

VARIÁVEIS DE ACIDEZ EM FUNÇÃO DA MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DO SOLO⁽¹⁾

Valentim da Silva⁽²⁾, Antonio Carlos Vargas Motta⁽³⁾, Vander de Freitas Melo⁽³⁾ & Valmiqui Costa Lima⁽³⁾

RESUMO

A acidez do solo e variáveis associadas são muito importantes nos manejos dos solos, especialmente nas regiões tropicais e subtropicais. Com o objetivo de estudar algumas variáveis da acidez do solo e verificar a influência da mineralogia da fração argila sobre a relação entre pH em CaCl_2 e grau de saturação por bases (V), amostraram-se os horizontes B e C de diferentes classes de solo no Estado do Paraná: Latossolo Bruno ácrico húmico (LBw-1), Latossolo Bruno distrófico húmico (LBw-2), Latossolo Vermelho distroférico húmico (LVdf), Cambissolo Háplico aluminico típico (CXa) e Cambissolo Húmico distroférico típico (CHd). A fração argila foi estudada por difratometria de raios X, análise termodiferencial, análise termogravimétrica e análises químicas. As amostras de solo foram incubadas por 60 dias, após terem recebido doses crescentes de óxido de cálcio, para atingir valores preestabelecidos do grau de saturação por bases (natural, 25, 45, 60, 70, 125 e 150 %). Em seguida, determinaram-se os teores de cátions trocáveis e os valores de pH em H_2O e solução de CaCl_2 1 mol L^{-1} . Os solos apresentaram o seguinte comportamento quanto à mineralogia da fração argila: mais esmectítico/vermiculítico - CXa; mais oxidico, principalmente óxidos de Fe - LVdf e óxidos de Al - LBw1; mais caulinitico, com menores teores de óxidos de Fe e Al - CHd e LBw2. Essa diversidade mineralógica foi determinante na relação pH em CaCl_2 e grau de saturação por bases (V) dos solos. As curvas que mostraram essa relação foram não lineares, o que significa poder tamponante diferenciado ao longo da faixa de pH em CaCl_2 estudada; formato convexo dos solos mais oxidicos e côncavo dos solos cauliniticos e com argila 2:1. O formato convexo das curvas foi consequência da formação de cargas negativas e dissociação de H^+ preferencialmente a valores elevados de pH em CaCl_2 (acima de 5), devido à menor acidez (PCZ mais alto) dos radicais Fe-OH e Al-OH. O formato côncavo foi atribuído a cargas permanentes e a maior dissociação de H^+ a valores menores de pH em CaCl_2 (abaixo de pH 5), uma vez que o radical Si-OH é considerado um ácido forte (PCZ baixo). Para um mesmo pH em CaCl_2

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor. Recebido para publicação em abril de 2007 e aprovado em novembro de 2007.

⁽²⁾ Doutorando em Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR. Centro Politécnico – Jardim das Américas, CEP 81531-990 Curitiba (PR). E-mail: valentim@ufpr.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, UFPR. E-mails: mottaacv@ufpr.br; vanderfm@ufpr.br; valmiqui@ufpr.br

verificou-se a seguinte seqüência nos valores de V em função da mineralogia da fração argila: solos com predomínio de óxidos de Fe e Al < solos com predomínio de caulinita < solos cauliniticos com minerais 2:1.

Termos de indexação: saturação por bases, pH, radicais de superfície.

SUMMARY: SOIL ACIDITY PARAMETERS AS RELATED TO CLAY MINERALOGY

The soil acidity and associated variables are very important on soil management, especially at tropical and subtropical regions. In order to study some soil acidity variables and verify the influence of clay mineralogy on the relationship between pH and base saturation degree (V%), soil samples were collected from B and C horizons of different soil classes in Paraná State: Acric Red-Yellow Latossol (LBw-1), Dystric Red-Yellow Latossol (LBw-2), Dusky Red Latosol (LVdf), Aluminic Cambisol (CXa) and Dystric Cambisol (CHd). The clay fraction was studied by X-ray diffraction, thermal differential, thermal gravimetric and chemical analysis. Soil samples were incubated for 60 days, after treatment with increasing calcium oxide rates, in order to reach determined degrees of base saturation (native, 25, 45, 60, 70, 125, and 150 %). Then, the exchangeable base contents and pH in H₂O and CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹ were determined. Results indicated the following clay mineralogy composition in the soils: smectite/vermiculite – CXa; Fe oxide – LVdf, Al oxide – LBw1; Kaolinite with low contents of Fe and Al oxide – CHd and LBw2. This diversity in clay mineralogy was important for the CaCl₂ pH with base saturation (V%) relationship. The curves show that this relationship is non-linear, meaning that buffer capacity varies in the evaluated pH range. A convex curve represents a more oxidic soil, while a concave curve represents a kaolinitic soil with 2:1 clay. The convex curve shape was result of the negative charge formation and preferential H⁺ dissociation at high pH (above pH 5), since Fe-OH and Al-OH act as weak acid (high PZC). The concave shape was attributed to the presence of permanent charges and high dissociation capacity of H⁺ at low pH (below pH 5), since the Si-OH acts as strong acid (low PZC). For the same pH in CaCl₂ the following sequence of V % values were observed as a function of clay mineralogy: soil with predominance of Fe and Al oxide < soil with predominance of Kaolinite < soil with predominance of Kaolinite with 2:1 clay.

Index terms: base saturation, pH, surface functional groups.

INTRODUÇÃO

Solos de elevada acidez representam uma porção significativa em nível mundial, principalmente em regiões tropicais. Esses solos podem limitar o crescimento das plantas pela toxidez causada pelo Al trocável. Nesse caso, é necessária a aplicação de corretivos para melhorar a nutrição das plantas e o crescimento radicular, e promover mudanças químicas e biológicas do solo. Dentre os métodos utilizados para estabelecer a necessidade de calagem, destacam-se aqueles que consideram a acidez potencial, a acidez trocável ou o grau de saturação por bases (Catani & Gallo, 1955; Quaggio, 1986).

Um dos métodos mais utilizados no Brasil para a determinação da necessidade de calagem é o método da saturação por base, que prevê a elevação do pH, ou do grau de saturação por bases (V) a um nível compatível com as espécies que compõem o sistema de produção.

A relação entre pH e V tem sido estudada de maneira isolada para um ou mais minerais ou compostos orgânicos (Mehlich, 1942), e ainda para diferentes horizontes e grupos de solos (Mehlich, 1941; Catani & Gallo, 1955; Chao & Harward, 1962; Shoemaker et al., 1961; Castro et al., 1972; Raij et al., 1983). Nesses trabalhos, as curvas que representam o comportamento dos solos mostraram-se variáveis quanto ao valor e à forma. Ao comparar argilas do tipo 2:1 (esmectita, ilita), 1:1 (caulinita), ácido húmico e turfa, os minerais 2:1 e ácidos húmicos apresentaram valores muito superiores de V para um mesmo pH em água, em relação à caulinita e à turfa, sendo as diferenças mais acentuadas entre pH 4,5 e 6,0 em água (Mehlich, 1942). A relação não linear obtida sugere que há maior quantidade de radicais tamponantes entre os valores de pH indicados. Esse autor demonstrou também que, quando o solo é constituído por uma mistura de minerais, a relação entre pH em água e V é influenciada pelo mineral que apresenta maior CTC ou superfície específica com predomínio

dos argilominerais 2:1 sobre 1:1 e da matéria orgânica sobre os demais componentes dos solos.

Pratt & Alvahydo (1966) também constataram relação não linear entre pH em água e V, com maior dificuldade no estabelecimento da relação nos horizontes subsuperficiais, com variações em mais de duas unidades entre diferentes amostras no valor do pH para um mesmo V.

Diferentemente do constatado por Mehlich (1942) e Pratt & Alvahydo (1966), estudos utilizando amostras de horizontes superficiais indicaram comportamento linear entre pH (água e CaCl_2) e V para solos do Estado de São Paulo (Catani & Gallo, 1955; Quaggio, 1986), devido talvez à homogeneidade mineralógica da fração argila e dos compostos húmicos dos solos estudados.

As diferenças entre pH e V estão relacionadas com o comportamento ácido forte/ácido fraco dos diferentes componentes do solo. As argilas 2:1 têm demonstrado um comportamento de ácido forte (Mehlich, 1942; Chao & Harward, 1962), o que pode ser atribuído às suas cargas negativas permanentes. Estas cargas se manifestam em qualquer pH, pois se formam a partir da substituição de um cátion por outro de menor valência (Si^{+4} por Al^{3+} , Al^{3+} por Mg^{2+}) na estrutura do mineral, resultando em um déficit de carga positiva. Adicionalmente, as argilas do tipo 2:1 apresentam maior quantidade de radicais ácidos fortes (Si-OH) nas bordas das folhas tetraédricas, o que facilita a dissociação do H^+ da hidroxila e a formação de cargas negativas variáveis (Si-O⁻) em menores valores de pH. Por essas razões, as argilas do tipo 2:1 normalmente apresentam maior valor de V para determinado valor de pH em relação aos demais minerais da fração argila.

Os óxidos de Fe (hematita e goethita) e os óxidos de Al (gibbsita), cujos radicais superficiais formam cargas variáveis (Fe-OH e Al-OH), apresentam comportamento de ácidos fracos, o que deve dificultar a dissociação do H^+ e o aumento dos valores de V, uma vez que a saturação por bases é tomada em relação à CTC em pH 7,0. Apesar dessas premissas teóricas, há poucos trabalhos com solos brasileiros que estabeleceram relações entre pH e V em função dos minerais da fração argila.

Embora os termos utilizados em relação a radicais ácidos fortes e fracos sejam generalizados, sendo os radicais Si-OH com ponto de carga zero (PCZ) em $\text{pH} < 2,5$, Al-OH com PCZ em $\text{pH} > 6$ e Fe-OH com PCZ em $\text{pH} > 7$ (Fontes et al., 2001), determinados minerais podem apresentar mais de um radical em sua estrutura, como é o caso da caulinita, que é formada por radicais ácidos fracos Al-OH e radicais ácidos fortes Si-OH, e o PCZ deste mineral ($\text{pH} 3,5-4,0$) é uma média do comportamento do conjunto desses radicais.

Outro ponto de vista é que, para um mesmo radical, esperam-se situações diferenciadas devido ao

número de cátions ligantes. A hidroxila exposta pode estar ligada a um, dois, ou a até três metais na estrutura do mineral (Fontes et al., 2001), deslocando a nuvem eletrônica da ligação Al-OH e Fe-OH com maior intensidade em direção ao Al e ao Fe, à medida que aumenta o número de metais ligados à hidroxila, resultando num enfraquecimento da ligação O-H e aumentando a acidez do radical. Esta situação forma radicais com os mesmos componentes e de intensidades diferentes, além do radical ácido forte e radical ácido fraco.

Este trabalho teve como objetivos estudar algumas variáveis da acidez do solo e verificar a influência da mineralogia da fração argila sobre a relação entre pH em CaCl_2 e grau de V em amostras de horizontes subsuperficiais de diferentes classes de solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho envolveu a descrição mineralógica de cinco solos do Estado do Paraná, assim como o estabelecimento de um ensaio de correção da acidez e correlação dos atributos químicos dos solos.

Para obter uma ampla variação mineralógica, foram selecionados cinco solos com estágio de desenvolvimento e material de origem distinta. Para minimizar a influência da matéria orgânica e de alterações provocadas por atividades antrópicas, foram coletados apenas os horizontes B e C de solos em condições naturais (vegetação nativa).

As áreas estudadas situam-se no Estado do Paraná e pertencem aos municípios de Guarapuava, Cascavel e São José dos Pinhais. Os solos de Guarapuava foram classificados como Latossolo Bruno ácido húmico (LBw-1) e Latossolo Bruno distrófico húmico (LBw-2) (Embrapa, 1999), originados de rochas andesíticas do derrame de Trapp (Schneider, 1970). A vegetação nativa da área caracteriza-se por Floresta Subtropical Perenifólia, com predominância de mata araucária (*Araucária angustifolia*), tendo a presença de guabiroba (*Campomanesia eugenioides*), imbúbia (*Ocotea porosa*), guaçatunga (*Casearia sylvestris*) e tarumã (*Mitex montevidensis*) (Embrapa, 1984). As amostras foram coletadas no horizonte B (cerca de 2 m de profundidade), de uma pedosequência, onde o LBw-1 ocupa o terço superior, e o LBw-2 o terço inferior da encosta. A região apresenta altitude média de 1.068 m e clima Cfb, segundo a classificação de Köppen.

No município de Cascavel, amostrou-se o horizonte B (150 a 210 cm) de um Latossolo Vermelho distroférico húmico (LVdf), cujo material de origem é um basalto vacuolar (Schneider, 1970). A vegetação nativa da área é composta por Floresta Transicional Subtropical/Tropical com peroba (*Aspidosperma* sp.), palmito (*Euterpe edulis*), pinheiro (*Araucária angustifolia*), erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e xaxim

(*Dicksonia selowiana*) (Embrapa, 1984). O perfil amostrado estava localizado em relevo suavemente ondulado, com declividade de 5 %. Além de apresentar temperaturas médias mais elevadas (clima Cfa), a altitude do LVdf é inferior (781 m), comparativamente aos solos amostrados em Guarapuava.

Em São José dos Pinhais, foram amostrados dois solos: Cambissolo Háptico alumínico típico (CXA) (horizonte C) e Cambissolo Húmico distrofico típico (CHd) (horizonte B). O clima da região é classificado como Cfb e a altitude média é de 908 m. O material de origem do CXa é o argilito esmectítico da Formação Guabirotuba e do CHd rochas graníticas do complexo cristalino. As amostras dos Cambissolos foram coletadas na profundidade de 80 a 180 cm, estando a área coberta com vegetação de Campo Subtropical.

As amostras de solo seco foram passadas em peneira de 2 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). A análise granulométrica foi realizada de acordo com o método da pipeta (Embrapa, 1997). A caracterização química das amostras seguiu os procedimentos adotados pelo IAPAR (1992), determinando-se: pH em água e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ (relação solo/solução 1:2,5); teores de Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺; acidez potencial (H + Al); e C orgânico.

Após a eliminação da matéria orgânica com H₂O₂ 30 % (v/v) e dispersão química (NaOH 0,2 mol L⁻¹) e mecânica (agitação em agitador orbital por 2 h) das frações do solo (Gee & Bauder, 1986), amostras da fração argila foram montadas em placa de Kock (amostras não orientadas) e a identificação dos minerais foi realizada por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de 1 ° 2θ/min e amplitude de 4 a 65 ° 2θ. O difratômetro, equipado com filtro de Ni e utilizando radiação CuKα, foi operado a 20 mA e 40 kV.

Para diferenciar os minerais secundários do tipo 2:1, foram realizados tratamentos adicionais (Whittig & Allardice, 1986). As amostras foram montadas em lâminas de vidro, utilizando-se a técnica do esfregaço (amostras orientadas), e analisadas por DRX numa amplitude de 3 a 15 ° 2θ.

Para determinar os teores e a composição química dos óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade e óxidos de Fe de alta cristalinidade, foram utilizados o método do oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 (OA) (McKeague, 1978) e o do ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), respectivamente, conforme detalhes apresentados por Melo et al. (2001). Após as extrações, os teores de Fe foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Para estimar o teor de material de baixa cristalinidade, tomou-se a massa seca da fração argila antes e após o tratamento com OA.

A quantificação da hematita (Hm) e da goethita (Gt) na fração argila foi feita por alocação do Fe₂O₃ obtido com DCB, considerando a fórmula química, relação Gt/(Gt + Hm) e nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura (Melo et al., 2001).

As amostras da fração argila, tratadas com DCB, foram analisadas num derivatório SHIMADZU DTG-60. A interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmicos e exotérmicos dos minerais (análise termodiferencial), e a quantificação da caulinita e gibbsita foi feita de acordo com a redução de massa da amostra, em decorrência da desidroxilação dos minerais por termogravimetria (Jackson, 1979).

Para atingir os valores do grau de V estipulados, 25, 45, 60, 70, 100, 125 e 150 %, foram adicionadas doses crescentes de corretivo em amostras de 500 g de TFSA, acondicionadas em sacos plásticos. Para os solos com valores de V naturalmente entre 25 e 45 %, aplicaram-se apenas as maiores doses de corretivo. A necessidade de calagem foi calculada pelo método do V (Catani & Gallo, 1955; Quaggio & Raij, 2001). O delineamento experimental adotado foi em blocos ao acaso, com quatro repetições. O PN do corretivo da acidez utilizado (CaO P.A.) foi analisado segundo procedimento descrito por Lanarv (1988). Após adição do corretivo e homogeneização, adicionou-se água deionizada até a capacidade de campo, determinada de acordo com o método sugerido por Jorgensen (1995). As amostras foram revolvidas a cada dia, permanecendo incubadas por 60 dias. Ao final, retiraram-se subamostras com auxílio de espátula para determinação de pH, bases trocáveis, acidez trocável e acidez potencial em pH 7,0.

O pH foi determinado em H₂O e solução salina de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (relação solo/solução 1:2,5) (IAPAR, 1992; CQFCRS/SC, 2004). O Al³⁺ foi extraído por KCl 1 mol L⁻¹ e determinado por titulação com NaOH. A acidez potencial (H + Al) foi realizada por acetato de cálcio e a extração de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺ foi realizada por acetato de amônio [(CH₃COO)(NH₄)] 1 mol L⁻¹, ajustado em pH 7,0 (McLean & Watson, 1985). A leitura da acidez potencial foi feita por titulação em NaOH, a de Ca²⁺ e Mg²⁺ em espectrofotômetro de absorção atômica e a de K⁺ e Na⁺ em espectrofotômetro de chama. A saturação de base foi estabelecida com base na percentagem de carga de CTC em pH 7, ocupada pelas bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺).

Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão, utilizando-se o programa de estatística Statgraphics, correlacionando o pH em água com: pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, Al³⁺ (H + Al), Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, CTC total e V. Foram desenvolvidas também equações polinomiais de segunda ordem, relacionando o pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com o grau de saturação por bases (V).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição mineralógica da fração argila

Os solos apresentaram altos teores de argila, variando de 446 a 842 g kg⁻¹ (Quadro 1), evidenciando as diferenças no material de origem e estágio de desenvolvimento dos solos. O Latossolo Vermelho (LVdf), originado de basalto de clima quente e úmido (Cascavel), apresentou o maior teor de argila.

A fração argila dos solos é constituída principalmente por caulinita (Ct), com teores variando de 377 a 683 g kg⁻¹, seguida pelos óxidos de Fe e Al (Quadro 1). A maior presença de hematita (Hm) no LVdf foi favorecida pelas condições climáticas da região (maior temperatura e período seco bem definido), elevado teor de Fe no material de origem e teores baixos de matéria orgânica no solo (horizonte B) (Schertmann & Taylor, 1989). Nesse caso, não foram identificadas reflexões de goethita (Gt) por difratometria de raios X (DRX). Os teores mais elevados de gibbsita (Gb) foram encontrados no LVdf e no LBw-1, sendo um indicativo do elevado grau de intemperismo desses solos.

No sentido oposto, observaram-se menores teores de óxidos de Fe e Al para os cambissolos (CXa e o CHd). Aliado ao baixo grau de intemperismo, os altos teores de esmectita (Es) no argilite da Formação Guabirotuba (Salamuni & Stellfeld, 2001) resultaram na maior ocorrência de VHE e minerais interestratificados vermiculita/esmectita na fração argila do horizonte C do CXa (Quadro 1), conforme observado pela intensidade das reflexões por DRX (Quadro 1). A maior diferença entre 1.000 g kg⁻¹ e a

soma dos teores dos minerais foi verificada para esse horizonte (641 g kg⁻¹ - Quadro 1), o que comprova maior ocorrência de minerais do tipo 2:1.

No LBw-1, perfil situado na posição mais alta e plana da pedosequência de Guarapuava, foram encontrados teores semelhantes de Hm e Gt e teores elevados de Gb. No LBw-2, situado na porção mais baixa da encosta, a maior umidade e o acúmulo de sílica (Ghidin et al., 2006) favoreceram a formação de Gt e Ct em detrimento de Hm e Gb.

Os solos apresentaram o seguinte comportamento quanto à mineralogia da fração argila: mais esmectítico/vermiculítico – CXa; mais oxidico, principalmente óxidos de Fe – LVdf e óxidos de Al – LBw1; mais cauliniticos, com menores teores de óxidos de Fe e Al – CHd e LBw2. Esse comportamento foi acompanhado pela atividade da fração argila (Quadro 2), em que os Cambissolos apresentam maiores valores de T (maior ocorrência de minerais 2:1), e entre os Latossolos, o LBw-2, por ser mais caulinitico, apresentou maior valor para esse atributo.

Caracterização química dos solos sob condições naturais

Os baixos teores de bases, principalmente para os Latossolos (Quadro 2), são atribuídos à pobreza dos materiais de origem e, ou, alta intensidade de intemperismo dos solos.

Para o LVdf e para o LBw-1, o pH em água foi menor do que o pH em solução salina de KCl (Δ pH positivo) (Quadro 2), indicando a possibilidade de predomínio de cargas positivas. Esse comportamento

Quadro 1. Composição mineralógica da fração argila⁽¹⁾ de horizontes subsuperficiais de cinco solos não cultivados do Estado do Paraná

Classe de solo	Horizonte	Argila	Ct	Gb	Gt	Hm	Material amorfo	Total	Análise qualitativa		
									VHE	Mica	Vermiculita/esmectita
g kg ⁻¹											
LBw-1	B	794	534	303	78	74	4	994	INQ	NI	NI
LBw-2	B	661	566	176	99	51	7	899	INQ	NI	INQ
LVdf	B	842	377	352	NI	204	3	937	INQ	NI	NI
CXa	C	667	556	69	8	4	4	641	INQ	INQ	INQ
CHd	B	446	683	76	66	NI	9	834	INQ	INQ	NI

⁽¹⁾ Ct (Caulinita) e Gb (Gibbsita) determinadas com base na perda de massa da amostra de argila por meio de análise termogravimétrica (Jackson, 1979); Hm (Hematita) e Gt (Goethita) quantificadas com base no teor de Fe₂O₃ extraído pelo Ditionito-Citrato-Bicarbonato e características obtidas por difratometria de raios X (DRX) (Melo et al., 2001); material amorfo, determinado pela redução em massa da amostra pelo tratamento com oxalato de amônio [(peso inicial da amostra – massa final da amostra)/massa inicial da amostra] x 1.000; total, soma dos teores dos minerais (análise quantitativa); análise qualitativa, minerais apenas identificados por DRX; VHE, vermiculita com hidróxi entre camadas; NI, mineral não identificado; INQ, mineral identificado (DRX) e não quantificado.

Quadro 2. Caracterização química⁽¹⁾ de amostras de solo de horizontes subsuperficiais de cinco solos não cultivados do Estado do Paraná

Classe de solo	Horizonte	pH		Δ pH	Al ³⁺	H + Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	CTC total	T	CO	V
		KCl	H ₂ O											
								cmol _e kg ⁻¹				g kg ⁻¹	%	
LBw-1	B ₂	5,5	5,3	0,2	0,0	3,4	0,73	0,06	0,21	0,03	4,4	5,5	5,7	23
LBw-2	B ₂	4,3	4,9	-0,6	0,6	5,4	1,81	0,20	0,02	0,01	7,4	11,2	3,9	27
LVdf	B ₂	6,0	5,2	0,8	0,0	2,4	1,97	0,16	0,08	0,02	4,6	5,5	7,5	48
CXa	C	3,7	5,1	-1,4	12,6	14,5	3,10	1,41	0,42	0,06	19,5	29,2	4,5	26
CHd	B _i	4,1	5,0	-0,9	2,1	4,18	2,01	0,09	0,02	0,02	6,3	14,1	8,8	34

⁽¹⁾ Δ pH = pH KCl – pH H₂O; T (atividade da fração argila) = $CTC_{total} / \text{teor de argila (g kg}^{-1}) \times 1.000$ (Embrapa, 1999); CO: carbono orgânico.

foi consequência dos altos teores de óxidos de Fe e Al, confirmando os resultados obtidos por Ghidin et al. (2006). Ainda, segundo Bennema & Vettori (1960) e Castro et al. (1972), isso ocorre devido a uma intensa troca entre o ânion provindo da solução salina, processo que é intensificado em alta concentração. Para o LBw-2, CXa e o CHd, o valor de Δ pH é negativo, logo com predominância de cargas elétricas negativas em função de elevados teores de caulinita e argila do tipo 2:1.

Ao contrário do que é normalmente preconizado, os solos com maior grau de intemperismo e predomínio de cargas positivas (LVdf e LBw-1) não apresentaram Al³⁺ (Quadro 2). Comportamento semelhante foi observado por Gualberto et al. (1987), em solos altamente intemperizados da região do Planalto Central brasileiro, Estado de Goiás. Segundo Amedee & Peech (1976), a ocorrência de alto teor de Al trocável não é uma característica intrínseca de solos com elevado grau de intemperismo. Esse fato pode ser atribuído à formação de Gb e remoção de H⁺ do sistema, mantendo níveis de pH acima de 5.

Teores de cátions no solo após aplicação de corretivo

Neste trabalho, também não houve alteração dos teores de K em função da aplicação de doses crescentes de CaO (Figura 1b), em concordância com os resultados obtidos por Lima (1993), em Podzólicos do Rio Grande do Sul. Para o Na⁺, pode ser constatado um leve aumento no CXa (Figura 1a). As esmectitas do argilito da formação Guabirotuba, apesar de serem calcíticas, também apresentam Na⁺ entre as camadas do mineral (dados não publicados). Com a condição de altas doses de Ca²⁺, verificou-se a troca desses cátions, aumentando os teores de Na⁺ extraído com solução de acetato de amônio. Ao contrário do Na, constatou-se decréscimo no teor de Mg trocável com aplicação de corretivo da acidez para o CXa (Figura 1c), sugerindo maior capacidade de adsorção ou formação de compostos de baixa solubilidade. Como

era esperado, os teores de Ca²⁺ aumentaram significativamente em função das doses de CaO aplicadas (Figura 1d).

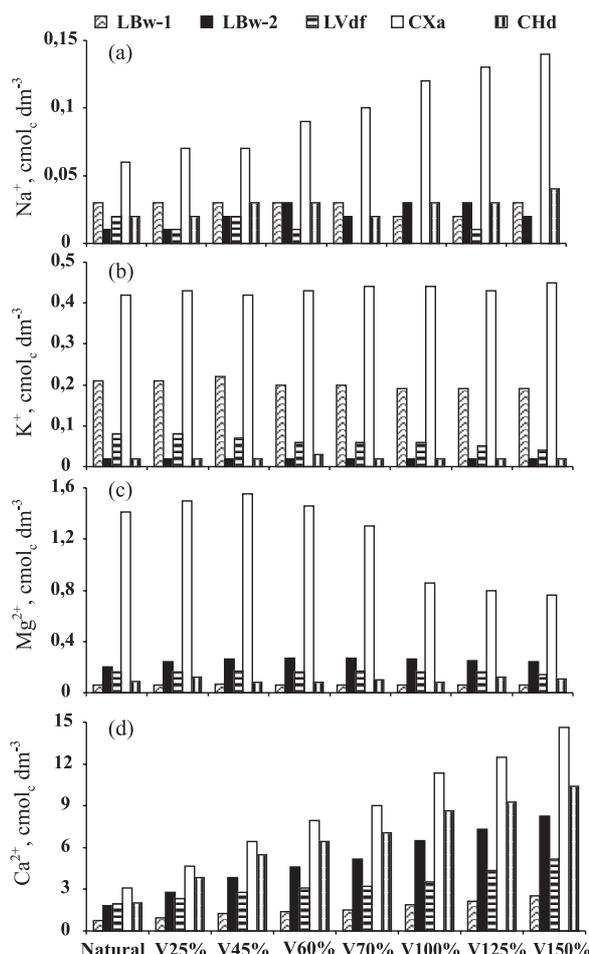


Figura 1. Teores de Na, K, Mg e Ca trocáveis em função de aplicação de doses de CaO aplicadas para V calculado de 25, 45, 60, 70, 100, 125 e 150 %.

Relação entre pH e acidez potencial (H + Al)

Houve decréscimo na acidez potencial com a elevação do pH em CaCl₂ (Figura 2), confirmando resultados obtidos em outros trabalhos (Bennema & Vettori, 1960; Figueiredo & Almeida, 1991; Lima, 1993; Oliveira et al., 1997). A redução da acidez potencial até o pH 5 é atribuído principalmente a neutralização da acidez trocável (Al³⁺) e acima desse valor à acidez não trocável.

O decréscimo não linear da acidez potencial (H + Al) em função da aplicação do corretivo (Figura 2) pode ser atribuído às variações mineralógicas dos solos (Quadro 1). O CXa, com maior quantidade de argila 2:1, teve maior variação na acidez potencial, o que pode ser atribuído à maior retenção de H + Al nesse tipo de argila. Os demais solos, mais caulinitico ou oxídicos, com baixa quantidade de argilas 2:1, comportaram-se de forma semelhante entre si (Figura 2).

Relação entre pH em CaCl₂ e grau de saturação por bases (V)

Verifica-se que a equação que melhor correlacionou os valores de pH em CaCl₂ com o V foi a polinomial de segunda ordem (Figura 3). O LVdf foi o solo que mais se aproximou do comportamento linear, indicando praticamente o mesmo poder tamponante na faixa de pH trabalhado, ou seja, ficou demonstrado que, com a elevação do valor de V, houve a elevação do pH numa proporção relativamente similar de dissociação de H⁺ (menor curvatura do gráfico). Esse comportamento pode ser atribuído à mineralogia da fração argila do LVdf: oxídico, com altos teores de Hm e Gb na fração argila (Quadro 1). Isso significa que os radicais de carga superficial Fe-OH e Al-OH estão se comportando de maneira mais regular na liberação de H⁺ ao longo da faixa de pH estudado. Outros autores (Catani & Gallo, 1955; Castro et al., 1972; Quaggio, 1986) trabalharam com amostras de horizonte A, em que a influência da matéria orgânica é preponderante, de diferentes classes de solos, principalmente, do Estado de São Paulo, e obtiveram relação linear entre pH e V.

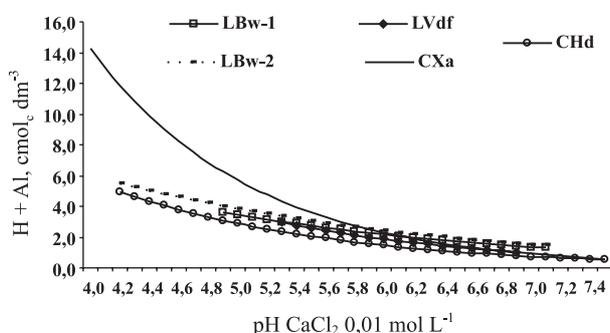


Figura 2. Relação entre os teores de acidez potencial (H + Al) e o pH em CaCl₂ em diferentes doses de CaO para o V calculado de 25, 45, 60, 70, 100, 125 e 150 %.

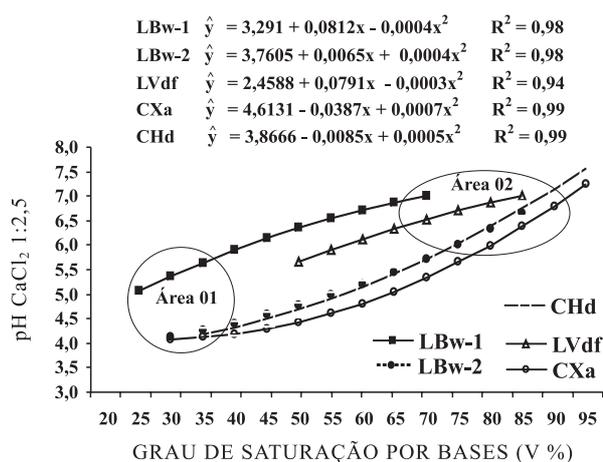


Figura 3. Relação entre pH em CaCl₂ da solução de equilíbrio e grau de saturação por bases (V) dos solos, onde foram aplicadas doses de CaO para o V calculado de 25, 45, 60, 70, 100, 125 e 150 %.

No outro extremo, a maior curvatura do gráfico (poder tamponante diferenciado ao longo da faixa de pH em CaCl₂) foi verificada para o CXa, cuja fração argila apresentou predomínio de Ct e argilas 2:1 (Quadro 1). Esses minerais apresentaram maiores possibilidades de formação de cargas negativas (permanentes ou estruturais - Es e dependentes de pH - Ct e Es) com diferentes tipos de radicais de superfície: grupo silanol - Si-OH (PCZ < 2,2 - maior acidez) e grupo aluminol - Al-OH (PCZ > 7 - menor acidez). Nesse último caso, a hidroxila pode estar ligada a um, dois e até três átomos de Al (Fontes et al., 2001), o que também pode definir diferentes níveis de acidez de radicais. Shoival et al. (1999) constataram pelo menos cinco grupos de OH na Ct com intensidades de dissociação de H⁺ diferenciadas. O LBw-2 e o CHd, também cauliniticos, apresentaram comportamento similar ao do CXa: predomínio de cargas negativas (Δ pH negativo - Quadro 2) e curvatura positiva do gráfico. Outros autores também observaram relação não linear entre pH e V (Mehlich, 1941, 1942; Bennema & Vettori, 1960; Shoemaker et al., 1961; Castro et al., 1972), principalmente para solos ricos em Ct e ES.

O maior efeito tamponante dos Cambissolos (CHd e CXa) em baixos valores de pH em CaCl₂ (menor declividade do gráfico e curvatura positiva) pode estar associado aos altos teores de Al³⁺ (Quadro 2), uma vez que cerca de 50 a 70 % da CTC efetiva desses solos está ocupada por Al³⁺.

O LBw-1 demonstrou maior poder tamponante em pH em CaCl₂ acima de 6,0 (Figura 3 - área 02), o que diminuiu a curvatura negativa do gráfico, possivelmente devido à ausência de Al³⁺ (Quadro 2), visto que, acima de pH 5,0 em CaCl₂, esse elemento normalmente encontra-se precipitado. Outro fator que pode ter contribuído para aumentar o poder

tamponante do LBw-1, em valores de pH mais elevados, é o alto teor de Gb na fração argila (Quadro 1). Por apresentar altos valores de PCZ (pH acima de 6,0, Fontes et al., 2001), a desprotonação de radicais Al-OH torna-se cada vez mais difícil nessas condições.

Verificou-se grande variação nos valores de pH em CaCl_2 dos solos na faixa de 50 a 70 % do grau de saturação por bases (Figura 3). Para um mesmo valor de V, os solos oxídicos apresentaram maiores valores de pH, seguidos pelos cauliniticos e por aqueles com argilas 2:1. Solos com minerais com carga permanente determinaram ocorrência de H, Al^{3+} e bases trocáveis, mesmo em pH baixo, diferentemente dos minerais com carga dependente e com valores altos de PCZ (grande parte dos radicais está protonada, ou seja, alta acidez potencial). Substituindo o valor de V igual a 70 %, normalmente utilizado como referência para cálculo da necessidade de calagem para algumas culturas (Raij. et al., 1997), nas equações da figura 3, chega-se aos seguintes valores de pH CaCl_2 dos solos: LBw-1 pH 7,0; LBw-2 pH 6,2; LVdf pH 6,5; CXa pH 5,3 e CHd pH 5,7. Embora localizados na mesma área e enquadrados na mesma ordem, a simples mudança da posição do perfil na pedosequência resultou em variação mineralógica da fração argila e em respostas diferenciadas à correção da acidez do solo para os Latossolos Brunos de Guarapuava.

Conforme observado (Figura 3), não foi possível atingir valores de saturação por bases de 100, 125 e 150 %, com as doses preestabelecidas, resultado que também tem sido constatado tanto em campo (Oliveira et al., 1997) como em laboratório (Munhoz, 1979; Anjos, 1991). Tal fato pode estar associado a uma provável subestimação do poder tamponante da acidez dado pelo acetato de cálcio.

CONCLUSÕES

1. Os solos apresentaram o seguinte comportamento quanto à mineralogia da fração argila: mais esmectítico/vermiculítico – CXa; mais oxídico, principalmente óxidos de Fe – LVdf e óxidos de Al – LBw1; mais cauliniticos, com menores teores de óxidos de Fe e Al – CHd e LBw2. Essa diversidade mineralógica foi determinante na relação pH em CaCl_2 e o grau de saturação por bases (V) dos solos. As curvas que mostraram essa relação foram não lineares, o que significa poder tamponante diferenciado ao longo da faixa de pH estudada; formato convexo para os solos mais oxídicos e côncavo para solos cauliniticos e com presença de argilas 2:1.

2. Para um mesmo pH, verificou-se a seguinte seqüência nos valores de V em função da mineralogia da fração argila: solos com predomínio de óxidos de Fe e Al < solos com predomínio de caulinita < solos cauliniticos com minerais 2:1. Principalmente para os Latossolos ácidos (ΔpH positivo) e com horizonte

superficial com baixo teor de matéria orgânica é recomendável cautela na recomendação de calagem pelo método da saturação por bases, de forma a evitar elevação exagerada do pH.

LITERATURA CITADA

- AMEDEE, G. & PEECH, M. The significance of KCl-extractable Al^{3+} as an index to lime requirement of soils of the humid tropics. *Soil Sci.*, 121:227-233, 1976.
- BENNEMA, J. & VETTORI, L. The influence of the carbon/clay and silica/sesquioxides ratios on the pH of Latosols. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 7., Madison, 1960. Transaction. Madison, Soil Science Society of American, 1960. v.34. p. 244-250.
- CASTRO, A.F.; BARRETO, W.O. & ANASTÁCIO, M.L.A. Correlação entre pH e grau de saturação por bases de alguns solos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 7:9-17, 1972.
- CATANI, R.A. & GALLO, J.R. Avaliação da exigência em calcário dos solos do Estado de São Paulo, mediante correlação entre o pH e a porcentagem da saturação de bases. *R. Agric.*, 30:49-60, 1955.
- CHAO, T.T. & HARWARD, M.E. Nature of acid clays and relationships to ion activities and ion ratios in equilibrium solutions. *Soil Sci.*, 93:246-253, 1962.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFCRS/SC. Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10.ed. Porto Alegre, 2004. 400p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPS, 1999. 412p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná. Londrina, IAPAR, 1984. Tomo I. p.221-312.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FIGUEIREDO, O.A.R. & ALMEIDA, J.A. Quantificação das formas trocáveis e não trocáveis de alumínio em solos ácidos do Estado de Santa Catarina. *R. Bras. Ci. Solo*, 15:151-156, 1991.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Sci. Agric.*, 58:627-646, 2001.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.

- GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & LIMA, J.M.J.C. Topossequência de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I – Mineralogia da fração argila. R. Bras. Ci. Solo. 30:293-306, 2006.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, M. & CURI, N. Química e mineralogia de Latossolos, com altos teores de ferro, da Amazônia e do Planalto Central. R. Bras. Ci. Solo, 11:245-252, 1987.
- INSTITUTO AGRONÓMICO DO PARANÁ - IAPAR. Manual de química de solo e controle de qualidade. Londrina, 1992. (Circular, 76)
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis – Advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- JORGENSEN, R.G. Micorrbial biomas. In: ALEF, K. & NANNIPIERI, P. Metodos in applied soil microbiology and biochemistry. London, Academic Press, 1995. p.375-384.
- LANARV, A. Análise de corretivos, fertilizantes e inoculante: Métodos oficiais. Brasília, Ministério da Agricultura e Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1988. 104p.
- LIMA, M.R. Dinâmica de nutrientes em função da calagem de solos arenosos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1993. 110p. (Tese de Mestrado)
- McKEAGUE, J.A. Manual on soil sampling and methods of analysis. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.
- McLEAN, E.O. & WATSON, M.E. Soil measurements of plant-available potassium. In: MUNSON, R.D., ed. Potassium in agriculture. Madison, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 1985. p.277-309.
- MEHLICH, A. Base unsaturation and pH in relation to soil type. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 6:150-156, 1941.
- MEHLICH, A. The significance of percentage base saturation and pH in relation to soil differences. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 7:167-173, 1942.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. R. Bras. Ci. Solo, 25:19-32, 2001.
- MUNHOZ, F.G. Curvas de neutralização em alguns solos do Estado do Paraná. R. Setor. Ci. Agr., 1:3-8, 1979.
- OLIVEIRA, E.L.; PARRA, M.S. & COSTA, A. Resposta da cultura do milho, em um Latossolo Vermelho-Escuro álico, à calagem. R. Bras. Ci. Solo, 21:65-70, 1997.
- PRATT, P.F. & ALVAHYDO, R. Características da permuta de cátions de alguns solos do Estado de São Paulo. Pesq. Agropec. Bras., 1:401-406, 1966.
- QUAGGIO, J.A. Simpósio avançado de química e fertilidade do solo: Reação do solo e seu controle. Piracicaba, Fundação Cargill, 1986. p.9-39.
- QUAGGIO, J.A. & RAIJ, B.van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 2001. p.181-188.
- RAIJ, B.van., CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. & FURLANI, A.M.L. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1997. 285p. (Boletim Técnico, 100)
- RAIJ, B.van; CAMARGO, A.P.; CANTARELLA, H. & SILVA, N.M. Alumínio trocável e saturação em bases como critério para recomendação de calagem. Bragantia, 42:149-156, 1983.
- SALAMUNI, E. & STELLFELD, M.C. Banco de dados geológicos geo-referenciados da bacia sedimentar de Curitiba (PR) como base de sistema de informação geográfica (SIG). B. Paranaense Geoci., 49:21-32, 2001.
- SCHNEIDER, A.W. Vulcanismo basáltico da bacia do Paraná: Perfil Foz do Iguaçu – Serra da Esperança. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 26., Brasília, 1970. Anais. Brasília, Sociedade Brasileira de Geologia, 1970. p.211-217.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.380-427.
- SHOEMAKER, H.E.; McLEAN, E.O. & PRATT, P.F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. Soil Sci., 25:274-277, 1961.
- SHOVAL, S.; YARIV, S.; MICHAELIAN, K.H.; LAPIDES, I.; BOUDEVILLE, M. & PANCZER, G. A fifth OH-stretching band in IR spectra of kaolinites. J. Colloid Sci., 12:523-529, 1999.
- WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.331-362.