

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

EXTRACÇÃO DE DIVERSOS ÍONS  
DO SOLO COM SOLUÇÃO NORMAL  
DE KCl.

Tese apresentada para a obtenção  
do título de "Magister Scientiae"

AQUILES A. TRUJILLO ZÚNIGA  
Engenheiro Agrônomo

PIRACICABA - SÃO PAULO  
BRASIL

1967

AQUILAS TRUJILLO ZÚÑIGA

EXTRAÇÃO DE DIVERSOS IONS DO SOLO  
COM SOLUÇÃO NORMAL DE NCL

Tese de "Magister Scientiarum" aprovada em 11 de setembro de  
1967 pela Comissão Julgadora formada pelos seguintes membros:

Prof. Renato Amilcare Catani

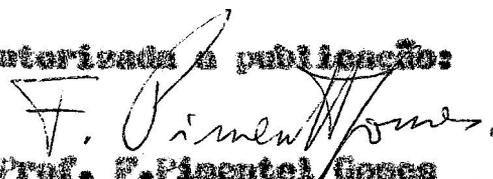
Prof. Guido Hannani

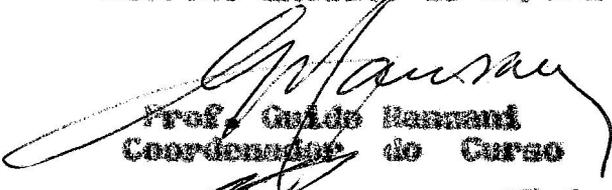
Prof. Moacyr de O.C. de Brasil Sobre

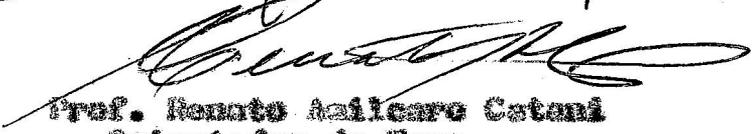
Prof. Octávio Freire

Prof. Antonio Octávio Jacintho

Autorizada a publicação:

  
Prof. F. Pimentel Gomes  
Secret. Execut. do CO/CIG

  
Prof. Guido Hannani  
Coordenador do Curso

  
Prof. Renato Amilcare Catani  
Orientador da Tese

Piracicaba

1967

E R R A T A

Página	Linha	Onde se lê	Leia-se
2	21	camadas octaédricas	camadas tetraédricas
3	28	cátions do solo	cátions do solo (PRATT, 1966).
3	33	BaCl <sub>2</sub> - TEA a pH 8,2	BaCl <sub>2</sub> - TEA (trietanolamina) a pH 8,2
5	19	deve se	deve-se
5	20	MACLEAN et al. (1958 e 1959) e BLANCHET et al.	MACLEAN et al. (1958 e 1959), YVAN & FISSELL (1959) e BLANCHET et al.
9	33	valor diferente de 3,25 - 3,35	valor diferente de 5,25 - 5,35
10	11	Pesar 2,1963 g	Pesar 2,1976 g
14	32	evidencia	evidenciam
21	1	êste quadro	êste quadro (nº 5)
31	28	suspensão de solução 1 N de KCl	suspensão de solo obtida com solução 1 N de KCl
36	1	Iniciação Estatística.	Iniciação à Estatística.

À memoria de Da. Estefanía del Carmen Z. de T.

Gratidão



# I N D I C E

	Pág.
1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
3 - MATERIAL E MÉTODOS .....	6
3.1 - Material .....	6
3.2 - Métodos .....	6
3.2.1 - Preparo do extrato de solo com solução de cloreto de potássio 1 N .....	8
3.2.2 - Determinação da soma de cálcio e magnésio em extrato de KCl .....	8
3.2.3 - Determinação da acidez titulável .....	9
3.2.4 - Determinação do alumínio trocável .....	9
3.2.5 - Preparo do extrato de solo com solução de ácido nítrico 0,05 N .....	11
3.2.6 - Determinação do cálcio e do magnésio no extrato de solução de HNO <sub>3</sub> 0,05 N .....	11
3.2.7 - Determinação do hidrogênio trocável com solução de acetato de cálcio, com pH=7,0 .....	12
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	14
4.1 - Resultados da extração com solução 1 N de KCl .....	14
4.1.1 - Relação entre o Al <sup>3+</sup> trocável e o pH do solo em suspensão de solução 1N de KCl .....	14
4.1.2 - O íon H <sup>+</sup> ligado eletrostaticamente .....	14
4.1.3 - Carga negativa permanente das amostras estudadas .....	17
4.1.4 - Relação entre o pH do solo em suspensão de solução de 1 N de KCl e a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente .....	18
4.1.5 - Relação entre o pH do solo em suspensão de solução 1 N de KCl e a porcentagem de saturação em Al <sup>3+</sup> trocável .....	18
4.2 - Resultados da extração de íons com solução 0,05 N de HNO <sub>3</sub> e outras químicas .....	18
4.2.1 - Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e a porcentagem de saturação em bases, extraídas com solução de HNO <sub>3</sub> 0,05 N .....	21
4.2.2 - Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente .....	21
4.2.3 - Extração do cálcio e magnésio com solução 1 N de KCl e com solução de HNO <sub>3</sub> 0,05 N .....	24

4.2.4 - Relação entre o $Al^{3+}$ trocável e o $H^+$ trocável extraído com acetato de cálcio 1 N com pH = 7,0 .....	24
4.2.5 - Relação entre o $Al^{3+}$ trocável e o pH do solo em suspensão aquosa .....	27
4.2.6 - Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e o hidrogênio trocável, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio ...	27
5 - CONCLUSÕES .....	31
6 - RESUMO .....	32
6.1 - RESUMEN .....	33
BIBLIOGRAFIA CITADA .....	34

QUADROS

1 - Descrição genérica das amostras dos solos estudados .....	7
2 - Resultados das determinações executadas no extrato de solo, obtido em solução 1 N de KCl ...	15
3 - Relação entre o teor de alumínio trocável e o pH do solo em suspensão de solução 1 N de KCl..	16
4 - Relação entre a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente, e o pH da suspensão do solo em solução 1 N de KCl .....	19
5 - Extração de cátions com solução 0,05 normal de $HNO_3$ e outras características mais importantes das amostras estudadas .....	20
6 - Relação entre a porcentagem de saturação em bases e o pH da suspensão aquosa das amostras de solo, empregando-se solução de $HNO_3$ 0,05 N para a extração das bases e solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0 para a extração do hidrogênio .....	22
7 - Relação entre a porcentagem de saturação de bases, calculada em função da carga negativa permanente e o pH da suspensão aquosa do solo ....	23
8 - Comparação entre o teor de cálcio e magnésio ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ) extraído com solução de KCl 1 N e o extraído com solução de $HNO_3$ 0,05 N .....	25
9 - Relação entre o alumínio trocável, extraído com solução 1 N de KCl e o hidrogênio trocável extraído com solução 1 N de acetato de cálcio, com pH = 7,0 .....	26
10 - Relação entre o alumínio trocável e o pH do solo em suspensão aquosa .....	28
11 - Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e o hidrogênio trocável, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio, com pH = 7,0 .....	30

## 1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da físico-química do solo e de outras ciências correlatas, tem permitido a caracterização e a determinação de diversos elementos que podem estar ligados por covalência e por eletrovalência com diversos componentes do solo.

O interesse em conhecer e determinar os elementos ligados por eletrovalência, especialmente os cátions, justifica-se pela importância que apresentam em vários setores, como na apreciação da magnitude de carga negativa que domina os componentes coloidais do solo, na avaliação da acidez do solo e na própria nutrição vegetal.

O conhecimento dos íons ligados eletrostaticamente, vem dar uma informação mais ampla acerca da carga negativa ou capacidade de troca catiônica, que possuem os solos.

A carga negativa é constituída de duas partes, sendo uma permanente, isto é, todos os cátions adsorvidos podem ser trocados qualquer que seja a acidez do meio. A segunda fração da carga negativa é dependente do pH, porquanto é caracterizada pelo seu decréscimo em função do decréscimo do pH, em virtude da associação de íons hidrogênio, e pelo acréscimo de carga por dissociação de íons hidrogênio, à medida que o pH do meio aumenta.

Este trabalho trata da determinação de alguns cátions ligados por eletrovalência, de várias amostras de solos do Município de Piracicaba, S.P., Brasil, e tem por finalidade:

a) Conhecer o teor de diversos íons, tais como o alumínio, o hidrogênio e a soma de cálcio e magnésio, que se acham ligados aos colóides do solo por eletrovalência e cuja extração é feita com solução normal de KCl.

b) Comparar os dados obtidos referentes à soma de cálcio e magnésio, extraídos com solução normal de KCl com os determinados no extrato de solo obtido com solução 0,05 N de  $\text{HNO}_3$ .

c) Relacionar o teor dos diferentes íons ligados por eletrovalência aos colóides com outras características do solo.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conhecimento sobre as propriedades de troca do solo é essencial para compreender muitos problemas no campo da química e da fertilidade do solo. Uma das propriedades mais frequentemente medida é a capacidade de troca de cátions, que constitui uma característica geral, que está relacionada com muitas outras propriedades do solo (MEHLICH, 1948).

O conhecimento da capacidade de troca de cátions do solo (CTC) e das bases trocáveis, pode contribuir com novos dados para confirmar o agrupamento de solos de determinada unidade taxonômica ou comprovar a necessidade de classificá-los separadamente (ZAMBRANO & URRUTIA, 1965).

A capacidade de troca de cátions apresenta interesse porque está relacionada com a carga negativa dos colóides do solo.

SCHOFIELD (1949) introduziu o conceito de carga permanente e carga dependente de pH, como componentes da capacidade de troca de cátions, ao verificar que a CTC podia aumentar com a elevação do pH.

A carga negativa do material coloidal do solo tem sido classificada em permanente e dependente do pH. A carga permanente é resultante da substituição isomorfa do silício pelo alumínio, nas camadas octaédricas dos minerais de argila do tipo 2:1. É denominada permanente porque, dentro de certos limites o seu valor independe do pH do sistema. A carga negativa dependente do pH, conforme a própria denominação indica, varia com a acidez do meio, isto é, diminui com o decréscimo do pH e aumenta com a elevação do pH. A carga dependente do pH é a carga negativa, que diminui com o aumento da acidez, em virtude da combinação dos íons de hidrogênio às cargas negativas. Por outro lado, cresce por dissociação de íons de hidrogênio quando o pH do sistema aumenta. As cargas negativas dependentes de pH são originárias de grupos carboxílicos, fenólicos e outros semelhantes aos da matéria orgânica e da dissociação do hidrogênio do Si - OH das superfícies externas dos minerais de argila (COLEMAN & MEHLICH, 1957; WIKLANDER, 1964).

Também, certos materiais alofânicos mostram conside

rável carga negativa dependente do pH (COLEMAN et al., 1958).

PRATT (1966) esclarece que a carga negativa nos solos é neutralizada pelos cátions carregados positivamente. Os cátions usuais são  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Estes cátions são adsorvidos à superfície dos colóides do solo, às arestas dos minerais argilosos ou pelos espaços interiores formados pela rede cristalina dos minerais argilosos 2:1. Sabe-se que a maioria das ligações químicas têm um caráter intermediário, isto é, não são estritamente eletrovalentes e nem covalentes (MOORE, 1962). Para uso genérico, pode-se admitir que os cátions adsorvidos estão unidos por ligações eletrostáticas às partículas do solo carregadas negativamente. O cátion  $\text{H}^+$ , entretanto, é mantido tanto por ligação eletrostática como por ligação covalente.

Os cátions adsorvidos são chamados cátions trocáveis porque podem ser trocados com os cátions dos sais da solução, que envolve as partículas do solo.

Deve ser mencionado também o conceito segundo o qual a carga dependente do pH está relacionada com os polímeros de hidróxido de alumínio parcialmente neutralizados, associados com argilas. Os polímeros são eletropositivos e neutralizam parte das cargas negativas das argilas. Como os polímeros acham-se retidos no interior das plaquetas das argilas 2:1, parte da carga negativa fica bloqueada. Quando o pH aumenta, os polímeros recebem íon  $\text{OH}^-$  e vão perdendo carga positiva à medida que tendem para a neutralização. Ao mesmo tempo a carga negativa da argila torna-se livre, aumentando a capacidade de troca de cátions do solo.

COLEMAN et al. (1959) consideraram a carga permanente como a soma dos cátions metálicos trocáveis, incluindo o alumínio, extraídos pela solução salina neutra (solução de  $\text{KCl}$  1 N). A carga dependente do pH foi admitida como sendo a acidez de troca, obtida com  $\text{BaCl}_2$  - TEA a pH 8,2, que permaneceu depois da lixiviação com solução salina neutra.

Costuma-se avaliar a capacidade de troca de cátions e os íons trocáveis, pelo tratamento de uma amostra de solo, com uma solução tampão. No entanto, é possível obter informações adicionais pelo emprêgo de uma solução não tamponada de um sal neutro. Ao lixiviar uma amostra de solo com uma solução

salina neutra deslocam-se os íons trocáveis, que estão unidos eletrostaticamente, isto é, os íons que neutralizam a carga permanente do solo. Por outro lado, as soluções salinas tampão, não somente deslocam os íons unidos a carga permanente, como também neutralizam uma parte da carga dependente do pH.

PRATT (1961) concluiu que a capacidade de troca catiônica dependente do pH é equivalente à acidez ou hidrogênio trocável dependente do pH.

Os íons deslocados em maiores quantidades pelo tratamento de solos ácidos com soluções de sais neutros são: cálcio, magnésio, alumínio, potássio e hidrogênio. Os três primeiros podem somar 90% ou mais do total extraído. As proporções do cálcio e de magnésio são maiores nos solos ligeiramente ácidos. Quantidades apreciáveis de íons  $H^+$  não são deslocados por sais neutros mesmo em solos ácidos, porque esse íon normalmente ocorre em pequena proporção, ligado eletrostaticamente (COLEMAN et al., 1958).

O alumínio é, geralmente, extraído por uma solução normal de KCl não tamponada. Seu uso generalizou-se porque o potássio é fortemente adsorvido, competindo com o alumínio em relação a carga permanente. Daí a razão do emprego de soluções concentradas de KCl como agente deslocante efetivo do alumínio trocável (NYE et al., 1961).

\* O alumínio trocável e o hidrogênio ligado por eletrovalência e por covalência, podem ser extraídos por uma solução normal de acetato de cálcio com pH = 7,0, que é de uso corrente no Brasil, ou também com solução tamponada com trietanolamina de  $BaCl_2$  0,5 N e com pH 8,2, cujo uso é generalizado nos Estados Unidos da América do Norte (PRATT, 1965 b).

LIN & COLEMAN (1960) demonstraram que lixiviações prolongadas com soluções salinas neutras não desalojam quantidades de alumínio significativamente maiores que aquelas que estavam presentes nos lugares de troca. Por outro lado, soluções acidificadas extraem continuamente alumínio. Uma solução 1 N de KCl,  $CaCl_2$  e NaCl, removeram a mesma quantidade de alumínio de vários solos e argilas quando a extração foi longa. Para lixiviações limitadas, o KCl foi o agente deslocante mais efetivo.

PRATT & BAIR (1961), comparando três reativos para extrair o alumínio do solo, constataram que a solução de KCl 1 N, -

para um mesmo tempo de contato, forneceu uma estimativa mais representativa do alumínio trocável.

BRAUNER et al. (1966) verificaram que aumentando a relação peso do solo : volume de solução 1 N de KCl, a quantidade de alumínio extraída diminui.

Desde a publicação do trabalho de COLEMAN et al. (1959), o uso da solução extratora de KCl 1 N, não tamponada, tem aumentado com o objetivo de conhecer os íons unidos eletrostaticamente, e em especial, o alumínio, para explicar baixos valores de pH em alguns solos.

Os solos muito ácidos (valores de pH menores de 5), de regiões úmidas, podem conter uma grande quantidade de alumínio-trocável, que é uma fração ponderável da acidez deslocada por sais neutros.

LINDSAY et al. (1959) verificaram que a concentração de alumínio na solução de solos ácidos decresce rapidamente com o aumento do pH e é geralmente menor que 0,1 ppm, acima de pH 5,5. Assim, na seleção de um método para determinar o alumínio-deve se fazer considerações especiais sobre sua sensibilidade.

MAC LEAN et al. (1958 e 1959) e BLANCHETT et al. (1960) verificaram a ação do pH das soluções extradoras, sobre a quantidade de alumínio extraído do solo. Trabalharam com diferentes solos, com diferentes soluções extradoras e a vários níveis de pH e obtiveram teores variáveis de alumínio extraído. Quanto menor o pH do extrator, maior a quantidade de alumínio extraído.

Em resumo, pode-se afirmar que a presença do alumínio-trocável no solo foi constatada por Veitch, no início do presente século e confirmada por Daikuhara e Kappen, conforme citam diversos autores (HUTCHINSON, 1943; GUITIAN & MUÑOZ, 1957; GILLY, 1958; JENNY, 1961; MARSHALL, 1964; e MEHLICH, 1964). Diversas soluções têm sido propostas para a extração do alumínio do solo, mas a que se consolidou como a mais eficiente foi a de KCl 1 N. Esta solução, conforme já foi esclarecido, extrai além do alumínio, o hidrogênio e outros cátions ligados por eletrovalência às partículas coloidais do solo.

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 - Material.

O material do presente trabalho é constituído por amostras de horizontes de superfície e subsuperfície, de perfis genéticos, de dez séries de solos do Município de Piracicaba, S.P., Brasil. Todos os perfis acham-se localizados entre 22º - 23º de latitude sul e 47º - 49º de longitude.

As amostras foram fornecidas pela Cadeira de Solos e Agro-  
tecnica (Cadeira nº 13), da Escola Superior de Agricultura "Luiz-  
de Queiroz", da U.S.P.

As mencionadas séries de solos foram descritas por RANZANI et al. (1966), e segundo a COMISSÃO DE SOLO (1960), estão inclui-  
das dentro dos seguintes grandes grupos de solos:

Grande grupo	Séries
Podzólico Vermelho Amarelo, variação Laras	Anhumas, Artêmis, Cruz Alta, Gi- bóia e Ibitiruna
Podzólico Vermelho Amarelo, variação Piracicaba	Godinhos e Pompéia
Latosol Vermelho Escuro-Orto	Guatium e Luiz de Queiroz
Latosol Roxo	Iraçema

As características dos solos, apresentadas no quadro nº 1, foram extraídas do trabalho de RANZANI et al. (1966). Outras características referentes a gênese, relêvo, profundidade, etc., dos solos em questão podem ser obtidas no mencionado trabalho.

#### 3.2 - Métodos

A determinação do pH foi executada na suspensão aquosa do solo na proporção de 1:2,5 ; a do carbono, por via úmida; a do potássio, extraído com solução 0,05 N de HNO<sub>3</sub>, por fotometria de chama; e a do fósforo solúvel em solução 0,05N de ácido sulfúrico. As mencionadas determinações foram conduzidas de acôrdo com CATANI et al. (1955).

As demais determinações feitas para o desenvolvimento do presente trabalho serão descritas em seguida.

QUADRO Nº 1 - Descrição genérica das amostras dos solos estudados.

Nº da amostra	Série	Horizonte	Profundidade, cm	Classe textural
1	Anhumas	A <sub>p</sub>	00 - 50	Barro arenoso
2		B <sub>7</sub> /C	50 - 70	Barro arenoso
3	Artêmis	A <sub>p</sub>	00 - 30	Barro arenoso
4		A <sub>2</sub>	30 - 47	Barro arenoso
5		B : B <sub>21</sub>	47 - 55	Barro argilo arenoso
6		B <sub>22</sub>	55 - 83	Barro argiloso
7	Cruz Alta	A <sub>p</sub>	00 - 15	Areia
8		A <sub>3</sub> /B <sub>1</sub>	15 - 40	Areia
9	Gibóia	A <sub>p</sub>	00 - 15	Barro arenoso
10		A <sub>2</sub>	15 - 40	Areia barrenta
11		A <sub>3</sub> /B <sub>1</sub>	40 - 50	Barro argilo arenoso
12		B <sub>2</sub>	50 - 80	Barro argilo arenoso
13	Godinhos	A A <sub>p1</sub>	00 - 25	Barro limoso
14		A <sub>12</sub>	25 - 50	Barro limoso
15		A <sub>2</sub>	50 - 70	Barro limoso
16		A <sub>3</sub> /B <sub>1</sub>	70 - 80	Barro argilo arenoso
17		B <sub>2</sub>	80 - 100	Argila
18	Ibitiruna	A <sub>p</sub>	00 - 15	Areia fina
19		A <sub>2</sub>	15 - 30	Areia fina
20		B B <sub>21</sub>	30 - 60	Barro arenoso fino
21		B <sub>22</sub>	60 - 105	Barro arenoso fino
22	Pompéia	A <sub>p1</sub>	00 - 25	Barro arenoso
23		A <sub>2</sub>	25 - 45	Barro arenoso grosso
24		B B <sub>21</sub>	45 - 105	Barro argiloso
25		B <sub>22</sub>	105 - 180	Barro argiloso
26	Guamium	A <sub>p</sub>	00 - 10	Argila
27		B <sub>1</sub>	10 - 20	Argila
28		B <sub>2</sub>	20 - 70	Argila
29		B <sub>3</sub>	70 - 120	Argila
30	Iracema	A <sub>p</sub>	00 - 20	Argila
31		A <sub>12</sub>	20 - 55	Argila
32		A <sub>3</sub>	55 - 115	Argila
33		B <sub>1</sub>	115 - 225	Argila
34	Luiz de Queiroz	A <sub>p</sub>	00 - 35	Barro argiloso
35		B B <sub>21</sub>	35 - 55	Argila
36		B <sub>22</sub>	55 - 110	Argila

3.2.1 - Preparo do extrato de solo com solução de cloreto de potássio 1 N.

Reativos:

Solução de KCl 1 N.

Procedimento:

Transferir 10,0 gramas de amostra para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, adicionar 100 ml de solução de KCl. Agitar durante 15 minutos, em um agitador mecânico e filtrar para outro frasco de Erlenmeyer, através de papel de filtro Whatman nº 1.

3.2.2 - Determinação da soma de cálcio e magnésio em extrato de KCl.

Reativos:

Solução de EDTA dissódico 0,01 M. Dissolver 3,723 g do sal EDTA dissódico dihidratado, seco a 70-80°C por duas horas e resfriado em dessecador, em água destilada. Transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. Dissolver 0,2 g do sal em 10 ml de álcool metílico mais 10 ml de trietanolamina.

Solução "tampão", pH = 10. Dissolver 70,0 gramas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a. em 580 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de densidade 0,91, em copo de 800 ml. Transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de cianeto de potássio a 5%.

Procedimento:

a) Transferir uma alíquota de 40 ml do extrato obtido com solução de KCl 1 N para um frasco de Erlenmeyer de 250 ml e adicionar 55-60 ml de água destilada.

b) Acrescentar os seguintes reativos, agitando após a adição de cada um: 10 gotas de trietanolamina, 10 ml de "tampão" pH 10, 5 ml de solução de KCN 5% e 5 gotas de solução de Eriocromo Negro T.

c) Titular com solução de EDTA 0,01 M até obter uma coloração azul estável.

d) Cálculo: o volume do EDTA em mililitros, consumido na titulação, multiplicado pelo fator 0,5 dá o número de equivalentes.

tes-miligramas da soma de cálcio mais magnésio, ligados por eletrovalência a 100 g de solo.

### 3.2.3 - Determinação da acidez titulável

Reativos:

Solução de hidróxido de sódio 0,02 N.

Solução de fenolftaleína a 0,1%, em álcool etílico.

Procedimento:

a) Transferir uma alíquota de 40 ml do extrato da solução de KCl para um frasco de Erlenmeyer de 250 ml e adicionar 55 - 60 ml de água destilada.

b) Acrescentar 5 gotas de solução de fenolftaleína e titular com solução de NaOH 0,02 N, até obter-se uma cor rósea estável.

c) Cálculo: o volume em mililitros de solução de NaOH 0,02 N, consumido na alíquota do extrato de solo menos o volume, em mililitros, consumido numa prova em branco, multiplicado pelo fator 0,5, fornece o número de equivalentes-miligramas de acidez titulável por 100 g de solo.

### 3.2.4 - Determinação do alumínio trocável

Em uma terceira alíquota do extrato de solo obtido em solução de KCl, determinar o alumínio trocável, mediante o método do aluminon (aurintricarboxilato de amônio), segundo BRAUNER et al. (1966).

Reativos usados:

Solução de aluminon a 0,1%. Dissolver 0,1 g de aurintricarboxilato de amônio em água, adicionar 1 ml de solução de ácido benzóico a 10%, em álcool etílico, e completar o volume para 100 ml com água destilada.

Solução tampão. Misturar 250 ml do amoníaco (densidade 0,91) e 240 ml de ácido acético glacial, resfriando a solução. Tomar uma alíquota de 5 ml, diluir a 50 ml e determinar o pH por meio do potenciômetro. Se o pH apresentar valor diferente de 3,25 a 3,35 corrigir com ácido acético ou com amoníaco, conforme o caso.

Reggente composto. Misturar volumes iguais de cada uma das soluções anteriores.

Solução de ácido tioglicólico a 1%. Transferir 1 ml. de ácido tioglicólico (80%) para balão de 100 ml e completar o volume com água destilada.

Solução compensadora de cloreto de cálcio 0,1 M. Pesar 21,909 de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dissolver em água destilada, transferir para balão de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de ácido clorídrico 0,1 N.

Solução de ácido benzóico a 10%. Pesar 10 g de ácido benzóico, dissolver em álcool etílico, transferir para um balão de 100 ml e completar o volume com álcool etílico.

Solução estoque de alumínio. Pesar 2,1963 g de  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (mol = 474,4), dissolver em 300 a 400 ml de solução de HCl 0,1N. Transferir para balão volumétrico de 500 ml e completar o volume com solução de HCl 0,1 N. Esta solução contém 250 microgramas de alumínio por mililitro de solução.

Soluções padrões de alumínio . Transferir 2, 4, 8, 12, 16 e 20 ml da solução estoque para seis balões volumétricos de 100 ml. Completar o volume com água destilada e agitar. As soluções assim preparadas conterão, respectivamente, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 microgramas de alumínio por ml de solução.

Estabelecimento de uma curva padrão:

a) Transferir para balões volumétricos de 50 ml, 1 ml de soluções padrões contendo 5, 10, 20, 30, 40 e 50 microgramas de alumínio por ml.

b) Adicionar 10 ml de solução 0,1 N de HCl, 5 ml de solução compensadora de cloreto de cálcio 0,1 M, 2 ml de solução de ácido tioglicólico a 1% a 15 ml do reagente composto.

c) Adicionar água destilada quase completando o volume , homogeneizar, colocar os balões em banho-maria a 90-100°C por 10 minutos, deixar esfriar durante 10 minutos ao ar, e depois esfriar completamente em água corrente.

d) Completar o volume com água destilada, agitar, transferir para tubo colorímetro Klett-Summerson e fazer leitura com filtro nº 52, contra uma prova em branco.

Para conhecer o número de equivalentes-miligramas de hi-

drogênio unido eletrostaticamente, basta subtrair o valor do alumínio trocável, em equivalentes-miligramas por 100 g de solo, do valor obtido para acidez titulável, também em equivalentes - miligramas por 100 g de solo.

3.2.5 - Preparo do extrato de solo com solução de ácido nítrico 0,05 N.

Reativos:

Solução de ácido nítrico 0,05 N.

Procedimento:

Transferir 10,0 g de amostra para frasco de Erlenmeyer de 250 ml e juntar 100 ml de solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N. Agitar -- por 15 minutos em agitador mecânico e filtrar para outro frasco de Erlenmeyer, através de papel de filtro Whatman nº 1.

3.2.6 - Determinação do cálcio e do magnésio no extrato de solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N (GLÓRIA et al., 1964).

A determinação foi feita por complexometria, usando-se o método do EDTA.

Reativos:

Solução de EDTA 0,01 M.

Solução de sulfeto de amônio mais ou menos 6 N. Saturar 200 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de densidade 0,91 com  $\text{H}_2\text{S}$  e, em seguida, acrescentar mais 200 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Completar o volume a 1000 ml com água destilada.

Solução de Eriocromo Azul Negro R (calcon). Dissolver 0,100 g de calcon em 10 ml de álcool metílico e 10 ml de trietanolamina.

Solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. Já descrito em 3.2.2.

Solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 + 3).

Solução de hidróxido de sódio a 20%.

Solução alcoólica de vermelho de metilo a 0,1%.

Procedimento:

a) Transferir uma alíquota de 50 ml do extrato obtido com solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N, para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, neutralizar com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 + 3), usando como indi

cadador vermelho de metilo e ferver durante 5 minutos.

b) Esfriar a solução, juntar 1 ml de solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  6 N e deixar repousar por 10 minutos.

c) Filtrar, através de papel de filtro Whatman nº 1, para balão volumétrico de 100 ml e lavar o papel e o frasco de Erlenmeyer com água destilada.

d) Completar o volume com água destilada, homogeneizar a solução e retirar duas alíquotas de 50 ml.

e) Transferir a primeira alíquota para um frasco de Erlenmeyer de 250 ml e adicionar 40 - 50 ml de água destilada.

f) Acrescentar 2 ml de solução de NaOH a 20%, 5 gotas de solução calcon e titular com solução de EDTA 0,01 M, até obter cor azul estável.

g) Cálculo: o volume em mililitros de solução 0,01 M de EDTA consumido na titulação, multiplicado pelo fator 0,8 fornece o número de equivalentes-miligramas de cálcio por 100 g de solo.

h) Transferir outra alíquota de 50 ml (do balão volumétrico de 100 ml) para um frasco de 250 ml e adicionar 40-50 ml de água destilada.

i) Acrescentar os seguintes reativos: 10 ml de solução tampão pH = 10, 5 gotas de solução de Eriocromo Negro T e titular com solução de EDTA 0,01 M, até obter cor azul estável.

j) Cálculo: o volume de solução de EDTA consumido na presente titulação, menos o volume de EDTA consumido na titulação do cálcio (item g) multiplicado pelo fator 0,8, indica o número de equivalentes-miligramas de magnésio por 100 g de solo.

3.2.7 - Determinação do hidrogênio trocável com solução de acetato de cálcio 1 N, com pH = 7,0.

Reativos:

Solução de acetato de cálcio 1 N, com pH = 7,0. Dissolver 88,08 g de  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em, aproximadamente, 950 ml de água destilada e determinar o pH da solução. Quando o pH apresentar valor diferente de 7,0, fazer a correção pela adição de solução de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 + 1), ou solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 + 1), conforme o caso. Completar o volume a 1 litro com água destilada.

Solução de fenolftaleína a 0,1%.

Solução de hidróxido de sódio 0,02 N.

Procedimento:

a) Transferir 5 gramas de terra para frasco de Erlenmeyer de 250 - 300 ml e juntar 100 ml de solução de acetato de cálcio 1 N, com pH = 7.

b) Agitar durante 15 minutos em um agitador mecânico e filtrar para outro frasco de Erlenmeyer, através de papel SS 589, faixa branca ou Whatman nº 1.

c) Transferir uma alíquota de 50 ml, para frasco de Erlenmeyer de 250 - 300 ml e titular com solução de NaOH 0,02 N, usando 5 gotas da solução de fenolftaleína como indicador, até cor rósea estável.

d) Cálculo: o volume em mililitros de solução de NaOH consumido na titulação da amostra, menos o volume de NaOH consumido na titulação de uma prova em branco, multiplicado pelo fator 0,8, fornece o número de equivalentes-miligramas de hidrogênio por 100 g de solo.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados neste ítem os resultados obtidos, através das análises executadas e a discussão dos mesmos.

### 4.1 - Resultados da extração com solução 1 N de KCl

Os resultados obtidos através das análises conduzidas no extrato de solução de KCl 1 N, são apresentados no quadro nº 2. Na segunda coluna do quadro nº 2 aparecem os valores do pH determinados em suspensão em solução de KCl 1 N, na proporção de 1 parte de solo para 2,5 partes em volume de solução. Na terceira, quarta e quinta colunas estão representados os valores da soma de cálcio e magnésio, do alumínio e do hidrogênio, ligados por eletrovalência, respectivamente. Na sexta coluna estão os valores da relação em  $\text{Al}^{3+}/\text{H}^+$ . Finalmente, na última coluna, acham-se representados os valores da porcentagem de saturação em  $\text{Al}^{3+}$ , trocável, em relação à carga negativa permanente.

4.1.1 - Relação entre o  $\text{Al}^{3+}$  trocável e o pH do solo em suspensão de solução 1 N em KCl

Examinando-se os dados do quadro nº 3, observa-se que tôdas as amostras cujo pH, em KCl, é 4,80 ou maior, apresentam apenas traços de  $\text{Al}^{3+}$  trocável, isto é, menos de 0,10 e.mg de alumínio por 100 g de solo. Nota-se, ainda, que aos valores de pH inferiores a 4,40, correspondem as maiores concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  trocável. O teor mais elevado de alumínio, 4,44 e.mg, ocorre na amostra nº 17, cujo pH é 3,90. Por outro lado, as amostras nºs. 5, 24 e 26 apesar de apresentarem um pH baixo, isto é, 4,40, 4,30 e 4,40, respectivamente, contêm pouco  $\text{Al}^{3+}$  trocável, não chegando a 0,40 e.mg por 100 g de solo. Relacionando os dados do quadro nº 3, verifica-se que há uma correlação entre os mesmos, cujo valor do coeficiente  $r = -0,81$ , que comprovado pelo teste  $t$ , fornece 6,40, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade (PIMENTEL GOMES, 1967).

### 4.1.2 - O íon $\text{H}^+$ ligado eletrostaticamente

Os dados da coluna 5, do quadro nº 2, evidencia a presença de íon  $\text{H}^+$  trocável, ligado por eletrovalência, em tôdas as amostras que apresentam alumínio trocável. Entretanto, na maioria das amostras, o teor de hidrogênio unido eletrostaticamente é bem menor do que o de alumínio, o que pode ser apreciado através da coluna 6, do quadro nº 2, onde aparece o valor da

QUADRO Nº 2 - Resultados das determinações executadas no extrato de solo, obtido com solução 1 N

Nº da amostra	pH (em KCl)	Equivalentes-miligramas por 100 g de solo			$Al^{3+}/H^+$	Porcentagem de saturação em $Al^{3+}$
		$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$H^+$		
1	4,10	0,32	1,57	0,52	3,02	65,15
2	4,20	0,33	1,66	0,46	3,61	67,76
3	5,10	2,24	tr. §	tr.	-	-
4	5,10	0,53	tr.	tr.	-	-
5	4,40	1,88	0,14	0,12	1,17	6,54
6	4,30	1,33	0,41	0,24	1,71	20,71
7	4,20	0,90	1,39	0,30	4,63	53,67
8	4,10	0,36	2,66	0,34	7,82	79,17
9	4,90	2,38	tr.	tr.	-	-
10	4,60	2,12	tr.	tr.	-	-
11	4,20	2,36	0,69	0,27	2,56	20,78
12	4,10	1,70	1,42	0,39	3,64	40,46
13	3,80	2,39	2,71	0,39	6,95	49,36
14	3,90	1,64	2,76	0,55	5,02	55,76
15	3,90	1,23	3,03	0,45	6,73	64,33
16	3,90	1,39	4,14	0,46	9,00	69,12
17	3,90	1,48	4,44	0,40	11,00	70,25
18	4,80	3,32	tr.	tr.	-	-
19	4,90	1,55	tr.	tr.	-	-
20	4,10	3,04	1,98	0,26	7,61	37,50
21	4,00	2,52	1,74	0,29	6,00	38,24
22	5,10	3,29	tr.	tr.	-	-
23	5,50	2,34	tr.	tr.	-	-
24	4,30	3,71	0,31	0,19	1,63	7,36
25	4,20	3,32	0,60	0,34	1,77	10,09
26	4,40	1,32	0,36	0,28	1,29	18,37
27	4,30	2,13	0,41	0,37	1,11	14,10
28	4,30	1,35	0,61	0,42	1,45	25,63
29	4,30	0,78	0,80	0,37	2,16	41,03
30	4,60	3,25	0,20	0,10	2,00	5,36
31	5,80	7,64	tr.	tr.	-	-
32	5,70	6,96	tr.	tr.	-	-
33	4,30	0,56	0,60	0,32	1,88	40,54
34	5,70	6,22	tr.	tr.	-	-
35	5,90	4,78	tr.	tr.	-	-
36	6,30	3,93	tr.	tr.	-	-

§tr. = traços, isto é, valor menor do que 0,10 mg por 100g de solo.

QUADRO Nº 3 - Relação entre o teor de alumínio trocável e o pH do solo em suspensão de solução 1 N de KCl.

Nº amostra	• Al <sup>3+</sup> e.mg/10g	pH em suspensão de KCl 1 N
1	1,57	4,10
2	1,66	4,20
3	tr.	5,10
4	tr.	5,10
5	0,14	4,40
6	0,41	4,30
7	1,39	4,20
8	2,66	4,10
9	tr.	4,90
10	tr.	4,60
11	0,69	4,20
12	1,42	4,10
13	2,71	3,80
14	2,76	3,90
15	3,03	3,90
16	4,14	3,90
17	4,44	3,90
18	tr.	4,80
19	tr.	4,90
20	1,98	4,10
21	1,74	4,00
22	tr.	5,10
23	tr.	5,50
24	0,31	4,30
25	0,60	4,20
26	0,36	4,40
27	0,41	4,30
28	0,61	4,30
29	0,80	4,30
30	0,20	4,60
31	tr.	5,80
32	tr.	5,70
33	0,60	4,30
34	tr.	5,70
35	tr.	5,90
36	tr.	6,30

Coefficiente de correlação  $r = -0,81$

Teste  $t = 6,40$ , significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

relação  $Al^{3+}/H^+$ .

A razão do baixo teor de íon  $H^+$  ligado eletrostaticamente, quando comparado ao alumínio, resulta da competição cationica entre os citados íons,  $H^+$  e  $Al^{3+}$ . O íon  $Al^{3+}$  compete com o íon  $H^+$  pelos locais providos de carga negativa permanente e predomina nas ligações eletrostáticas. Por outro lado, o íon  $H^+$  predomina sobre o íon  $Al^{3+}$  nos locais onde pode ocorrer ligação covalente, isto é, onde há carga dependente do pH. Por essa razão, a carga dependente do pH, normalmente não segura  $Al^{3+}$  (PRATT, 1965 b).

4.1.3 - Carga negativa permanente das amostras estudadas.

Somando a concentração em e.mg por 100 g de solo, das colunas 3, 4 e 5 do quadro nº 2, obtém-se os valores correspondentes à carga negativa permanente, componente da capacidade de troca de cátions.

A magnitude do valor da carga negativa permanente dos solos estudados é um índice de que o material coloidal contido nas citadas amostras é pouco ativo, no que se refere à adsorção de cátions. Isto concorda com o que se conhece acerca da composição da fração coloidal dos solos estudados, isto é, da fração inorgânica e orgânica destes solos.

O baixo valor da carga negativa permanente dos solos analisados, permitem supor que a fração coloidal inorgânica seja formada principalmente por óxidos de ferro, de alumínio e por minerais de argila do tipo da caolinita.

Nas amostras correspondentes aos solos podzólicos, para os perfis das séries Anhumas, Cruz Alta e Godinhos, o cátion  $Al^{3+}$  neutraliza a maior parte ou uma fração ponderável da carga negativa permanente. Para os perfis das séries Artêmis, Gibóia e Ibitiruna, a carga permanente é neutralizada pelos cátions  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , em sua maior parte.

Nas séries latosólicas Iracema e Luiz de Queiroz, os cátions  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  neutralizam a maior parte da carga negativa permanente, com exceção do horizonte  $B_1$  da série Iracema onde há contribuição importante do alumínio.

Na série Guamium, há predominância do cálcio mais magné-

sio nos horizontes A<sub>p</sub>, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>. Já no horizonte B<sub>3</sub> a concentração de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> é praticamente igual a de Al<sup>3+</sup>.

4.1.4 - Relação entre o pH do solo em suspensão de solução de KCl, e a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente.

Relacionando os dados de pH, em KCl, e a porcentagem de saturação em bases, calculada para os íons ligados por eletrovalência, conforme aparecem no quadro nº 4, encontrou-se para o coeficiente de correlação um valor de  $r$  igual a 0,75, indicando que há uma correlação entre as duas variáveis citadas. Aplicando-se o teste  $t$ , obtém-se um valor igual a 6,58, que é significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

4.1.5 - Relação entre pH do solo em suspensão de solução 1 N em KCl e a porcentagem de saturação em Al<sup>3+</sup> trocável.

Relacionando os dados referentes ao pH, em KCl, com os obtidos para a porcentagem de saturação em Al<sup>3+</sup> trocável (sétima coluna do quadro nº 2), obtém-se uma correlação negativa e o coeficiente  $r$  apresenta um valor de -0,031. O teste  $t$  forneceu um valor igual a 0,45, que não é significativo ao nível de 5% de probabilidade. É interessante observar que algumas amostras, como as de número 13, 14, 15, 16 e 17, apresentam um valor elevado para a porcentagem de saturação em alumínio e um baixo pH. Mas, por outro lado, as amostras nºs. 5, 24 e 30, apesar de baixa porcentagem de saturação de alumínio, apresentam também um pH baixo.

4.2 - Resultado da extração de diversos íons com solução 0,05 N de HNO<sub>3</sub> e de outras características químicas.

Os resultados obtidos referentes às determinações de pH em suspensão aquosa, na proporção de 1 parte em peso do solo para 2,5 partes em volume de água destilada, do carbono oxidado por via úmida, do íon fosfato solúvel em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 N, dos íons cálcio, magnésio e potássio, extraídos com solução de HNO<sub>3</sub> 0,05 N, do íon H<sup>+</sup> trocável, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0, são apresentados no quadro nº 5.

QUADRO Nº 4 - Relação entre a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente, e o pH da suspensão do solo em solução 1 N de KCl.

Nº da amostra	% de saturação em bases calculada em função da carga negativa permanente	pH (em KCl)
1	13,28	4,10
2	13,47	4,20
3	98,68	5,10
4	89,83	5,10
5	87,85	4,40
6	67,17	4,30
7	34,75	4,20
8	10,71	4,10
9	95,97	4,90
10	95,07	4,60
11	71,08	4,20
12	48,43	4,10
13	43,53	3,80
14	33,13	3,90
15	26,12	3,90
16	23,21	3,90
17	23,42	3,90
18	98,23	4,80
19	97,48	4,90
20	57,58	4,10
21	55,39	4,00
22	99,10	5,10
23	98,73	5,50
24	88,12	4,30
25	77,93	4,20
26	67,35	4,40
27	73,20	4,30
28	56,72	4,30
29	40,00	4,30
30	92,07	4,60
31	99,74	5,80
32	99,43	5,70
33	13,21	4,30
34	99,36	5,70
35	98,56	5,90
36	99,49	6,30

Coefficiente de correlação  $r = 0,75$

Teste  $t$ , aplicado ao coeficiente de correlação = 6,58, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

QUADRO Nº 5 - Extração de cátions com solução 0,05 normal de  $\text{HNO}_3$  e outras características mais importantes das amostras estudadas.

Nº da amostra	pH (em água)	C g/100g	Equivalentes-miligramas por 100g				
			$\text{PO}_4^{3-}$	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
			(1)				(2)
1	4,70	0,77	0,04	0,22	0,06	0,05	4,72
2	4,70	0,28	0,02	0,15	0,07	0,04	3,95
3	5,40	0,50	0,01	2,16	0,40	0,05	1,55
4	5,70	0,17	0,01	0,69	0,11	0,03	0,33
5	5,10	0,23	0,01	1,40	0,40	0,04	1,87
6	4,90	0,20	0,01	1,00	0,20	0,04	1,67
7	4,80	0,42	0,02	0,43	0,35	0,19	3,14
8	4,80	0,29	0,01	0,30	0,07	0,19	3,78
9	5,30	0,49	0,02	2,24	0,56	0,07	2,28
10	5,20	0,21	0,01	1,43	0,64	0,05	0,94
11	5,10	0,23	0,01	1,64	0,76	0,06	2,60
12	4,90	0,18	0,01	0,88	0,68	0,06	2,30
13	4,60	0,94	0,07	1,35	0,78	0,19	6,58
14	4,40	0,90	0,06	0,87	0,40	0,10	6,74
15	4,40	0,65	0,03	0,63	0,22	0,09	6,38
16	4,40	0,56	0,02	0,60	0,52	0,09	7,40
17	4,40	0,37	0,02	0,62	0,56	0,10	7,50
18	5,20	0,89	0,02	2,76	0,72	0,23	2,51
19	5,60	0,22	0,01	1,16	0,36	0,11	0,60
20	4,90	0,32	tr.§	2,16	0,80	0,12	4,91
21	4,90	0,17	tr.§	1,20	0,64	0,37	3,73
22	5,50	0,69	0,02	3,04	0,40	0,10	1,44
23	6,20	0,23	0,04	1,78	0,62	0,07	0,42
24	5,30	0,26	0,01	2,38	0,96	0,18	2,19
25	5,80	0,22	0,01	1,72	0,85	0,33	2,43
26	4,80	0,60	0,02	0,83	0,65	0,06	4,46
27	4,80	1,10	0,07	1,53	0,48	0,06	6,05
28	4,80	0,98	0,02	1,02	0,31	0,05	6,25
29	5,10	0,73	0,01	0,68	0,09	0,03	6,55
30	5,20	1,16	0,06	2,64	0,88	0,04	5,88
31	6,40	1,54	0,03	6,39	1,20	0,08	2,57
32	5,90	1,35	0,04	6,53	0,90	0,05	3,41
33	4,80	0,56	0,05	0,32	0,26	0,04	5,38
34	5,90	1,10	0,02	6,52	0,81	0,09	2,05
35	6,30	0,56	0,07	4,28	0,68	0,07	1,10
36	6,50	0,27	0,07	3,16	0,60	0,05	1,24

§tr. = traços, isto é, menos de 0,01 e.mg por 100 g de solo.

(1) Fósforo extraído com solução 0,05 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

(2) Hidrogênio trocável extraído com solução normal de acetato de cálcio, pH = 7,0.

Pelos dados que mostra este quadro, pode-se dizer que a maioria das amostras estudadas correspondem a solos ácidos, pobres em matéria orgânica, em bases e em fósforo.

4.2.1 - Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e a porcentagem de saturação em bases, extraídas com solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N.

Os dados obtidos sobre o pH (em água) e os valores calculados da porcentagem de saturação em bases, são apresentados no quadro nº 6.

O cálculo da porcentagem de saturação em bases foi feito levando em conta a extração de cálcio, magnésio e potássio promovida pela solução de ácido nítrico 0,05 N e a extração de hidrogênio trocável com solução 1 N de acetato de cálcio com  $\text{pH} = 7,0$ .

Relacionando a porcentagem de saturação em bases e o pH da suspensão aquosa, obtém-se um coeficiente de correlação  $r = 0,87$ , que comprovado por meio do teste  $t$ , fornece um valor  $10,81$ , que é significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

Já tem sido assinalada na literatura a existência de uma relação linear entre o pH e a porcentagem de saturação em bases (CATANI & GALLO, 1955; GUITIAN & MUNOZ, 1963; PRATT, 1965 a; e RAIJ & SACCHETTO, 1967).

É evidente que o conhecimento da correlação entre a porcentagem de saturação de bases e o pH do solo permite o seu uso em diversos campos da ciência do solo, mas as suas indicações têm caráter geral.

4.2.2 - Relação entre o pH em suspensão aquosa e a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente.

Procurou-se, também, estabelecer a relação entre pH da suspensão aquosa e a porcentagem de saturação em bases, extraídas com a solução de KCl 1 N, isto é, em relação à carga negativa permanente, componente da CTC, cujos dados acham-se apresentados no quadro nº 7.

A importância dessa relação foi salientada por vários investigadores (COLEMAN et al., 1959; TURNER & NICHOL, 1962; CLARK & HILL, 1964; e PRATT, 1965 b). Os citados autores e outros, ad

QUADRO Nº. 6 - Relação entre a porcentagem de saturação em bases e o pH da suspensão aquosa das amostras de solo, empregando-se solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N para a extração das bases e solução 1 N de acetato de cálcio com  $\text{pH} = 7,0$ , para a extração do hidrogênio.

Nº da amostra	Porcentagem de saturação em bases	pH da suspensão aquosa
1	6,54	4,70
2	5,95	4,70
3	63,08	5,40
4	73,28	5,70
5	49,53	5,10
6	42,59	4,90
7	23,42	4,80
8	12,90	4,80
9	55,74	5,30
10	69,28	5,20
11	48,67	5,10
12	41,25	4,90
13	26,04	4,60
14	16,84	4,40
15	12,25	4,40
16	14,01	4,40
17	14,53	4,40
18	59,65	5,20
19	73,03	5,60
20	38,60	4,90
21	37,15	4,90
22	71,08	5,50
23	85,47	6,20
24	61,65	5,30
25	54,15	5,80
26	25,67	4,80
27	25,40	4,80
28	18,09	4,80
29	9,77	5,10
30	37,71	5,20
31	74,63	6,40
32	68,70	5,90
33	10,18	4,80
34	78,15	5,90
35	82,06	6,30
36	75,45	6,50

Coefficiente de correlação  $r = 0,87$

Teste  $t$ , aplicado ao coeficiente de correlação = 0,87, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

QUADRO Nº 7 - Relação entre a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente e o pH da suspensão aquosa do solo.

Nº da amostra	Porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente	pH (H <sub>2</sub> O)
1	13,28	4,70
2	13,47	4,70
3	98,68	5,40
4	89,83	5,70
5	87,85	5,10
6	67,17	4,90
7	34,75	4,80
8	10,71	4,80
9	95,97	5,30
10	95,07	5,20
11	71,08	5,10
12	48,43	4,90
13	43,53	4,60
14	33,13	4,40
15	26,12	4,40
16	23,21	4,40
17	23,42	4,40
18	98,23	5,20
19	97,48	5,60
20	57,58	4,90
21	55,39	4,90
22	99,10	5,50
23	98,73	6,20
24	88,12	5,30
25	77,93	5,80
26	67,35	4,80
27	73,20	4,80
28	56,72	4,80
29	40,00	5,10
30	92,07	5,20
31	99,74	6,40
32	99,43	5,90
33	13,21	4,80
34	99,36	5,90
35	98,56	6,30
36	99,49	6,50

Coefficiente de correlação  $r = 0,76$

Teste  $t$ , aplicado ao coeficiente de correlação = 6,76, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

mitem que a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente, tem grande significação para interpretar diversas características de argila e de solos. Isso porque tanto os cátions cálcio e magnésio como o alumínio e hidrogênio, ligados eletrostaticamente, exerceriam uma ação mais pronta e intensa sobre as propriedades do sistema de que fazem parte, isto é, do solo ou argila.

Relacionando os citados dados do quadro nº 7, obtém-se um coeficiente de correlação  $r = 0,76$ , que comprovado por meio do teste  $t$ , fornece um valor igual a  $6,76$ , significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

4.2.3 - Extração do cálcio e magnésio com solução 1 N de KCl e com solução 0,05 N em  $\text{HNO}_3$ .

Os dados obtidos, referentes ao teor cálcio mais magnésio, extraídos com solução 1 N de KCl, foram comparados com os obtidos através de extração promovida pela solução 0,05 N de  $\text{HNO}_3$  e acham-se apresentados no quadro nº 8.

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística (HALD, 1952) e o teste  $t$  forneceu um valor igual a  $0,649$ , que para 35 graus de liberdade não é significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Evidencia-se, assim, que a extração do cálcio e do magnésio trocáveis ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) ocasionada pela solução de KCl 1 N é equivalente à da solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N, isto é, as duas técnicas de extração são equivalentes, para as amostras estudadas.

A equivalência entre a extração de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , promovida pela solução de KCl 1 N e pela de  $\text{HNO}_3$  0,05 N, no experimento em questão, está indicando que, com certeza, nos solos estudados acham-se ausentes minerais silicatados e carbonatados de cálcio e de magnésio.

4.2.4 - Relação entre o  $\text{Al}^{3+}$  trocável e o  $\text{H}^+$  trocável extraído com solução de acetato de cálcio 1 N, com  $\text{pH} = 7,0$ .

Relacionando os dados obtidos de  $\text{Al}^{3+}$  trocável com os obtidos para  $\text{H}^+$  trocável, extraído com solução de acetato de cálcio normal, com  $\text{pH} = 7,0$  (quadro nº 9), verifica-se que há

QUADRO Nº 8 - Comparação entre o teor de cálcio e magnésio ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) extraído com solução de  $\text{KCl}$  1 N e o extraído com solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N.

Nº da amostra	Teor em $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ em e.mg por 100 g de solo	
	Extração com $\text{KCl}$ 1 N	Extração com $\text{HNO}_3$ 0,05 N
1	0,32	0,28
2	0,33	0,22
3	2,24	2,56
4	0,53	0,79
5	1,88	1,80
6	1,33	1,20
7	0,90	0,78
8	0,36	0,37
9	2,38	2,80
10	2,12	2,07
11	2,36	2,40
12	1,70	1,56
13	2,39	2,13
14	1,64	1,27
15	1,23	0,85
16	1,39	1,12
17	1,48	1,18
18	3,32	3,48
19	1,55	1,52
20	3,04	2,96
21	2,52	1,84
22	3,29	3,44
23	2,34	2,40
24	3,71	3,34
25	3,32	2,54
26	1,32	1,48
27	2,13	2,00
28	1,35	1,33
29	0,79	0,68
30	3,25	3,52
31	7,65	7,49
32	6,96	7,43
33	0,56	0,58
34	6,22	7,23
35	4,78	4,96
36	3,93	3,76

Diferença média,  $\bar{d} = 0,0347$

Variância da diferença,  $s^2 = 0,1032$

Desvio padrão da diferença,  $s_d = 0,3211$

Desvio padrão da diferença média,  $s_{\bar{d}} = 0,0535$

Teste  $t = \bar{d}/s_{\bar{d}} = 0,649$ , não significativo aos níveis de 1 e 5% de probabilidade.

QUADRO Nº 9 - Relação entre o alumínio trocável, extraído com solução 1 N de KCl, e o hidrogênio, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio, com pH = 7,0.

Nº da amostra	Teor trocável, em e.mg por 100 g de solo	
	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>
1	1,57	4,72
2	1,66	3,95
3	tr.	1,53
4	tr.	0,33
5	0,14	1,87
6	0,41	1,67
7	1,39	3,14
8	2,66	3,78
9	tr.	2,28
10	tr.	0,94
11	0,69	2,60
12	1,42	2,30
13	2,71	6,58
14	2,76	6,74
15	3,03	6,38
16	4,14	7,40
17	4,44	7,50
18	tr.	2,51
19	tr.	0,60
20	1,98	4,91
21	1,74	3,73
22	tr.	1,44
23	tr.	0,42
24	0,31	2,19
25	0,60	2,43
26	0,36	4,46
27	0,41	6,05
28	0,61	6,25
29	0,80	6,55
30	0,20	5,88
31	tr.	2,57
32	tr.	3,41
33	0,60	5,38
34	tr.	2,05
35	tr.	1,10
36	tr.	1,24

Coefficiente de correlação  $r = 0,57$ .

Teste  $t$  aplicado ao coeficiente de correlação = 3,16, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

uma certa correlação entre os citados dados, com um coeficiente  $r = 0,57$ . O teste  $t$  fornece um valor igual a 3,16, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

4.2.5 - Relação entre o  $Al^{3+}$  trocável e o pH do solo em suspensão aquosa.

Procurou-se relacionar também o teor de  $Al^{3+}$  trocável com o valor do pH obtido em suspensão aquosa (quadro nº 10).

Examinando-se a relação entre o teor de alumínio trocável e o pH em suspensão aquosa, pode-se notar que, salvo a amostra nº 25, cujo teor de  $Al^{3+}$  é de 0,60 e.mg por 100 g de solo, as demais apresentam apenas traços de alumínio trocável, quando o pH é 5,4 ou maior. Uma noção semi-quantitativa sobre a variação do teor de alumínio em meio aquoso, em função da variação do pH da solução, pode ser obtida através da expressão 1, calculada a partir do valor do produto de solubilidade da gibsite  $pK_g = 33,8$  fornecido por LINDSAY & MORENO (1960) e do produto iônico da água,  $pK_a = 14$ .

$$pAl^{3+} = 3 \cdot pH - 8,2 \quad (1)$$

Vê-se que uma pequena variação no pH ocasiona uma variação pronunciada na concentração em alumínio.

A relação entre a concentração de alumínio trocável (para valores iguais a 0,10 e.mg por 100 g de solo ou maiores) e o pH em suspensão aquosa das amostras dos solos estudados, apresenta um valor negativo para o coeficiente de correlação, isto é,  $r = -0,70$ , que comprovado pelo teste  $t$  fornece um valor 4,52, significativo aos níveis de 5 e 1%, para 21 graus de liberdade.

Em resumo, há uma relação entre a concentração de alumínio trocável e o pH do solo. Já foi constatado (BRAUNER & CATTANI, 1967), que a elevação do pH de alguns solos podzólicos e latosólicos do Brasil, pode determinar uma variação mais ou menos pronunciada no teor em alumínio trocável, dependendo de diversas características do solo.

4.2.6 - Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e o hidrogênio trocável, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio.

Há uma tendência geral, nas amostras estudadas, do pH

QUADRO Nº 10 - Relação entre o teor de alumínio trocável e o pH do solo em suspensão aquosa.

Nº da amostra	Al <sup>3+</sup> e.mg/100g de solo	pH em suspensão aquosa
1	1,57	4,70
2	1,66	4,70
3	tr.	5,40
4	tr.	5,70
5	0,14	5,10
6	0,41	4,90
7	1,39	4,80
8	2,66	4,80
9	tr.	5,30
10	tr.	5,20
11	0,69	5,10
12	1,42	4,90
13	2,71	4,60
14	2,76	4,40
15	3,03	4,40
16	4,14	4,40
17	4,44	4,40
18	tr.	5,20
19	tr.	5,60
20	1,98	4,90
21	1,74	4,90
22	tr.	5,50
23	tr.	6,20
24	0,31	5,30
25	0,60	5,80
26	0,36	4,80
27	0,41	4,80
28	0,61	4,80
29	0,80	5,10
30	0,20	5,20
31	tr.	6,40
32	tr.	5,90
33	0,60	4,80
34	tr.	5,90
35	tr.	6,30
36	tr.	6,50

Coefficiente de correlação  $r = -0,70$

Teste  $t = 4,52$ , significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

diminuir quando aumenta o valor do  $H^+$ , extraído com solução normal de acetato de cálcio com  $pH = 7,0$  (quadro nº 11). Relacionando as citadas características obtém-se um coeficiente de correlação  $r = -0,74$ , que comprovado pelo teste  $t$  fornece um valor igual a  $6,43$ , significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

QUADRO Nº 11 - Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e o hidrogênio trocável, extraído com solução 1. N de acetato de cálcio, com pH = 7,0.

Nº da amostra	pH em suspensão aquosa	H <sup>+</sup> trocável, extraído com 1 N de acetato de cálcio a pH=7,0
1	4,70	4,72
2	4,70	3,95
3	5,40	1,53
4	5,70	0,33
5	5,10	1,87
6	4,90	1,67
7	4,80	3,14
8	4,80	3,78
9	5,30	2,28
10	5,20	0,94
11	5,10	2,60
12	4,90	2,30
13	4,60	6,58
14	4,40	6,74
15	4,40	6,38
16	4,40	7,40
17	4,40	7,50
18	5,20	2,51
19	5,60	0,60
20	4,90	4,91
21	4,90	3,73
22	5,50	1,44
23	6,10	0,42
24	5,30	2,19
25	5,80	2,43
26	4,80	4,46
27	4,80	6,05
28	4,80	6,25
29	5,10	6,55
30	5,20	5,88
31	6,40	2,57
32	5,90	3,41
33	4,80	5,38
34	5,90	2,05
35	6,30	1,10
36	6,50	1,24

Coefficiente de correlação  $r = -0,74$

Teste  $t$  aplicado ao coeficiente de correlação = 6,43, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

## 5 - CONCLUSÕES

Os dados obtidos e a discussão dos mesmos permitem tirar as seguintes conclusões:

5.1 - A carga negativa permanente dos solos estudados é muito baixa e não passa de 7,64 e.mg por 100 g na amostra nº 31. Grande parte da carga negativa permanente está neutralizada pelo alumínio em muitas das amostras analisadas.

5.2 - A quantidade de cálcio mais magnésio extraída com solução 1 N de KCl é equivalente à extraída pela solução 0,05 N de  $\text{HNO}_3$  ( $t = 0,649$ , não significativo a 5 e 1% de probabilidade), evidenciando que os solos estudados, provavelmente, não apresentam minerais primários silicatados dos citados cátions ou carbonatos.

5.3 - A porcentagem de saturação de bases, calculada em função da carga negativa permanente, está correlacionada com o pH do solo determinado na suspensão em solução de KCl 1 N ( $r = 0,75$  e  $t = 6,58$ , significativo a 5 e 1% de probabilidade) e com o pH determinado em suspensão aquosa ( $r = 0,76$  e  $t = 6,76$ , significativo a 5 e 1% de probabilidade).

5.4 - A porcentagem de saturação de bases, calculada através da extração de bases com solução de  $\text{HNO}_3$  0,05 N e da extração do hidrogênio trocável com solução de acetato de cálcio - 1 N com pH = 7,0, está correlacionada com o pH determinado na suspensão aquosa ( $r = 0,87$ ,  $t = 10,81$ , significativo a 5 e 1% de probabilidade).

5.5 - O teor de alumínio trocável correlaciona-se com o pH determinado em suspensão aquosa ( $r = 0,70$  e  $t = 4,58$ , significativo a 5 e 1% de probabilidade), com o pH determinado em suspensão de solução 1 N de KCl ( $r = 0,81$  e  $t = 6,40$ , significativo a 1 e 5% de probabilidade) e com o teor de hidrogênio trocável extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0 ( $r = 0,57$  e  $t = 3,16$ , significativo a 1 e 5% de probabilidade).

5.6 - O pH determinado em suspensão aquosa correlaciona-se com o teor de hidrogênio trocável, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0 ( $r = -0,74$ ,  $t = 6,43$ , significativo a 1 e 5% de probabilidade).

## 6 - RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo extrair e determinar diversos íons, como o alumínio, hidrogênio, cálcio e magnésio que se acham ligados aos colóides do solo por eletrovalência, em alguns solos do Município de Piracicaba. Além disso, constitui também finalidade deste trabalho relacionar as diversas características dos solos estudados a fim de esclarecer vários aspectos considerados importantes na química do solo.

Trinta e seis amostras de solos correspondentes aos horizontes superficiais e subsuperficiais de dez séries do citado Município, foram submetidas à extração com solução de 1 N de KCl e no extrato foram determinados os cátions já mencionados, além de determinar o pH em suspensão da solução 1 N em KCl.

Nas mesmas amostras foram determinados: pH em suspensão aquosa, carbono total, cálcio, magnésio e potássio extraídos com solução 0,05 N de  $\text{HNO}_3$  e hidrogênio extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0.

Os dados obtidos permitem concluir que a carga negativa permanente dos colóides dos solos estudados é muito baixa e que uma fração elevada da mesma é neutralizada pelo alumínio, em muitas das amostras analisadas.

Verificou-se, também, que o teor de alumínio trocável correlaciona-se tanto com o pH determinado em suspensão aquosa, como com o determinado em suspensão de solução 1 N de KCl e com o hidrogênio, extraído com solução de acetato de cálcio 1 N, com pH = 7,0.

A porcentagem de saturação de bases, calculada em função da carga permanente e a calculada em função da carga dependente do pH, correlaciona-se com o pH do solo.

Finalmente, constatou-se que o teor de cálcio mais magnésio extraído com solução 1 N de KCl é equivalente ao extraído com solução 0,05 N de  $\text{HNO}_3$ , indicando que, provavelmente, os solos estudados não apresentam minerais silicatados ou carbonatados dos mencionados cátions.

## 6.1 - RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido extraer y determinar varios iones, como ser: aluminio, hidrógeno, calcio y magnesio, los que se encuentran unidos a los coloides del suelo por enlaces electrovalentes, de suelos del Municipio de Piracicaba. Como así también relacionar las diversas características de los suelos estudiados, a fin de aclarar varios aspectos considerados de importancia en química del suelo.

Treinta y seis muestras de horizontes superficiales y subsuperficiales, correspondientes a diez Series de suelo de este Municipio, se sometieron a extracción con solución 1 N de KCl y en sus extractos se determinaron: los iones antes señalados, así como el pH en suspensión de solución 1 N de KCl.

Además estas muestras se analizaron para: pH en suspensión acuosa, carbono total; calcio, magnesio y potasio extraído con solución 0,05 N de  $\text{HNO}_3$  e hidrógeno extraído con solución 1 N de acetato de calcio pH 7.

Los resultados obtenidos permiten concluir que, la carga negativa permanente, de los coloides de los suelos estudiados, es muy baja y que una elevada fracción de ella es neutralizada, por aluminio, en varias de las muestras analizadas.

Se verifico también que el contenido en aluminio de intercambio se correlaciona tanto con el pH determinado en la suspensión de la solución 1 N de KCl como al extraído con solución de acetato de calcio 1 N y pH 7.

El porcentaje de saturación en bases, calculado en función de la carga permanente y de la dependiente del pH, se correlacionan con el pH del suelo.

Por último se constato, que la cantidad extraída de calcio más magnesio, con solución 1 N de KCl es equivalente a la extraída con solución 0,05 N de  $\text{HNO}_3$ , indicando que, probablemente, los suelos estudiados no presentan minerales silicatados o carbonatos de estos cationes.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- BLANCHET, R., PERIGAÜD, S., CHAUMONT, C. & NADEAU, J.C. 1960. Acidité D'Échange et Aluminium Libre ou Échangeable. des Sols. Ann.Agron. 11:621-649.
- BRAUNER, J.L., CATANI, R.A. & BITTENCOURT, W. 1966 - Extração e Determinação do Alumínio Trocável do Solo. No prelo dos ANAIS DA E.S.A. "Luiz de Queiroz". Vol. 23.
- & ----- 1967 - Variação no Teor de Alumínio Trocável do Solo Influenciado pela Aplicação de Carbonato de Cálcio. Trabalho apresentado ao XI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. No prelo dos ANAIS da E.S.A. "Luiz de Queiroz". Vol. 24.
- CATANI, R.A., GALLO, J.R. & GARGANTINI, H. 1955 - Amostragem de Solo, Métodos de Análise, Interpretação e Indicações Gerais para Fins de Fertilidade. Boletim nº 69 do Instituto Agrônomo de Campinas. 29 pp.
- , & ----- 1955 - Avaliação da Exigência em Cálcio dos Solos do Estado de São Paulo, Mediante Correlação entre o pH e a Porcentagem de Saturação em Basés. Revista de Agricultura, Piracicaba, Brasil, 30:49-60.
- CLARK, J.S. & HILL, R.G. 1964 - The pH-Percent Base Saturation Relationship of Soils. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 28:490-492.
- COLEMAN, N.T. & MEHLICH, A. 1957 - The Chemistry of Soil pH. - The United States Department of Agriculture. Yearbook: pp 72-79.
- , KAMPRATH, E.J. & WEED, S.B. 1958 - Liming. Adv.in Agron. 10:475-522.
- , WEED, S.B. & McCRACKEN, R.J. 1959 - Cation-Exchange Capacity and Exchangeable Cations in Piedmont Soils of North Carolina. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 23:146-149.
- COMISSÃO DE SOLOS 1960 - Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Boletim nº 12. R.J.Brasil. 634 pp.
- GILLY, G. 1958 - Acidité et Aluminium Échangeable. Ann.Agron. - 9:679-691.
- GLÓRIA, N.A., Da, CATANI, R.A. & MATUO, T. 1964 - Método do EDTA na Determinação do Cálcio e Magnésio Trocável do Solo. - ANAIS da E.S.A. "Luiz de Queiroz". 21:220-228.

- GUITIAN, F. & MUÑOZ, M. 1957 - El Encalado de los Suelos de Zona Húmeda. Anal. Edaf. 16:1017-1097.
- ~~\_\_\_\_\_~~ & ~~\_\_\_\_\_~~ 1963 - Curvas pH/grado de Saturação de Suelos. Anal. Edaf. 22:1-8.
- HALD, A. 1952 - Statistical Theory with Engineering Applications. J. Wiley & Sons, Inc. New York. 783 pp.
- HUTCHINSON, C.E. 1943 - The Biogeochemistry of Aluminum and of Certain Related Elements. Quart. Rev. Biol. 18:1-29.
- JENNY, H. 1961 - Reflections on the Soil Acidity Merry-Go-Round. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25:428-432.
- LIN, C. & COLEMAN, N.T. 1960 - The Measurement of Exchangeable Aluminum in Soils and Clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24:444-446.
- LINDSAY, W.L., PEECH, M. & CLARK, J.S. 1959 - Determination of Aluminum Ion Activity in Soils Extracts. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23:266-269.
- ~~\_\_\_\_\_~~ & MORENO, E.C. 1960 - Phosphate Phase Equilibria in Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24:177-182.
- MARSHALL, C.E. 1964 - The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. John Wiley & Sons Inc. New York. 388 pp.
- McLEAN, E.O., HEDDLESON, M.R., BARTLETT, R.J. & HOLOWAYCHUK, N. 1958 - Aluminum in Soils. I. Extraction Methods and Magnitude in Clays and Ohio Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22:382-387.
- ~~\_\_\_\_\_~~, HEDDLESON & POST, G.J. 1959 - Aluminum in Soils. III. A Comparison of Extraction Methods in Soils and Clay. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23:289-293.
- MEHLICH, A. 1948 - Determination of Cation- and Anion-Exchange Properties of Soils. Soil Sci. 66:429-445.
- ~~\_\_\_\_\_~~ 1964 - Influence of Sorbed Hydroxyl and Sulfate on Neutralization of Soil Acidity. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28:492-496.
- MOORE, W.J. 1962 - Physical Chemistry. Third edition. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs. N.J. 844 pp.
- NYE, P., CRAIG, D., COLEMAN, N.T. & RAGLAND, J.L. 1961 - Ion Exchange Equilibria Involving Aluminum. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25:14-17.

- PIMENTEL GOMES, F. 1967 - Iniciação Estatística. Livraria Nobel S.A. 205 pp.
- PRATT, P.F. 1961 - Effect of pH on the Cation-Exchange Capacity of Surface Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25:96-98.
- & BAIR, F.L. 1961 - A Comparison of Three Reagents for the Extraction of Aluminum from Soils. Soil Sci. 91: 357-359.
- 1965a - Relatório Final. Instituto de Pesquisas IRI. Contrato USAID. (Mimeografado). 84 pp.
- 1965b - Acidez do solo. Seminário proferido na E.S. A. "Luiz de Queiroz". (Mimeografado) 8 pp.
- 1966 - Química do Solo. Convênio MA/DPFS-USAID/BRASIL. (Mimeografado). 88 pp.
- RAIJ VAN, B. & SACCHETTO, M.T.D. 1967 - Relações Entre o pH e o Grau de Saturação em Bases do Solo. Trabalho apresentado ao XI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizado em Brasília.
- RANZANI, G., FREIRE, O. & KINJO, T. 1966 - Carta de Solos do Município de Piracicaba. Centro de Estudos de Solos. ESALQ - USP. Piracicaba. (Mimeografado). 85 pp.
- SCHOFIELD, R.K. 1949 - Effect of pH on Electric Charges Carried by Clay particles. J. Soil Sci. 1:1-8.
- TURNER, R.C. & NICHOL, W.E. 1962 - A Study of the Lime Potential: 2. Relation Between Lime Potential and Per Cent Base Saturation of Negative Charged Clay in Aqueous Salt Suspensions. Soil. Sci. 94:58-63.
- YUAN, T.L. & FISKELL, J.G.A. 1959 - Aluminum studies: II the Extraction of Aluminum from some Florida Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23:202-205.
- ZAMBRANO, L. & URRUTIA, B. 1965 - Intercambio Cationico de Algunos Grandes Grupos de Suelos Chilenos. Est. Exp. Agronómica. Univ. de Chile. Boletim Técnico 21. 18 pp.
- WIKLANDER, L. 1964 - Cation and Anion Exchange Phenomena. Em - Chemistry of the Soil. Edit. por F.E. Bear: Reinhold Publishing Corporation, New York. pp 163-207.