1, pois permite nas mesmas amostras a determinação do pH SMP.

Foram comparadas ainda, com base na equação de regressão mostrada na figura 8, os valores de $(H^0 + Al^{3+})$ que seriam obtidos pela leitura do pH SMP das amostras ($H^0 + Al^{3+}$ calculado) com os valores de $(H^0 + Al^{3+})$ obtidos pelo método titulométrico ($H^0 + Al^{3+}$ determinado), conforme é mostrado na tabela 5. Observa-se uma correlação altamente significativa entre os dois valores comparados ($r = 0,977^{**}$) sendo praticamente insignificantes as diferenças encontradas, concordando portanto com os resultados obtidos por QUAGGIO (1983a).

Com base nestes resultados, torna-se possível avaliar, conhecendo-se os valores da soma de bases das diferentes amostras, a capacidade de troca de cátions e a saturação em bases das mesmas. A CTC pode ser avaliada somando-se os valores da soma de bases, aos valores de $(H^0 + Al^{3+})$ obtidos pela leitura do pH SMP (CTC calculada), através da equação de regressão. A saturação em bases calculada pelo método proposto pode ser avaliada segundo a fórmula:

Tabela 5. pH SMP e os valores de $(H^0 + Al^{3+})$ calculados pela equação: $(H^0 + Al^{3+}) = 21,67 - 2,85 \text{ pH SMP}$, bem como, determinado pela extração com $Ca(OAC)_2$ 1N a pH 7,0.

Amostra nº	pH SMP	$(H^0 + Al^{3+})$, emg/100g TFSA	
		calculado (y)	determinado (x)
1	5,0	7,42	5,8
2	6,75	2,43	2,4
3	6,85	2,14	2,2
4	6,35	3,57	3,5
5	6,30	3,71	3,5
6	5,45	6,13	6,2
7	4,10	9,98	10,3
8	6,80	2,29	2,2
9	6,70	2,57	2,4
10	6,65	2,71	2,5
11	6,35	3,57	3,3
12	4,95	7,56	8,0
13	4,50	8,84	8,8
14	6,80	2,29	2,3
15	4,70	8,27	7,2
16	6,60	2,86	3,0
17	6,45	3,28	3,5
18	6,90	2,00	2,2
19	4,60	8,56	10,0
20	6,00	4,57	5,2
21	5,75	5,28	5,4
22	6,60	2,86	2,70
23	7,00	1,72	2,0

Equação de regressão linear
Coeficiente de correlação

$$y = 0,955x + 0,203$$

$$r = 0,977^{**}$$

$$V\% \text{ calculada} = \frac{S}{CTC \text{ calculada}} \times 100$$

Neste sentido foram efetuadas, para os solos - do presente estudo, comparações entre os valores de CTC e valor V calculados pelo método proposto, com os valores obtidos pela determinação normal deste parâmetros. Os dados obtidos - constam da tabela 6, onde verifica-se que tanto para a CTC - quanto para os valores de V, os dados obtidos são muito similares, ocorrendo em ambos os casos uma correlação altamente - significativa entre as variáveis analisadas.

4.7. Relação entre o pH em H₂O e em CaCl₂ e a saturação de bases do solo

Nas figuras 9a e 9b estão representadas as relações obtidas entre os valores de pH em H₂O e pH em CaCl₂ - com os valores de saturação em bases, determinados para as diferentes amostras. Apesar dos coeficientes de correlação serem elevados, observa-se que o número de amostras com valor V superior a 60% é bastante reduzido, propiciando margem de dúvidas a respeito da validade de utilização das equações obtidas, quando se deseja obter os valores de pH que seriam atingidos pela elevação da saturação em bases a valores superiores ao anteriormente citado. Mesmo assim, resolvendo-se a equação da figura 9a para um valor da saturação em bases de 85%, observa-se que corresponderia a um pH em H₂O igual de 6,3, valor bem inferior portanto ao sugerido pela equação obtida por CATANI & GALLO (1955) para 85 solos do estado de São Paulo (pH H₂O = 4,29 + 0,317.V%, com r = 0,947) e ainda inferior ao resultado obtido por RAIJ et alii (1968), cujas equações obtidas para solos com horizonte B latossólico e textural

Tabela 6. Relações entre a CTC determinada a pH 7,0 e a CTC calculada e os valores V% determinado e calculado

nº Amostra	CTC determinada(x)	CTC calculada(y)	V% determinado(x)	V% calculado(y)
1	7,02	8,64	17	14
2	5,02	5,05	52	52
3	4,52	4,36	49	51
4	4,35	4,42	20	19
5	4,03	4,24	13	13
6	10,38	10,31	40	40
7	13,91	13,59	26	27
8	5,06	5,15	56	55
9	8,77	8,94	52	71
10	4,83	5,04	48	46
11	6,38	6,65	48	46
12	12,06	11,62	34	35
13	12,09	12,13	27	27
14	3,98	3,97	42	42
15	8,65	9,72	17	15
16	3,86	3,72	22	23
17	4,23	4,01	17	18
18	3,29	3,09	33	35
19	12,8	11,36	22	25
20	9,66	9,03	44	49
21	8,00	7,88	32	33
22	4,25	4,41	36	35
23	4,83	4,55	58	62
Eq. regr. lin.	$y = 0,952x + 0,334$		$y = 1,01x - 0,078$	
Coef. correl.	$r = 0,985^{**}$		$r = 0,992^{**}$

Figura 9a - Relação entre a saturação de bases (valor V%) e o pH em H₂O das amostras não incubadas

Figura 9b - Relação entre a saturação de bases (valor V%) e o pH em CaCl₂ das amostras não incubadas

do mesmo estado teriam como resolução para o valor V estipulado um pH em H_2O em torno de 6,6. A equação obtida recentemente por QUAGGIO (1983), para 26 solos do estado de São Paulo - ($pH\ H_2O = 4,45 + 0,021 \cdot V\%$, com $r = 0,94$), assemelha-se mais, - em termos de pH a ser atingido, à obtida no presente trabalho, embora a deficiência de amostragem para valores altos de saturação de bases tenha sido praticamente a mesma.

A inclusão das leituras de pH em $CaCl_2$, quando comparadas com os valores de saturação em bases das mesmas amostras (figura 9b), não afetou muito a qualidade da correlação, visto que o coeficiente de correlação foi ligeiramente superior ao obtido no caso anterior, observando-se ainda que a representatividade da equação obtida, fica prejudicada quando se deseja avaliar, com segurança, o pH em $CaCl_2$ que seria atingido por altos valores de saturação em bases.

No sentido de minimizar tal problema, foram feitas comparações com maior número de amostras, utilizando-se para tanto, os dados obtidos nos diversos tratamentos com carbonato de cálcio, até a 4ª dose aplicada, visto que acima desta dose muitas amostras ultrapassaram o pH em H_2O 7,0. Não são incluídas, nestas comparações, as 6 amostras problemas.

Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 10a e 10b. Resolvendo-se as equações de regressão linear encontradas nestas comparações para alguns valores de saturação em bases, observa-se que, respectivamente para valores de 75%, 63% e 51% do valor $V\%$, corresponderiam, para as amostras estudadas valores de pH em H_2O de 6,5, 6,0 e 5,5 e valores de pH em $CaCl_2$ de 5,9, 5,4 e 4,9. A extrapolação destes valores em termos de saturação de bases a ser atingida em recomendações de calagem de rotina, objetivando a elevação do pH a va-

Figura 10a - Relação entre a saturação de bases (valor V%) e o pH em H₂O das amostras nos tratamentos efetuados

Figura 10b - Relação entre a saturação de bases (valor V%) e o pH em CaCl₂ das amostras nos tratamentos efetuados

lores determinados merece restrições, entretanto, por duas razões principais. A primeira delas é a de que a boa parte dos solos utilizados para se chegar às equações, constantes das figuras 10a e 10b, constituem-se de amostras do horizonte sub superficial; e a segunda é porque o valor V% indicado pela equação para elevar o pH H_2O a 6,5 (75%) é inferior ao encontrado por outros pesquisadores que trabalharam com solos do mesmo estado (RAIJ, et alii, 1968; CAMARGO & RAIJ, 1975), que indicam um valor aproximado de 85% para se atingir o mesmo valor de pH. CATANI & ALONSO (1969) quando testaram, dentre vários outros métodos, o método da saturação em bases sugerido por CATANI & GALLO (1955), também verificaram que a elevação do valor V a 85%, corresponderia com mais segurança ao valor de pH em H_2O anteriormente indicado. Neste sentido optou-se, quando foi testado o método da saturação de bases, por elevar a saturação de bases a 85%, 70% e 50%, respectivamente para se atingir um pH em H_2O 6,5, 6,0 e 5,5, ou um pH em $CaCl_2$ de 5,9, 5,4 e 4,9, conforme é mostrado no item 4.9.

4.8. Calibração do método SMP para os solos estudados

As leituras do pH lido após adição da solução SMP nas amostras não incubadas foram comparadas por equação de regressão linear, com as necessidades de carbonato de cálcio obtidas por incubação para elevar o pH em H_2O aos valores 6,5, 6,0 e 5,5 e o pH em $CaCl_2$ a 5,9, 5,4 e 4,9. Os dados constam da tabela 7, sendo que as figuras correspondentes são encontradas no apêndice (figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6). Observa-se que as equações obtidas são muito similares para as duas modalidades de incubação dos solos, o que indica que as

Tabela 7. Equações de regressão linear e coeficientes de correlação entre as quantidades de carbonato de cálcio (t/ha) para elevação do pH em H₂O à 6,5, 6,0 e 5,5 e pH em CaCl₂ à 5,9, 5,4 e 4,9 por incubação (y) e o pH da suspensão solo:solução SMP (x)

Nível de pH desejado	Equação de regressão linear	Coeficiente de correlação (r)
pH H ₂ O 6,5	NC(t/ha)=22,57 - 3,14 pH _{SMP}	-0,862**
pH H ₂ O 6,0	NC(t/ha)=18,68 - 2,608 pH _{SMP}	-0,841**
pH H ₂ O 5,5	NC(t/ha)=14,87 - 2,11 pH _{SMP}	-0,852**
pH CaCl ₂ 5,9	NC(t/ha)=22,24 - 3,08 pH _{SMP}	-0,937**
pH CaCl ₂ 5,4	NC(t/ha)=18,69 - 2,63 pH _{SMP}	-0,958**
pH CaCl ₂ 4,9	NC(t/ha)=14,8 - 2,11 pH _{SMP}	-0,977**

quantidades de calcário recomendadas pelo método são praticamente iguais (vide também tabelas 7 e 9 adiante). Entretanto, os coeficientes de correlação obtidos entre o pH SMP e a necessidade de calcário para elevar o pH em CaCl_2 aos diversos valores são mais elevados, indicando maior segurança em atingir um valor de pH em solução salina do que em água, quando se aplicam as doses recomendadas.

4.9. Quantidades de carbonato de cálcio indicadas pelos métodos testados

Nas tabelas 8 e 9 estão indicadas as recomendações de calagem, em toneladas de CaCO_3 por hectare, pelos quatro métodos testados, e as doses indicadas pelo método da incubação.

Os dados contidos na tabela 8 foram obtidos de 17 amostras, excluídas portanto, as seis amostras problema. Na tabela 9, as recomendações são feitas para todas as amostras estudadas. As quantidades de carbonato de cálcio indicadas pelo método SMP foram obtidas, no primeiro caso, das equações de regressão encontradas pela calibração do método com o método da incubação, para três valores de pH em H_2O . No segundo caso, das equações obtidas da calibração com o método da incubação, para três valores de pH em CaCl_2 (equações contidas na tabela 7).

As recomendações pelo método da saturação de bases foram feitas, nas duas tabelas, utilizando-se a seguinte fórmula:

$$\text{NC} = \frac{\text{CTC calculada} \times (\text{V}_2 - \text{V}_1 \text{ calculada})}{100}, \text{ onde:}$$

NC = necessidade de calcário, com PRNT 100%, em t/ha.

Tabela 8. Quantidades de carbonato de cálcio indicados pelos vários métodos, e por incubação a três valores de pH em H₂O

Amostr a nº	Necessidade de calagem (tCaCO ₃ /ha) indicada para elevação do pH em H ₂ O a diversos valores pelos métodos:										
	Incubação			SMP			Saturação de bases			Acetato	Al trocável
	5,5	6,0	6,5	5,5	6,0	6,5	5,5	6,0	6,5		
1	3,375	4,10	4,825	4,32	5,64	6,87	3,11	4,83	6,13	5,15	4,2
4	1,42	2,23	3,17	1,47	2,12	2,63	1,37	2,25	2,91	2,49	1,20
5	1,20	1,57	2,10	1,57	2,24	2,79	1,56	2,41	3,05	2,49	1,50
6	3,12	3,95	4,80	3,37	4,46	5,45	1,03	3,10	4,64	5,61	3,00
7	5,40	7,10	8,70	6,22	7,98	9,69	3,12	5,84	7,88	10,30	8,70
9	0	0	0,48	0	0	1,53	0	0	1,25	1,21	0,90
10	0,63	1,62	2,40	0,83	1,33	1,69	0,20	1,20	1,96	1,33	1,50
11	1,02	1,60	2,18	1,47	2,12	2,63	0,26	1,59	2,59	2,25	1,05
12	6,05	7,95	9,60	4,42	5,77	7,02	1,74	4,06	5,81	7,70	1,50
13	3,86	5,46	6,80	5,37	6,94	8,44	2,79	5,21	7,03	8,62	3,90
15	3,80	4,70	5,65	4,95	6,42	7,81	3,40	5,34	6,80	6,77	3,75
16	1,20	1,77	2,53	0,94	1,46	1,84	1,00	1,74	2,30	1,91	1,35
17	1,17	1,63	2,20	1,26	1,86	2,31	1,28	2,08	2,68	2,49	1,35
18	0,78	1,24	1,70	0,31	0,68	0,90	0,46	1,08	1,54	0,98	1,20
19	8,60	11,10	13,30	5,16	6,68	8,12	2,84	5,11	6,81	10,00	1,20
21	2,75	3,45	4,20	2,73	3,68	4,51	1,33	2,91	4,09	4,69	0,90
23	0	0	0,26	0	0	0,59	0	0,36	1,04	0,75	0,75

Tabela 9. Quantidades de carbonato de cálcio indicadas pelos vários métodos, e por incubação a três valores de pH em CaCl_2 .

Amostr a nº	Necessidade de calagem (tCaCO ₃ /ha) indicada para elevação do pH em CaCl ₂ a diversos valores pelos métodos:											Al trocável
	Incubação			SMP			Saturação de bases			Acetato		
	4,9	5,4	5,9	4,9	5,4	5,9	4,9	5,4	5,9			
1	3,6	4,4	5,2	4,25	5,54	6,84	3,11	4,83	6,13	5,12	5,9	4,9
2	0,48	1,2	1,92	0,55	0,94	1,45	0	0,91	1,66	1,38		4,20
3	0,30	0,76	1,30	0,34	0,67	1,14	0	0,83	1,48	1,15		1,05
4	1,20	1,75	2,50	1,40	1,99	2,68	1,37	2,25	2,91	2,59		0,45
5	1,30	1,75	2,30	1,51	2,12	2,83	1,56	2,41	3,05	2,59		1,20
6	3,30	4,30	5,25	3,30	4,35	5,45	1,03	3,10	4,64	5,57		1,50
7	6,60	8,00	9,45	6,15	7,91	9,61	3,12	5,84	7,88	10,09		3,00
8	0,15	0,62	1,26	0,45	0,80	1,29	0	0,77	1,54	1,15		8,70
9	0	0,10	0,56	0	1,06	1,60	0	0	1,25	1,38		1,35
10	0,96	1,56	2,11	0,77	1,20	1,76	0,20	1,20	1,96	1,49		0,90
11	1,10	1,775	2,35	1,40	1,99	2,68	0,26	1,59	2,59	2,37		1,50
12	4,75	6,65	8,55	4,35	5,67	6,99	1,74	4,06	5,81	7,55		1,05
13	4,80	6,20	7,53	5,30	6,85	8,38	2,79	5,21	7,03	8,43		3,90
14	0,74	1,16	1,58	0,45	0,80	1,29	0,31	1,11	1,71	1,26		1,35
15	4,25	5,0	5,75	4,88	6,33	7,76	3,40	5,34	6,80	6,67		3,75
16	1,00	1,56	2,27	0,87	1,33	1,91	1,00	1,74	2,30	2,04		1,35
17	1,13	1,63	2,20	1,19	1,72	2,37	1,28	2,08	2,68	2,59		1,35
18	0,65	1,02	1,48	0,24	0,54	0,99	0,46	1,08	1,54	1,15		1,20
19	6,00	8,70	11,30	5,09	6,59	9,07	2,84	5,11	6,81	9,76		1,20
20	1,75	3,20	4,85	2,14	2,91	3,76	0,10	1,89	3,25	4,46		1,65
21	2,70	3,40	4,15	2,66	3,56	4,53	1,33	2,91	4,09	4,68		0,90
22	0,67	1,29	1,93	0,87	1,33	1,91	0,66	1,54	2,20	1,71		1,35
23	0	0	0,36	0	0	0,68	0	0,36	1,04	0,93		0,75

CTC calculada = capacidade de troca de cátions calculada, obtida pela soma das bases trocáveis (S), acrescida dos valores de ($H^+ + Al^{+3}$) obtidos por leitura dos valores de pH SMP, usando-se a fórmula:
 $H^+ + Al^{+3} \text{ (e.mg/100g)} = 21,67 - 2,85 \times \text{pH SMP (figura 8)}$

V_2 = % de saturação de bases a ser atingida

V_1 calculada = % de saturação de bases atual das amostras, obtida segundo a fórmula:

$$V_1 \text{ calculada} = \frac{S}{CTC \text{ calculada}} \times 100$$

Os valores estipulados para o parâmetro V_2 foram de 85%, 70% e 50%, respectivamente para se elevar o pH dos solos em H_2O a 6,5, 6,0 e 5,5 (tabela 8) e o pH dos solos em $CaCl_2$ a 5,9, 5,4 e 4,9 (tabela 9).

As recomendações pelo método do acetato de cálcio foram feitas somente para elevação do pH em H_2O a 6,5 e pH em $CaCl_2$ 5,9, sendo as doses obtidas, respectivamente, das equações de regressão encontradas nas figuras 6 e 7. O método, portanto, foi ajustado com o método da incubação.

Os coeficientes de correlação obtidos pela comparação das doses indicadas pelos quatro métodos testados com a dose indicada pelo método da incubação, encontram-se nas tabelas 10 e 11.

O método do acetato de cálcio parece ter superado todos os demais em eficiência para controle do pH, tanto em água como em $CaCl_2$, tendo em vista os mais altos coeficientes de correlação encontrados. Houve a necessidade, entretanto, do método ser ajustado com o método da incubação, caso contrário haveria uma tendência do método em subestimar as do

Tabela 10. Coeficientes de correlação entre as quantidades de CaCO_3 obtidas por incubação dos solos à três valores de pH em H_2O e as quantidades indicadas pelos métodos testados.

Método	Coeficientes de correlação (r)
	pH H_2O 5,5
SMP	$r = 0,879^{**}$
Saturação de bases	$r = 0,758^{**}$
Al trocável	$r = 0,422$ NS
	pH H_2O 6,0
SMP	$r = 0,874^{**}$
Saturação de bases	$r = 0,841^{**}$
	pH H_2O 6,5
SMP	$r = 0,862^{**}$
Saturação de bases	$r = 0,855^{**}$
Acetato de cálcio	$r = 0,931^{**}$

Tabela II. Coeficientes de correlação entre as quantidades de CaCO_3 obtidas por incubação dos solos a três valores de pH em CaCl_2 e as quantidades indicadas pelos métodos testados.

Método	Coeficientes de correlação (r)
	pH CaCl_2 4,9
SMP	$r = 0,980^{**}$
Saturação de bases	$r = 0,871^{**}$
Al trocável	$r = 0,707^{**}$
	pH CaCl_2 5,4
SMP	$r = 0,961^{**}$
Saturação de bases	$r = 0,930^{**}$
	pH CaCl_2 5,9
SMP	$r = 0,937^{**}$
Saturação de bases	$r = 0,928^{**}$
Acetato de cálcio	$r = 0,979^{**}$

ses recomendadas, para solos com poder tampão mais elevado, e superestimar essas doses, em solos com baixa capacidade tampante, conforme é observado quando se comparam as necessidades de carbonato de cálcio requeridas para neutralizar os teores de $(H^0 + Al^{3+})$ determinados após a extração com acetato de cálcio (tabela 2) com as necessidades obtidas por incubação.

A eficiência do método do acetato de cálcio tem sido comprovada em inúmeros trabalhos realizados em solos brasileiros, como os de FREITAS et alii (1968) em solos do estado de São Paulo, DEFELIPO et alii (1972) em solos de Minas Gerais e KAMINSKI (1974) em solos do Rio Grande do Sul. Uma das principais justificativas para não ser empregado em laboratórios de rotina para recomendações de calcário, tem sido pelo fato de exigir titulação como forma de medida da acidez, recomendando-se seu uso para laboratórios de pesquisa (FREITAS et alii, 1968), porém ressaltando-se sua tendência em subestimar corretivos para controle do pH em H_2O 6,5 (KAMINSKI, 1974). A viabilidade de se estimar os teores de $H^0 + Al^{+3}$ a partir de leituras diretas do pH da suspensão solo:água:solução SMP, evidenciada pelos trabalhos de RAIJ et alii (1979), QUAGGIO (1983a), e ratificada pelos resultados aqui obtidos, sugerem a possibilidade do seu emprego em condições de rotina, principalmente para elevação do pH a valores mais altos.

O método SMP, conforme empregado no presente estudo, revelou-se também um método satisfatório na indicação das quantidades de corretivos da acidez a serem aplicadas, correlacionando significativamente com os valores indicados pela incubação. Estes dados eram esperados, uma vez que os testes realizados com o método, nas mais variadas condições -

de solo, tem comprovado sua eficiência no controle do pH (Mc LEAN et alii, 1966; FREITAS et alii, 1968; KAMINSKI, 1974). Torna-se necessário, entretanto, calibrar o método para cada região, uma vez que as doses recomendadas diferem bastante em função dos tipos de solos trabalhados (SOUZA et alii, 1980).- Assim, FREITAS et alii (1968) quando testaram o método SMP em solos do estado de São Paulo, tal como utilizado originalmente, verificaram que este recomendava o dobro da quantidade de calcário requerida por incubação. Este problema foi contornado, segundo os autores, pelo uso de menor quantidade de solo em relação ao tampão. Apesar disso, o intervalo entre as doses recomendadas foi muito elevado (1,2 t/ha) para cada variação no pH da suspensão solo:água:tampão SMP de 0,1 unidades. Este fato tornou o método pouco sensível para solos com baixa necessidade de calagem, sendo uma das principais razões para o desestímulo à utilização do método em solos daquele estado. O método SMP foi testado ainda em 20 solos do município de Piracicaba (CATANI & ALONSO, 1969) tendo se revelado eficiente na indicação da necessidade de calcário. Comparando-se a equação de regressão obtida por estes autores entre o pH SMP e a necessidade de carbonato obtida por incubação para pH H₂O 6,5 (N.C. incubação (t CaCO₃/ha) = 42,56 - 6,05 pH SMP, r = 0,90) observa-se que as quantidades de carbonato de cálcio diferem bastante das encontradas neste trabalho, para os valores mais baixos de pH SMP. Provavelmente isto tenha ocorrido porque naquele trabalho utilizou-se o método tal como originalmente proposto, e neste, a modificação proposta por MIELNICZUK et alii (1969). A maior amplitude de variação nos valores de pH SMP, aqui encontrada, possivelmente tenha-se originado do uso de menor volume do tampão, porém mais concentrado, aumentando

assim a sensibilidade do método.

As quantidades de carbonato de cálcio indicadas pelo método da saturação de bases, com as modificações introduzidas neste trabalho, mostraram-se também bem correlacionadas com as doses indicadas pela incubação, sendo os coeficientes de correlação mais elevados nos dois últimos níveis de pH a serem atingidos. Os resultados, nestes casos, são comparáveis aos obtidos com o método SMP, sendo superado por este quando se deseja elevar o pH H_2O a 5,5 (tabela 8) ou o pH em $CaCl_2$ a 4,9 (tabela 9). Estes resultados confirmam a viabilidade de emprego deste método nas recomendações rotineiras de calcário, tendo em vista que mesmo para elevação do pH H_2O a 5,5, o método superou em eficiência o método do alumínio trocável, tendo em vista o baixo coeficiente de correlação verificado pelo mesmo. Sua principal vantagem em relação aos demais métodos é o de ser mais flexível nas doses de calcário recomendadas, podendo a saturação de bases a ser atingida variar em função da cultura a ser implantada, dependendo da sua maior ou menor exigência em bases trocáveis, e portanto em valores de pH. Deve-se ressaltar entretanto, sua tendência em subestimar as doses a serem aplicadas, principalmente quando se deseja atingir baixos valores de pH, em alguns solos.

O método do alumínio trocável, quando comparado com os demais mostrou-se menos efetivo para elevação do pH em H_2O ao valor 5,5 (tabela 8). Provavelmente o baixo coeficiente de correlação obtido entre as doses recomendadas pelo mesmo e as doses indicadas pelo método da incubação tenha ocorrido em função da extrema discrepância de valores em algumas amostras (amostras 7, 9, 12, 19 e 21), tendo em vista que nas demais as quantidades recomendadas são muito similares. -

Como a finalidade última deste método não é o aumento do pH até valores estipulados, mas sim a neutralização dos níveis tóxicos de alumínio trocável nos solos, tal método geralmente perde em eficiência quando comparado com outros que comumente estimam, conjuntamente, outras formas de acidez.

Comparando-se os resultados mostrados nas tabelas 8 e 9, observa-se que ocorre uma sensível aproximação nos valores de CaCO_3 indicados pelos vários métodos em relação aos indicados pela incubação, quando as quantidades tomadas por este método são obtidas das curvas de neutralização dos solos com leituras de pH em CaCl_2 . Isto é comprovado também pelos mais altos coeficientes de correlação encontrados, neste caso, para todos os métodos testados (tabelas 10 e 11). Constatações semelhantes foram expostas e comentadas no decorrer do trabalho, com outras correlações efetuadas. As hipóteses para que tais fatos tenham ocorrido são várias, porém a mais provável é a de que durante o processo de incubação dos solos ocorra produção de sais pela mineralização da matéria orgânica, afetando as leituras do pH em H_2O . Tais leituras não seriam, ou seriam menos afetadas pela leitura do pH em solução salina. Como as necessidades de carbonato de cálcio obtidas pela incubação dos solos são obtidas das suas curvas de neutralização, as quantidades de carbonato de cálcio requeridas para elevação do pH a valores determinados tendem a estar mais sujeitas a variações quando as leituras de pH são feitas em água, o que possivelmente não ocorra em suspensões de solo onde a concentração salina é uniformizada.

Dados semelhantes foram obtidos por PIONKE et alii (1968) com 126 amostras de solos de Wisconsin (EUA). Os autores compararam as doses recomendadas por vários métodos -

com as doses indicadas pela incubação dos solos para elevação do pH em H_2O a 6,5 e pH em KCl a 6,0, obtendo mais altos coeficientes de correlação no último caso para todos os métodos testados, exceto para o da saturação em bases.

Sugere-se a realização de estudos mais detalhados a respeito, utilizando-se amostras com maior variação nas propriedades físicas e químicas e restritas ao horizonte superficial, pois isto permitiria a obtenção de dados mais realistas sobre a recomendação de calcário pelos diversos métodos, caso se repitam e se confirmem os resultados obtidos no presente trabalho.

5. CONCLUSÕES

Com base nas condições em que o trabalho experimental foi conduzido e nos resultados obtidos, pode-se chegar as seguintes conclusões:

5.1. A capacidade de troca de cátions dos solos estudados mostrou-se relacionada com o teor de argila e teor de matéria orgânica.

5.2. As propriedades dos solos, que mais influenciaram na sua necessidade de calcário foram, por ordem de importância, a acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$), CTC a pH 7,0, - teor de argila e teor de matéria orgânica.

5.3. O pH em H_2O ou em solução de $CaCl_2$ 0,01M aumenta linearmente com o aumento da saturação em bases dos solos, havendo estreita correlação entre estas variáveis.

5.4. O pH da suspensão solo:água: solução SMP está significativamente relacionado com os teores de ($H^+ + Al^{3+}$) extraídos por solução de acetato de cálcio 1N, tamponada a pH 7,0. Em função disso, é possível avaliar-se a CTC dos solos, com precisão semelhante à obtida com o procedimento normal, bastando acrescentar à soma de bases, os teores

de (H^+ + Al^{3+}) obtidos por leitura dos valores do pH SMP, em equação de regressão ou tabela previamente aferida. Tal procedimento é mais rápido e mais adaptável as condições de rotina.

5.5. O método do acetato de cálcio, previamente calibrado com o método da incubação para elevação do pH em H_2O a 6,5 e pH em $CaCl_2$ a 5,9, mostrou-se o método de recomendação de calcário mais eficiente para elevação do pH aos valores citados, dentre os quatro métodos testados.

5.6. O método SMP, modificado segundo MIELNICZUK et alii (1969), e o método da saturação em bases, mostraram-se também efetivos na indicação de corretivos para elevar o pH em H_2O e em $CaCl_2$ a distintos valores, embora menos que o anterior.

5.7. O método do alumínio trocável é menos eficiente que os anteriores, na recomendação de calcário para elevação do pH em H_2O a 5,5 e pH em $CaCl_2$ a 4,9.

5.8. As quantidades de carbonato de cálcio indicadas pelo método da incubação são mais precisas quando obtidas da evolução do pH das amostras em solução salina de $CaCl_2$ 0,01M, em virtude da eliminação de variações pela produção de sais durante a incubação. As doses de carbonato de cálcio indicadas pelos métodos correlacionam-se assim melhor do que quando comparadas com as indicadas pelo método da incubação para elevação do pH em H_2O .

6. LITERATURA CITADA

- ADAMS, F. e C.E. EVANS. 1962. A rapid method for measuring lime requirement. Soil Sc. Soc. Amer. Proc. Madison, 26: 355-357.
- BHUMBLA, D.R. e E.O. Mc LEAN. 1965. Aluminum in soils: VI Changes in pH dependent acidity, cation exchange capacity - and extractable aluminum whith additions of lime to acid surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 29:370-374.
- BLACK, C.A. 1975. Relaciones suelo-planta. Ed. Hemisferio Sur. Buenos Aires, Tomo I. 444p.
- BROWN, I.C. 1943. A rapid method of determining exchangeable hidrogen and total exchangeable bases of soils. Soil Sci., Baltimore, 56:353-357
- CAMARGO, O.A. e B. VAN RAIJ. 1975. Relações entre o alumínio trocável, bases trocáveis e pH em solos. In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Campinas, p.95-101

- CATANI, R.A. e J.R. GALLO, 1955. Avaliação da exigência de calcário dos solos do Estado de São Paulo mediante a correlação entre o pH e saturação de bases. Rev. da Agricultura, - Piracicaba, 30: 49-60.
- CATANI, R.A. e O. ALONSO, 1969. Avaliação da exigência de calcário do solo. Anais da Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 26:141-156.
- CATANI, R.A. e A.O. JACINTHO, 1974. Avaliação da Fertilidade do Solo. Métodos de Análise. Ed. Ave Maria, São Paulo, 61p.
- CATE, R.B. 1965. Sugestões para adubação com base na análise de solo. North Carolina State University. Int. Soil Testing Project, Raleigh, 16p.
- COLEMAN, N.T., E.J. KAMPRATH e S.B. WEED. 1958. Liming. Advance Agron., 10:475-522
- COLEMAN, N.T., S.B. WEED e R.J. Mc CRACKEN. 1959. Cation exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 23:146-149.
- COLEMAN, N.T. e D. CRAIG. 1961. The spontaneous alteration of hydrogen clay. Soil Sci., Baltimore, 91:14-18.
- COLEMAN, N.T. e G.W. THOMAS. 1967. The basic chemistry of soil acidity. In: PEARSON, R.W. e F. ADAMS.(ed.) Soil Acidity and Liming. Amer. Soc. Agronomy, Madison, Agronomy. 12:1-41.
- CURTIN, D. e G.W. SMILLIE. 1983. Soil solution as affected by liming and incubation. Soil Sci. Soc. Amer. J., Madison, 47: 701-707.
- DAVIS, L.E., R.TURNER e L.D. WHITIG. 1962. Some studies of the autotransformation of H-bentonite to Al-bentonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 26:441-443.

- DEFELIPO, B.V., J.M. BRAGA e C. SPIES. 1972. Comparação entre métodos de determinação da necessidade de calcário de solos de Minas Gerais. Experientiae, Viçosa, UFV, 13(4):111-136.
- DEVILIER, J.M. e M.L. JACKSON. 1967. Cation exchange capacity variation with pH in soil and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 31:473-476.
- DEWAN, H.C. e C.I. RICH. 1970. Titration of acid soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 34:38-44.
- FASSBENDER, H.W. 1975. Química de Suelos. Con énfasis em suelos de America Latina. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA. Turrialba, Costa Rica, Ed. de La Cruz. 398p. (Ser. Libros y Materiales Educativos).
- FREITAS, L.M.M., P.F. PRATT e L. VETTORI. 1968. Testes rápidos para estimar a necessidade de calcário em alguns solos do Estado de São Paulo. Pesq. Agropec. Bras., Ser. Agron., - Rio de Janeiro, 3:159-164.
- HARWARD, M.E. e N.T. COLEMAN. 1954. Some properties of H and Al clays and exchange resins. Soil Sci., Baltimore, 79:181-188.
- HELLING, C.S., S. CHESTERS e R.B. COREY. 1964. Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of saturation solution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 28:517-520.
- JACKSON, M.L. 1963. Aluminum bonding in soils: A unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 27:1-9.
- JENNY, H. 1961. Reflections on the soil acidity merry-go-round. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 25:428-431.

- KAMINSKI, J. 1974. Fatores da acidez e necessidade de calcário em solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, UFRGS. 96p. (Tese mestrado em Agronomia - Solos).
- KAMPRATH, E.J. 1967. Soil acidity and response to liming. International Soil Testing. North Carolina State University, Raleigh, N.C. (Technical Bulletin nº 4).
- KAMPRATH, E.J. 1970. Exchange aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 34:252-254.
- KEENEY, D.R. e R.B. COREY. 1963. Factors affecting the lime requirement of Wisconsin soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 27:277-280.
- KINJO, T. Conceitos de acidez dos solos. In: RAIJ, B. VAN, O.C. BATAGLIA e N.M. SILVA (Coord.). Acidez e calagem no Brasil. XV Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo. Campinas, Soc. Bras. Ciência do Solo, p. 24-31.
- LIN, C e N.T. COLEMAN. 1960. The measurement of exchangeable aluminum in soils and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 24:444-447.
- LOW, P.F. 1955. The role of aluminum in the triturations of bentonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 19:135-139.
- MALAVOLTA, E. e T. COURY. 1954. Determinação da matéria orgânica. Apostilas de Práticas de Química Agrícola, Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz", Piracicaba (mimeog.).
- Mc LEAN, E.O., M.R. HEDDLESON e G.J. POST. 1959. Aluminum in soils: III. A comparison of extraction methods for soils and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 23:289-293.

- Mc LEAN, E.O. 1965. Aluminum. In: BLACK, C.A. et alii (ed). Methods of soil analysis, Part 2. Madison, ASA, p. 978-997 (Agronomy series, 9).
- Mc LEAN, E.O., D.C. REICOSKY e C. LAKSHANAN. 1965. Aluminum in soils: VII. Interrelationships of organic matter, liming and extractable aluminum with "permanent charge" (KCl) and pH dependent cation-exchange capacity of surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 29:374-378.
- Mc LEAN, E.O., S.W. DUMFORD e F. CORONEL. 1966. A comparison of several methods of determining lime requirements of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 30:26-30.
- Mc LEAN, E.O. e E.J. OWEN. 1970. Effects of the pH on the contributions of organic matter and clays to soils cation-exchange capacity. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 33:855-858.
- McLEAN, E.O. 1976. Chemistry of soil aluminum. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 7(7):619-636.
- MIELNICZUK, J., A. LUDWICK e H. BOHNEN. 1969. Recomendações de adubo e calcário para solos e culturas do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Faculdade de Agronomia, UFRGS. 38p. (Boletim Técnico, 2).
- PEECH, M. e R. BRADFIELD. 1948. Chemical methods for estimating lime needs of soils. Soil Sci., Baltimore, 65:35-55.
- PEECH, M., R.L. COWAN e J.H. BAKER. 1962. A critical study of the BaCl_2 -triethanolamine and the ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 26:37-40.
- PEECH, M. 1965a. Lime requirement. In: BLACK, C.A. et alii (ed). Methods of Soils Analysis, Part 2. Madison, ASA, p. 927-932 (Agronomy series, 9).

- PEECH, M. 1965b. Hydrogen-ion activity. In: BLACK, C.A. et alii (ed). Methods of soil Analysis, Part 2. Madison, ASA, p. 914-925. (Agronomy series, 9).
- PIONKE, H.B. e R.B. COREY. 1967. Relation between acidic aluminum and soil pH, clay and organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 31:749-752.
- PIONKE, H.B., R.B. COREY e E.E. SCHULTE. 1968. Contributions of soil factors to lime requirement and lime requirement tests. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 32:113-117.
- PRATT, P.F. 1961. Effect of pH on the cation exchange capacity of surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 25: 96-98.
- PRATT, P.F. e F.L. BAIR. 1961. A comparison of tree reagents for the extration of aluminum from soils. Soil Sci., - Baltimore, 91:357-359.
- QUAGGIO, J.A. 1983a. Critérios para calagem em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ/USP, 76p. (Tese de Mestrado).
- QUAGGIO, J.A. 1983b. Métodos de laboratório para a determinação da necessidade de calagem em solos. In: RAIJ, B. VAN, O. C. BATAGLIA e N.M. SILVA (Coord). Acidez e calagem no Brasil. XV Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo. Campinas, Soc. Bras. Ciência do Solo, p. 33-48.
- RAIJ, B. VAN, M.T.D. SACCHETTO e T.IGUE. 1968. Correlação entre o pH e o grau de saturação em bases nos solos com horizonte B textural e horizonte B latossólico. Bragantia, Campinas, 27:193-200.
- RAIJ, B. VAN. 1969. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Bragantia. Campinas, 28: 85-112.

- RAIJ, B. VAN, H. CANTARELLA e M.A.T. ZULLO. 1979. O método -
tampão SMP para a determinação da necessidade de calagem de
solos do Estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, 38:57-69.
- RANZANI, G., O. FREIRE e T. KINJO. 1966. Carta de Solos do Mu-
nicípio de Piracicaba. 85p. (mimeografado).
- ROSS, G.J., K.LAWTON e B.G. ELLIS. 1964. Lime requirement -
related to physical and chemical properties of nine Michigan
soils. Soil Sci., Soc. Amer. Proc., Madison, 24:457-460.
- SCHOEMAKER, H.E., E.O. McLEAN e P.F. PRATT. 1961. Buffer -
methods for determining lime requirement of soils with -
appreciable amounts of extractable aluminum. Soil Sci. Soc.
Amer. Proc., Madison, 25:274-277.
- SOUZA, D.M.G., L.N. MIRANDA, E.LOBATO e H.J. KLIEMAN. 1980. A
valiação de métodos para determinar as necessidades de cal-
cário em solos de cerrado de Goiás e do Distrito Federal. -
R. bras. C. Solo. Campinas, 4:144-148.
- THOMAS, G.W. 1960. Forms of aluminum in cation exchangers. In:
International Congress of Soil Science; 7^a. Madison, 11, 47:
364-369.
- TOBON, J.H. e A. LEON. 1971. Comparacion de vários métodos pa-
ra determinar requirements de cal en algunos suelos colom-
bianos. Suelos Equatoriales, "acidez y enclamiento en el
tropico". Primer Colóquio de suelos, Medellin, Colombia, So-
ciedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, 3:66-87.
- VETTORI, L. 1948. Determinação da necessidade de cal dos solos.
Instituto de Química Agrícola. Rio de Janeiro, 19p. (Boletim,
7).
- VETTORI, L. 1969. Métodos de análise de solo. Ministério da A-
gricultura. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Rio
de Janeiro, 24p. (Boletim Técnico, 7).

- WOODRUFF, C.M. 1948. Testing soils for lime requirement by means of a buffered solution and the glass eletrode. Soil Sci., Baltimore, 66:53-63.
- YUAN, T.L. 1959. Determination of exchangeable hydrogen in soils by a trititation method. Soil Sci., Baltimore, 88:164-167.
- YUAN, T.L. 1963. Some relationships among hydrogen, aluminum, and pH in solution and soil systems. Soil Sci., Baltimore, - 95:155-163.
- YUAN, T.L. 1974. A double buffer method for the determination of lime requirement of acid soils. Soil Sci. Soc. Amer. - Proc., Madison, 38:437-440.

7. APÊNDICE

Figura 1 - Relação entre o pH da suspensão solo:
 água - solução SMP e a necessidade de
 calcário obtida por incubação para e-
 levar o pH em H₂O ao valor 5,5.

Figura 2 - Relação entre o pH da suspensão solo:água: solução SMP e necessidade de calcário obtida por incubação para elevar o pH em H₂O ao valor 6,0.

Figura 3 - Relação entre o pH da suspensão solo:á-gua: solução SMP e a necessidade de cal cário obtida por incubação para elevar o pH em H₂O ao valor 6,5.

Figura 4 - Relação entre o pH da suspensão solo: água:solução SMP e a necessidade de calcário obtida por incubação para elevar o pH em CaCl₂ ao valor 4,9.

Figura 5 - Relação entre o pH da suspensão solo:água:solução SMP e a necessidade de calcário obtida por incubação para elevar o pH em CaCl_2 ao valor 5,4.

Figura 6 - Relação entre o pH da suspensão solo:água: solução SMP e a necessidade de calcário obtida por incubação para elevar o pH em CaCl_2 ao valor 5,9.