

## INFLUÊNCIA DO SOLVENTE, DA RELAÇÃO SOLO/SOLVENTE, E DA INCUBAÇÃO DAS AMOSTRAS ÚMIDAS NA VARIAÇÃO DO pH DE SOLOS CATARINENSES<sup>1</sup>

### INFLUENCE OF SOLVENT TYPE, SOIL/SOLVENT RATIO, AND UNDRYED SAMPLE INCUBATION ON pH VALUES OF SOME BRAZILIAN SOILS

Jaime Antonio de Almeida<sup>2</sup> Paulo Roberto Ernani<sup>3</sup>

#### RESUMO

O pH do solo é um dos índices mais importantes na avaliação da disponibilidade de nutrientes. Seu valor numa mesma amostra pode variar, entretanto, em função dos cuidados após a amostragem e das técnicas laboratoriais utilizadas. O presente trabalho objetivou avaliar o efeito do tipo de solvente, da relação solo/solvente, e da incubação de amostras úmidas, nos valores de pH de 49 solos catarinenses. Determinou-se o pH usando-se água (pH-H<sub>2</sub>O) ou solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L (pH-CaCl<sub>2</sub>) como solvente, nas relações solo/solvente de 1:1 e 1:2,5, nas amostras sem calcário, tanto nas que foram secas após a coleta (não incubadas) como naquelas incubadas úmidas durante 5 meses. O pH foi também determinado nas amostras da curva de neutralização da acidez de alguns solos, após a incubação, antes e depois da lavagem do excesso de sais das mesmas com água destilada. O uso de diferentes relações solo/solvente (1:1 e 1:2,5) não afetou os valores de pH em nenhum dos solventes usados. Houve uma alta associação positiva ( $r^2 = 0,96$ ) entre os valores de pH determinados nos dois solventes, sendo que o pH-CaCl<sub>2</sub> foi, em média, 0,6 unidades menor que o pH-H<sub>2</sub>O. A incubação das amostras úmidas diminuiu o pH de vários solos devido à acumulação de sais, e a diminuição foi maior no pH-H<sub>2</sub>O do que no pH-CaCl<sub>2</sub>. A percolação de água pelas amostras lavou o excesso de sais e corrigiu parcialmente o decréscimo causado pelos sais no pH-H<sub>2</sub>O, porém teve pequeno efeito no pH-CaCl<sub>2</sub>. A recomendação de calcário

para atingir valores de pH pré-estabelecidos foi superestimada quando as quantidades foram obtidas das curvas de pH-H<sub>2</sub>O das amostras não lixiviadas.

**Palavras-chave:** pH, sais, calagem

#### SUMMARY

Soil pH is the most important parameter to evaluate nutrient availability in the soil. The pH value of a given sample, however, may vary according to the sample manipulation after sampling and to the laboratory analytical procedures. This experiment was carried out to determine the effect of the solvent type, of the soil/solvent ratio, and of the sample incubation on the pH values of 49 Brazilian soils. The soil pH was determined using water (pH-H<sub>2</sub>O) or calcium chloride (pH-CaCl<sub>2</sub>) as solvent, in two soil/solvent ratios (1:1 and 1:2.5), in all natural samples (without limestone), with and without wet incubation. The pH was also determined in the samples of the neutralization curves of some soils, after incubation, before and after leaching out the excess of salts by rinsing the samples with distilled water. The soil/solvent ratio had no effect on soil pH, on both solvents. There was a good positive association ( $r^2 = 0.96$ ) between pH values in both solvents.

<sup>1</sup>Executado com recursos financeiros do CNPq.

<sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutor, Professor do Curso de Agronomia da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Caixa Postal 281, 88520-000 - Lages, SC. Autor para correspondência.

<sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, PhD., Professor da UDESC, Bolsista do CNPq.

*and the pH-CaCl<sub>2</sub> was, on average, 0.6 units lower than pH-H<sub>2</sub>O. The incubation of the samples with moisture decreased soil pH due to salt accumulation, especially when determined using water as solvent. Rinsing the samples offset the effect caused by salts on pH-H<sub>2</sub>O but had a small effect on pH-CaCl<sub>2</sub>. The lime requirement of the soils was overestimated when obtained from the pH-H<sub>2</sub>O neutralization curves.*

**Key-words:** pH, salts, liming

## INTRODUÇÃO

O pH do solo é um dos índices mais importantes na avaliação das condições de nutrição vegetal, pois afeta a solubilidade e a disponibilidade de vários nutrientes e elementos tóxicos, a atividade de microrganismos, e o número de cargas elétricas do solo. O pH de uma mesma amostra pode variar, entretanto, em função da época de amostragem (PEECH, 1965), da concentração eletrolítica da solução do solo (MENDEZ & KAMPRATH, 1978; SCHOFIELD & TAYLOR, 1955), do tempo em que as amostras permanecem úmidas após a coleta (DAVEY & CONNYERS, 1988; CIPRANDI, 1993), da relação solo/solvente (THOMAS & HARGROVE, 1984), do tipo de solvente usado na determinação (LIEROP & MacKENZIE, 1977), e de outras técnicas laboratoriais.

O pH de amostras de solo incubadas ou estocadas úmidas é normalmente menor do que o pH das áreas que elas representam (McLEAN et al., 1966; RAIJ et al., 1979). O declínio do pH nesse caso é causado pelo aumento da concentração de sais na solução, liberados a partir da mineralização da matéria orgânica das amostras devido a condições mais favoráveis do que aquelas existentes no ambiente natural, principalmente maior oxigenação e temperatura. Devido a esse efeito de sais, nos solos com predomínio de cargas negativas os valores de pH determinados em solução salina são sempre menores do que aqueles determinados usando-se água como solvente (MENDEZ & KAMPRATH, 1978).

O aumento da relação solo/água usado na determinação laboratorial geralmente também provoca uma diminuição nos valores de pH. Diferenças desde alguns décimos até uma unidade de pH podem ocorrer, em consequência da maior concentração de ácidos e/ou do aumento no potencial de difusão dos íons do eletrodo nas suspensões mais concentradas (THOMAS & HARGROVE, 1984).

Efeitos de concentração também são constatados em função da posição dos eletrodos

durante as leituras. Os valores de pH são geralmente menores quando os eletrodos são inseridos no sedimento do que quando eles ficam no líquido sobrenadante, devido a maior atividade do H na região próxima aos colóides.

É importante conhecer a magnitude das variações que possam ocorrer no pH em função da manipulação das amostras ou do uso de técnicas laboratoriais, para que se possa propor uniformização na metodologia e assim minimizar a variação nos valores do pH do solo.

O presente trabalho objetivou avaliar o efeito do uso de diferentes relações solo/solvente, do tipo de solvente, da incubação das amostras de solo úmidas, e da lavagem do excesso de sais nos valores de pH de alguns solos catarinenses.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizaram-se amostras de 49 solos do Estado de Santa Catarina, cuja identificação e principais características físicas e químicas estão descritas em ERNANI & ALMEIDA (1986).

As amostras dos solos foram coletadas da camada arável de 0 a 20cm. Subamostras de cada solo, com aproximadamente 200g, foram secadas ao ar livre e armazenadas para determinações posteriores. Outras subamostras, com 2,0kg (base seca), foram umedecidas e incubadas dentro de sacos de polietileno durante 5 meses, juntamente com as demais amostras da curva de neutralização da acidez de cada solo. O procedimento usado para a elaboração das curvas de neutralização da acidez estão descritos em ERNANI & ALMEIDA (1986).

Previamente à incubação, o teor de água das amostras de solo foi elevado até 80% da capacidade de campo. Durante a incubação, os sacos plásticos foram abertos mensalmente e o solo revolvido. Ao término do período de incubação, uma subamostra de cada unidade experimental foi secada a 60°C por 48 horas, moída, e passada em peneira com malha de 2,0mm de abertura.

Em todas as amostras (com e sem incubação), determinaram-se os valores de pH em H<sub>2</sub>O (pH-H<sub>2</sub>O) e de pH em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L (pH-CaCl<sub>2</sub>), ambos na relação solo/solvente de 1:1 e 1:2,5. Nessas determinações, a suspensão foi agitada com bastão de vidro após a adição do solvente e por ocasião da leitura, trinta minutos após. A extremidade do eletrodo combinado ficou mergulhada no sedimento, e o ponto de junção no líquido sobrenadante.

As curvas de neutralização de alguns solos foram selecionadas para avaliação do efeito da liberação de sais durante a incubação na diminuição do pH. Um volume de 100ml de cada unidade experimental desses solos foi acondicionado dentro de funis de vidro sobre os quais efetuaram-se quatro lavagens sucessivas, cada uma com 200ml de água destilada. Posteriormente, essas amostras foram secadas e nelas determinaram-se os valores de pH-H<sub>2</sub>O e de pH-CaCl<sub>2</sub>, na relação solo/solvente de 1:1. Nesses solos, obteve-se a necessidade de calcário para elevar o pH-H<sub>2</sub>O até valores pré-estabelecidos (5,5, 6,0 e 6,5), a partir das curvas de neutralização do pH-H<sub>2</sub>O, antes e após a lavagem das amostras com água.

Os vários tipos de determinação de pH, envolvendo solvente, relação solo/solvente e incubação das amostras ou não, foram comparados dois a dois pelo teste de t obtido em comparações emparelhadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH do solo não foi afetado pelas relações de volumes entre solo e solvente. A diferença, nas amostras não incubadas, entre as médias das duas relações solo/solvente (1:1 e 1:2,5) foi de 0,015 para pH-H<sub>2</sub>O e de 0,002 para pH-CaCl<sub>2</sub> (Tabela 1). A adição de um maior volume de solvente poderia aumentar o pH, pois ao diluir os íons Hidrogênio (H<sup>+</sup>) diminuiria a atividade de H<sup>+</sup> no meio aquoso. Isso, no entanto, não ocorreu, provavelmente devido à dissociação de H<sup>+</sup> pela fase sólida do solo (McLEAN, 1973), que continuou tamponando o meio. Sendo assim, não há riscos de erro laboratorial na determinação do pH nesses solos caso sejam cometidos enganos na medição dos volumes do solo ou do solvente.

Os valores de pH determinados em solução salina foram menores que os determinados em água (Tabela 1). Em qualquer das relações solo/solvente, o pH-CaCl<sub>2</sub> foi 0,60 unidades menor que o pH-H<sub>2</sub>O nas amostras não incubadas e 0,32 nas incubadas. Os menores valores de pH de solo obtidos nas determinações em que se usam solventes salinos em relação aos valores onde se usa água devem-se à hidrólise do alumínio trocável (THOMAS & HARGROVE, 1984), que é deslocado da fase sólida pelos cátions integrantes dos sais, os quais têm suas

Tabela 1. Valor do teste de t obtido entre a comparação de dois tratamentos emparelhados, nível de significância, diferença entre as médias dos tratamentos (dx-y), e erro padrão das diferenças (Sed) entre determinações de pH envolvendo tipos de solvente (água e CaCl<sub>2</sub> 0,01M) e relações solo/solvente (1:1 e 1:2,5), em amostras de solo incubadas ou não.

X	Y	t	d(x-y)	SE <sub>d</sub>
Amostras não incubadas				
pH-H <sub>2</sub> O(1:2,5)	x pH-H <sub>2</sub> O(1:1)	0,55	NS 0,015	0,027
pH-CaCl <sub>2</sub> (1:2,5)	x pH-CaCl <sub>2</sub> (1:1)	1,45	NS 0,002	0,002
pH-H <sub>2</sub> O(1:1)	x pH-CaCl <sub>2</sub> (1:1)	15,5	** 0,59	0,026
pH-H <sub>2</sub> O(1:2,5)	x pH-CaCl <sub>2</sub> (1:2,5)	18,3	** 0,60	0,034
Amostras incubadas				
pH-H <sub>2</sub> O(1:1)	x pH-CaCl <sub>2</sub> (1:1)	12,4	** 0,32	0,026
Amostras não incubadas versus incubadas*				
pH-H <sub>2</sub> O(1:1)	x pH-H <sub>2</sub> O(1:1)	15,7	** 0,36	0,039
pH-CaCl <sub>2</sub> (1:1)	x pH-CaCl <sub>2</sub> (1:1)*	4,5	** 0,09	0,019

\*\* Significativo ao nível de 1% pelo teste de t  
NS = Não significativo

atividades aumentadas na solução; em solos com carga variável, soma-se a isso, a adsorção específica de hidroxilas em complexos de esfera interna, que independe do pH.

O pH dos solos diminuiu após a estocagem das amostras úmidas. A diferença média de pH entre as amostras incubadas e as não incubadas foi maior para pH-H<sub>2</sub>O (0,36) do que para pH-CaCl<sub>2</sub> (0,09) (Tabela 1). O decréscimo no pH das amostras incubadas ocorreu pelo acúmulo de sais liberados a partir da mineralização da matéria orgânica durante o período de incubação (McLEAN et al., 1966; LOYNACHAN, 1981).

Para os valores de pH-CaCl<sub>2</sub>, mesmo tendo havido diferença entre as médias das amostras incubadas com as não incubadas (0,09 unidades), ela tem pouca significância prática. A menor variação entre os valores de pH determinados nesse solvente em relação aos valores determinados em água deve-se à introdução de sais na determinação, os quais produzem o mesmo efeito que os sais liberados pela mineralização da matéria orgânica. Sendo assim, o uso de solventes salinos de baixa concentração deveria ser estimulado na determinação do pH do solo pois proporcionaria maior repetibilidade (SCHOFIELD & TAYLOR, 1955) e confiabilidade nos resultados. Com

isso, evitar-se-ia a obtenção de valores de pH subestimados para aqueles produtores que coletam amostras de solo úmidas e as mantém estocadas por algumas semanas antes de enviá-las aos laboratórios, prática comum entre muitos agricultores.

Nos Estados de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul, tanto os técnicos como os produtores estão habituados com os valores de pH determinados em água. O aparecimento de valores mais baixos nos laudos de análises, que se obtém quando se usa  $\text{CaCl}_2$  como solvente, poderia gerar confusão. Para evitar isso, os laboratórios poderiam fazer as determinações de pH em solução salina, transformá-los para pH- $\text{H}_2\text{O}$ , e expressá-los nessa forma, uma vez que a correlação entre as duas determinações é alta (Tabela 2).

Grande parte das amostras incubadas com doses crescentes de calcário também sofreram diminuição no pH devido à incubação. O efeito foi maior, novamente, no pH- $\text{H}_2\text{O}$  do que no pH- $\text{CaCl}_2$  e teve maior magnitude acima de pH- $\text{H}_2\text{O}$  5,3 (Dados não mostrados), em função da maior liberação de sais devido à existência de condições propícias para a atividade dos microrganismos, decorrente da eliminação do efeito tóxico do alumínio trocável.

A lavagem do excesso de sais, pela percolação de água através do solo, elevou o pH das amostras incubadas, que assim ficou semelhante ao das amostras não incubadas. Esse efeito foi maior nos

**Tabela 2. Equação de regressão linear e coeficiente de regressão (r) entre determinações de pH em envolvendo tipos de solvente (água e  $\text{CaCl}_2$  0,01M) e relações solo/solvente (1:1 e 1:2,5), em amostras de solo incubadas ou não.**

Equações	r
<b>Amostras não incubadas</b>	
$\text{pH-H}_2\text{O}(1:2,5) = 0,190 + 0,964 \text{ pH-H}_2\text{O}(1:1)$	0,980**
$\text{pH-CaCl}_2(1:2,5) = -0,006 + 1,002 \text{ pH-CaCl}_2(1:1)$	0,999**
$\text{pH-CaCl}_2(1:1) = -0,718 + 1,025 \text{ pH-H}_2\text{O}(1:1)$	0,979**
$\text{pH-CaCl}_2(1:2,5) = -0,754 + 1,030 \text{ pH-H}_2\text{O}(1:2,5)$	0,966**
<b>Amostras incubadas</b>	
$\text{pH-CaCl}_2(1:1) = -0,329 + 1,001 \text{ pH-H}_2\text{O}(1:1)$	0,979**
<b>Amostras incubadas* versus não incubadas</b>	
$\text{pH-H}_2\text{O}(1:1)^* = -0,164 + 0,961 \text{ pH-H}_2\text{O}(1:1)$	0,948**
$\text{pH-CaCl}_2(1:1)^* = 0,006 + 0,979 \text{ pH-CaCl}_2(1:1)$	0,988**

\*\* Significativo ao nível de 1% pelo teste de t.

solos menos tamponados do que nos de maior poder tampão (Dados não mostrados). A necessidade de calcário para esses mesmos solos foi superestimada quando obtida das curvas de neutralização do pH- $\text{H}_2\text{O}$  das amostras não lixiviadas, e a superestimação variou de 0,5 até 6,4t/ha de calcário (Tabela 3). Por outro lado, as quantidades de calcário obtidas das leituras do pH- $\text{CaCl}_2$  das amostras não lixiviadas foram muito semelhantes às obtidas das curvas do pH- $\text{H}_2\text{O}$  das amostras lixiviadas (Tabela 3).

**Tabela 3. Quantidade de calcário (t/ha) necessário para elevar o pH- $\text{H}_2\text{O}$ <sup>(1)</sup> até 5,5; 6,0 e 6,5 fornecida pelas curvas de neutralização, obtidas a a partir da determinação dos valores de pH- $\text{H}_2\text{O}$  ou de pH- $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L<sup>(2)</sup>, antes e após a lavagem das amostras de solo com água destilada**

Solo	pH - $\text{H}_2\text{O}$		pH - $\text{CaCl}_2$	
	Não Lixiv.	Lixiviada	Não Lixiv.	Lixiviada
----- pH 5,5 -----				
Lages (CH)	11,6	8,5	9,2	7,8
Vacaria (LBH)	8,5	7,5	7,5	7,0
Vacaria (TB)	13,0	8,0	12,0	8,5
Içara (PE)	3,9	3,0	3,5	3,4
Araranguá (AQ)	0,5	0	0,4	0
Ilha (PV)	6,2	5,5	5,0	5,0
----- pH 6,0 -----				
Lages (CH)	16,3	13,3	13,9	13,1
Vacaria (LBH)	13,0	10,8	19,7	10,5
Vacaria (TB)	20,7	14,3	17,7	14,5
Içara (PE)	6,1	5,1	5,1	4,9
Araranguá (AQ)	0,9	0,3	0,7	0,5
Ilha (PV)	8,9	8,0	7,4	7,4
----- pH 6,5 -----				
Lages (CH)	19,6	17,0	17,8	17,0
Vacaria (LBH)	16,4	14,8	14,1	13,1
Vacaria (TB)	25,3	18,8	21,5	19,7
Içara (PE)	8,2	7,3	6,8	6,7
Araranguá (AQ)	1,3	0,7	1,1	1,0
Ilha (PV)	10,7	10,0	9,4	9,6

(1) Determinado na relação solo/solvente de 1:1

(2) Equivalente aos valores de pH em água de 5,5; 6,0 e 6,5 mediante prévia correlação entre os valores obtidos nos dois solventes.

## CONCLUSÕES

A alteração na relação de volumes entre solo e solvente não afeta o pH em qualquer dos solventes usados; o pH-CaCl<sub>2</sub> é, em média, 0,60 unidades menor do que o pH-H<sub>2</sub>O, em qualquer das relações solo/solvente; a acumulação de sais, liberados pela mineralização da matéria orgânica durante o período da incubação das amostras úmidas, diminui substancialmente o pH de vários solos, e esse efeito é mais pronunciado nas leituras feitas em água do que em CaCl<sub>2</sub>; e a lavagem do excesso de sais das amostras incubadas aumenta os valores de pH-H<sub>2</sub>O, particularmente naqueles tratamentos onde o declínio do pH provocado pelos sais foi mais pronunciado. As leituras do pH-CaCl<sub>2</sub> são menos afetadas pela lavagem do que as do pH-H<sub>2</sub>O.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CIPRANDI, M.A.O. *Avaliação da metodologia de determinação da acidez ativa e potencial em solos do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, RS, 90 p. Tese (Mestrado em Solos) - Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1993.
- DAVEY, B.G., CONNYERS, M.K. Determining the pH of acid soil. *Soil Science*, Sidney, v. 146, p. 141-150, 1988.
- ERNANI, P.R., ALMEIDA, J.A. Comparação de métodos analíticos para avaliar a necessidade de calcário dos solos do estado de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 10, p. 143-150, 1986.
- LIEROP, W.M., MacKENZIE, A.F. Soil pH measurement and its application to organic soils. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, v. 57, p. 55-64, 1977.
- LOYNACHAN, T.E. Lime requirement methods for cold-region soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 45, p. 75-80, 1981.
- McLEAN, E.O., DUMFORD, S.W., CORONEL, F. A comparison of several methods of determining lime requirements of soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 30, p. 26-30, 1966.
- McLEAN, E.O. Testing soils for pH and lime requirement. In: WALSH, L.M., BEATON, J.D. *Soil testing and plant analysis*. Madison: American Society of Agronomy, 1973, p. 77-95.
- MENDEZ, J., KAMPRATH, E.J. Liming of latossols and the effect on phosphorus response. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 42, p. 86-88, 1978.
- PEECH, M. Lime requirement. In: BLACK, C.A. *Methods of soil analysis*. Madison: American Society of Agronomy, 1965, Part 2, p. 927-932.
- RAIJ, B. VAN, CANTARELLA, H., ZULLO, M.A.T. O método tampão SMP para determinação da necessidade de calagem de solos do estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas, v. 38 p. 57-69, 1979.
- SCHOFIELD, R.K., TAYLOR, A.W. The measurement of soil pH. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 19, p. 164-167, 1955.
- THOMAS, G.W., HARGROVE W.L. The chemistry of soil acidity. In: PEARSON, R.W., ADAMS, F. *Soil acidity and liming*. Madison: American Society of Agronomy, 1984. Cap. 1 p.3-56.