

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DE
SOLOS PELA TITULAÇÃO DIRETA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alex Fabiano Giuliani

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DE SOLOS PELA TITULAÇÃO DIRETA

Alex Fabiano Giuliani

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo**

Orientador: Prof. João Kaminski

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DE SOLOS PELA
TITULAÇÃO DIRETA**

elaborada por
Alex Fabiano Giuliani

como requisito parcial para obtenção do grau de
MESTRE EM CIÊNCIA DO SOLO

COMISSÃO EXAMINADORA

João Kaminski, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Carlos Alberto Casali, Dr. (UTFPR)

Gustavo Brunetto, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 23 de Abril de 2015.

Às pessoas fundamentais na minha caminhada:

Meus pais, **Nestor (*in memorian*)** e **Olga**

Meus filhos **Isadora** e **Henrique**

Meu orientador, **João Kaminski**

Dedico este trabalho.

*“Se não houver frutos,
valeu a beleza das flores;
se não houver flores,
valeu a sombra das folhas;
se não houver folhas,
valeu a intenção da semente”.*

HENFILL

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de vida.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Departamento de Solos pela oportunidade de realizar o curso de pós-graduação.

À minha família, pelo apoio e confiança, principalmente meu pai Nestor, que onde estiver, estaria orgulhoso desse momento e a minha mãe Olga que soube entender a distância e minha ausência, e que sempre apostou junto comigo nos meus sonhos.

Aos meus filhos Isadora e Henrique que souberam compartilhar o tempo, tão escasso nessa nossa longa caminhada, recheada de dificuldades.

À minha irmã Marlova e sua família, pelo auxílio nas horas mais difíceis durante os últimos anos.

Ao meu orientador e grande amigo, professor João Kaminski pelos preciosos ensinamentos, oportunidades, apoio e amizade durante a realização deste curso e de muitos outros trabalhos, exemplo de honestidade, dedicação e humanismo.

Ao professor Danilo Rheinheimer dos Santos pelo apoio incessante nos momentos difíceis e a gratidão pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Ao professor Ricardo Bergamo Schenatto pelo auxílio no tratamento estatístico dos dados.

Aos demais professores do PPGCS, pela oportunidade de convívio e pelos ensinamentos.

Aos professores Gustavo Brunetto e Carlos Alberto Casali pela colaboração e composição da banca avaliadora.

Aos colegas do Departamento de Solos Eunice Figuera, Antônio Bassaco e Heverton Heinz pelo chimarrão e apoio em momentos difíceis.

Ao CNPq pela concessão de financiamento ao trabalho realizado.

Aos demais bolsistas do laboratório de Química e Fertilidade do Solo.

Especialmente aos bolsistas Rogério Piccin e Roque Júnior Sartori Bellinaso, pelo apoio intenso durante todo o processo.

Muito obrigado!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ POTENCIAL DE SOLOS PELA TITULAÇÃO DIRETA

AUTOR: ALEX FABIANO GIULIANI

ORIENTADOR: JOÃO KAMINSKI

Santa Maria, 23 de Abril de 2015.

A calibração do Tampão SMP ou do Tampão TSM para uso na estimativa da acidez potencial do solo (H+Al), utiliza a titulação direta com incubação do solo com carbonato de cálcio por um período de até 180 dias, o que torna o método oneroso. Já a extração da acidez potencial pelo acetato de cálcio é limitada quando os valores de (H+Al) alcançam $7,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ou índice TSM/SMP menor que 5,5. Então, surge como alternativa a realização de incubação com hidróxido de cálcio, que além de gerar resultados em 5 dias, apresenta dados com boa relação com a incubação com carbonato de cálcio. O objetivo do trabalho foi avaliar a incubação do solo com hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio, com extração por acetato de cálcio como métodos para determinar a H+Al do solo. O trabalho foi realizado nos anos de 2013 e 2014 no Laboratório de Química e Fertilidade de Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria, RS. Foram estudados 39 solos do Brasil em porções de 1 kg para incubação com carbonato de cálcio, as quais foram incubadas com 50, 75, 100, 125 e 150% da acidez potencial a pH 7,0 estimada pelo TSM, com 5 repetições por tratamento, sendo denominada "incubação longa". Já a incubação do solo com hidróxido de cálcio, com o mesmo número de solos, consistiu de porções de 40 g de solo incubados por 5 dias em estufa a 30°C com solução de hidróxido de cálcio nas mesmas porcentagens do carbonato de cálcio, porém com adição de reagente sólido para os valores de H+Al acima de $8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, sendo chamada de "incubação curta". Também se realizou a extração da H+Al com acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0 com o mesmo número de solos, com 4 repetições. Os resultados obtidos mostram uma relação positiva entre os dois métodos de incubação, indicando que é possível substituir a incubação com longa pela incubação curta para obter a H+Al do solo sem comprometer a interpretação dos resultados.

Palavras-chave: Incubação, hidróxido de cálcio, H+Al.

ABSTRACT

Master Dissertation
Post-Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

ESTIMATION OF SOIL POTENTIAL ACIDITY BY DIRECT TITRATION

AUTHOR: ALEX FABIANO GIULIANI

ADVISOR: JOÃO KAMINSKI

Santa Maria, Aprilth 23, 2015

The calibration of the solution SMP or the solution TSM for their use to estimate the soil potential acidity (H+Al) uses the direct soil titration by incubation with calcium carbonate for a period of 180 days, which makes the method laborious. Also, the extraction of potential acidity by calcium acetate is limited when the values of (H+Al) reach $7.0 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$, or index TSM/SMP less than 5.5. Therefore, there is an alternative method of incubation with calcium hydroxide, which generates results in 5 days as well as shows similar data to the calcium carbonate. The objective of this study was to evaluate the soil incubation with calcium hydroxide and calcium carbonate, with calcium acetate extraction as methods for determining the soil H+Al. A total of 39 diverse soil types from whole Brazil was collected and a portion of 1 kg from each soil was incubated with calcium carbonate at 50, 75, 100, 125 and 150 % of potential acidity at pH 7.0, estimated by TSM and termed as "long incubation". As the "short incubation" consisted of portions of 40 g soil incubated for 5 days in an incubator at 30°C with calcium hydroxide solution in the same percentages of calcium carbonate but with addition of solid reagent of H+Al values above $8 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$. We also carried the extraction of with 0.5 mol L^{-1} calcium acetate at pH 7.0 with 5 replicates of the samples. The results showed a positive correlation between the two incubation methods which indicates that it is possible to replace calcium carbonate incubation method with calcium hydroxide incubation to obtain the H+Al without compromising the interpretation of results.

Key words: incubation, calcium hydroxide, H+Al.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo de embalagem utilizado para incubação longa em casa de vegetação.....	33
Figura 2 - Recipientes utilizados para incubação curta em estufa com ventilação forçada e temperatura controlada	35
Figura 3 - Curvas de calibração entre acidez potencial “real” e o índice TSM para os três métodos testados	40
Figura 4 - Relação entre o índice TSM e a estimativa da H+Al por carbonato de cálcio; Relação entre o índice TSM e a estimativa da H+Al por hidróxido de cálcio; Relação entre o índice TSM e a estimativa da H+Al por acetato de cálcio.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Distribuição dos locais de coleta dos solos estudados no território brasileiro.....	29
Tabela 2 - Características dos solos utilizados no experimento.....	30
Tabela 3 - Acidez potencial em $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ determinada pela titulação direta dos solos e estimada pela extração com acetato de cálcio	37
Tabela 4 - Predição da acidez potencial a pH 7,0 a partir das curvas ajustadas com dados da acidez “real” obtida pelas incubações longa e curta e extração por acetato de cálcio.	40
Tabela 5 - Comparativo sobre o efeito da aplicação de clorofórmio na variação do pH na incubação com Ca(OH)_2 de 9 solos estudados.	43

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 - Procedimento analítico recomendado para “incubação curta”	52
Anexo 2 - Tabela geral de caracterização dos atributos ligados à acidez dos solos	54

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	13
2 - OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 - A acidez do solo.....	17
3.2 - Métodos de incubação de solo.....	18
3.3 - Extração da acidez potencial por acetato de cálcio	20
3.4 - A determinação acidez potencial pelo SMP	21
3.5 - A determinação acidez potencial pelo TSM	23
3.6 - A determinação da acidez potencial pelo hidróxido de cálcio	24
4 - MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 - Incubação de solo com CaCO_3 (incubação longa)	32
4.2 - Incubação úmida de solo com Ca(OH)_2 (incubação curta)	34
4.3 - Determinação da acidez potencial pelo $\text{Ca(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	35
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 - Adição de clorofórmio na “incubação curta”	41
6 - CONCLUSÕES.....	44
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 - INTRODUÇÃO

A determinação da acidez potencial “real” do solo (H+Al) é realizada por meio de incubação com doses crescentes de uma base, normalmente carbonato de cálcio (CaCO₃), até elevar o pH a um índice desejado. Esse método é bastante oneroso, pois demanda aproximadamente 180 dias para ser executado, o que limita o seu uso em nível de laboratório de rotina. Nesse sentido, para estimar os valores da acidez potencial, confeccionam-se equações que correlacionam os valores de H+Al com métodos que tenham relação com parâmetros de acidez do solo e que sejam executados em nível de rotina, como valores de pH-TSM.

Em algumas regiões do Brasil, utiliza-se também o método do acetato de cálcio para determinar o valor de H+Al do solo, contudo, estes valores obtidos são confiáveis apenas para solos que possuem valores de H+Al inferiores aos valores de 10 cmol_c dm⁻³ (VETTORI et al., 1969). Portanto, ele é um método mais para estimativa do que para determinação da H+Al. A quantificação da H+Al do solo representa a quantidade de base necessária para neutralizá-la ou, em última análise, a necessidade de calcário para o solo. Assim, é importante destacar que estequiometricamente 1 cmol_c dm⁻³ de acidez é neutralizado pelo mesmo valor em base, o que para o solo corresponde a uma t ha⁻¹ de carbonato de cálcio, se considerar camada de 0-20 cm e d=1 kg dm⁻³. Por isso, para elevar o pH do solo até 6,0, a quantidade em t ha⁻¹ de calcário é numericamente igual à acidez titulável a pH 6,0 (KAMINSKI, 1974; VOLKWEISS, 1989).

Vários têm sido os métodos propostos para estimar a H+Al ou a necessidade de calcário de solos. Dentre eles, se destaca o que usa o acetato de cálcio 0,5 M a pH 7,0 como extrator (VETTORI, 1969) e o SMP (SHOEMAKER et al., 1961), cuja diferença procedimental, para a estimativa a que se destina, é de que o acetato de cálcio necessita de uma titulação colorimétrica, enquanto outros métodos, como o SMP, valem-se de titulação potenciométrica de um só ponto. Por essa razão, o SMP necessita de calibração prévia para a sua adoção, como descrito em Kaminski (1974), mas a correlação entre ambos é muito alta, o que é de se esperar, já que ambos medem formas de acidez similares (KAMINSKI, 1974).

Estudando 16 diferentes calibrações no país e testando 11 delas, Casali et al., (2004) constataram que apenas três estimam valores similares de H+Al num mesmo

tipo de solo. Também Gama et al., (2013) encontraram grande descompasso na estimativa da H+Al pelas equações calibradas em diferentes regiões do Brasil. Esses resultados podem ser atribuídos ao fato de que os trabalhos de calibração realizados para a estimativa do H+Al pelo SMP terem, em geral, ajustado equações para grupos de solos com características semelhantes e encontrados em regiões específicas, ou mesmo usar um extrator que subestima a H+Al como método de determinação dessa acidez.

Embora Quaggio et al., (1985) e mais recentemente Gama et al., (2013) salientem que essas calibrações devem ser regionais, isso pode ser visto como um contrassenso, já que originalmente se recomendava um único método de estimativa da acidez potencial, a extração com acetato de cálcio 0,5 M tamponado a pH 7,0 (VETTORI, 1969) para todo e qualquer tipo de solo em qualquer região de ocorrência. Por outro lado, se solos de uma mesma região fisiográfica nem sempre apresentam grande variação nos teores da acidez potencial, isso não indica que necessitem de uma curva de calibração exclusiva, pois podem usar apenas um segmento de uma curva mais ampla. Além disso, Silva (2005), estudando 99 solos ocorrentes no Brasil destaca que a forma atual de estimativa da acidez potencial, em função do uso de acetato como método padrão, é estimada a pH inferior a 7,0, como já havia sido observado por Kaminski et al., (2002) e anteriormente constatado por Ernani & Almeida (1986). Isso é consequência do uso do extrator acetato, que subestima a acidez potencial em solos muito ácidos. Os dados obtidos por extração pelo acetato, que sabidamente subestima o seu valor no solo, como alertado por vários autores, como o próprio Vettori (1969), por Ernani & Almeida (1986) e por Kaminski et al., (2002), principalmente quando os valores de H+Al atingem mais de $10 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Por isso, a necessidade de se adaptar uma metodologia que seja mais rápida, com a mesma confiabilidade da titulação direta, que não polua o ambiente e não seja tóxico ao manejo humano.

Muito em função desses fatores, através da substituição de algumas bases tamponantes e variações nas concentrações das suas demais bases, originou-se o Tampão Santa Maria (TSM), com boa correlação com o SMP, tanto na estimativa da acidez potencial como nos procedimentos laboratoriais de análise (TOLEDO et al., 2012). Este método é mais limpo, não gera resíduos tóxicos e não tem necessidade de tratamento do descarte, por isso tem uma boa possibilidade de ser adotado pelos Laboratórios de Análise de Solo (LAS) do Brasil. No entanto, como todo extrator que

usa titulação potenciométrica de um só ponto, tem necessidade de calibração prévia para que possa gerar resultados confiáveis. Mesmo que o TSM possa ser empregado em substituição ao SMP usado no RS/SC, sem a necessidade de uma calibração prévia, não é possível sua adoção imediata para as demais regiões do Brasil, onde os laboratórios de análise de solo empregam outra composição do tampão SMP e procedimentos analíticos diferentes daqueles utilizados no RS/SC.

Uma das dificuldades para o uso da titulação direta para a calibração dos métodos, como o método TSM, por exemplo, é que ela requer um período de incubação que pode chegar a 180 dias, o que desestimula o seu emprego, então se adota a estimativa da H+Al do solo, para o ajuste das equações de predição de doses de corretivos.

A metodologia proposta por Liu et al., (2004) admite que a incubação de solos ácidos possa ser realizada em um período de tempo muito curto, em torno de 30 minutos após a adição de uma base Ca(OH)_2 e concentração de 0,022 M, efetuando a leitura dos três primeiros pontos e estimando o restante da curva por uma equação matemática. Entretanto, esse método estima apenas 80% da H+Al dos solos estudados, o que reflete na recomendação de calagem, subestimando as quantidades de corretivo necessárias para elevar o pH do solo a valores desejados. E ainda, este método também possui limitações, pois a solução de Ca(OH)_2 utilizada não ultrapassa a concentração de 0,025 M, o que, numa relação solo: solução de 2:1, seria possível neutralizar a acidez de até $8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Para seu uso, os autores sugerem a adição de 3 gotas de clorofórmio em cada amostra para eliminação da atividade microbiana e também deve ser testada a adição de Ca(OH)_2 sólido para completar a necessidade de base para solos com acidez mais elevada, que talvez aumente o tempo de reação, mas, mesmo assim, seria muito menor do que com uso de CaCO_3 .

Assim, a proposta de Liu et al., (2004 e 2005) parece ser uma boa alternativa a ser testada, pois em, aproximadamente, uma semana, talvez seja possível obter esses dados para uso, não como rotina, mas como recomendação da necessidade de calagem e principalmente para a calibração de outros métodos, normalmente as soluções tampão, como o SMP/TSM com boa correlação, podendo substituir o método do CaCO_3 como base, este, recomendado aceito em todo o Brasil.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o método de determinação da acidez potencial do solo por meio da titulação direta com hidróxido de cálcio, relacionando-o com a incubação com carbonato de cálcio e extração por acetato de cálcio.

2.2 Objetivos específicos

- Incubar os solos com CaCO_3 (incubação longa) e com Ca(OH)_2 (incubação curta) e a extração da H+Al com acetato de cálcio.
- Obter os resultados entre os métodos de determinação da acidez potencial dos solos: incubação longa, incubação curta e extração por acetato de cálcio da acidez potencial.
- Gerar uma curva de estimativa da acidez potencial para solos ácidos através da incubação com Ca(OH)_2 e relacioná-la com os valores de pH-TSM.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A acidez do solo

A acidez é o principal fator de degradação química do solo e abrange áreas extensas de solos em todas as regiões do Brasil. Entre as causas químicas capazes de ocasionar a acidez do solo, destacam-se a água da chuva pela dissociação do ácido carbônico, a decomposição de compostos orgânicos através da dissociação de prótons de grupamentos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e de restos culturais, a adição de fertilizantes nitrogenados como a uréia, o sulfato de amônio e a lixiviação de cátions como cálcio, potássio e magnésio (SÁ, 1993; WIETHÖLTER, 2000 e 2002). Os cultivos sucessivos de culturas no solo também geram um processo de acidificação, em função de perdas e absorção pelas plantas de cátions básicos, pela mineralização de materiais orgânicos e em função da nitrificação (KAMINSKI, 1974; SÁ, 1993; PÖTTKER e BEN, 1998; WIETHÖLTER, 2002).

Os solos podem ser naturalmente ácidos em razão da pobreza do material de origem em cálcio, magnésio, potássio e sódio, que são as bases trocáveis do solo ou da intensidade dos processos de intemperização, que resultam em maiores teores de hidrogênio e alumínio no complexo de troca do solo e, conseqüentemente, também na solução do solo. No entanto, o processo de exploração agrícola também é um fator gerador de acidez do solo, pela exportação e pela lixiviação de nutrientes do solo, pela intensificação do ciclo da matéria orgânica do solo e pelo próprio manejo da fertilidade do solo, com a aplicação de fertilizantes com efeito acidificante (MALAVOLTA, 1980).

Segundo Quaggio (2000), aproximadamente 70% do território brasileiro é composto por solos ácidos, característica capaz de reduzir o potencial produtivo das culturas em até 40%. Geralmente, a perda da potencialidade produtiva do solo ocorre devido à baixa disponibilidade de nutrientes no solo e a elevada concentração de alumínio em solução. A presença de alumínio tóxico em níveis elevados provoca menor crescimento, engrossamento das raízes e limita a divisão celular pelo enrijecimento de sua membrana (TAYLOR, 1988). Com isso, o sistema radicular limita-se a explorar uma menor área de solo, o que ocasiona uma menor absorção

de nutrientes e água. De maneira geral, o efeito fitotóxico do alumínio em solução ocorre em solos com pH em água abaixo de 5,5. À medida que o pH do solo diminui, aumenta a atividade do alumínio no solo e, conseqüentemente, ocorre potencialização dos efeitos nocivos e deletérios às culturas.

A estimativa da quantidade de corretivo, em geral calcário, a ser adicionado no solo é realizada com base em sua H+Al, através de métodos que consideram a atividade de íons (H^+) na fase líquida, bem como o tipo e quantidade de substâncias orgânicas ou inorgânicas na fase sólida do solo, responsáveis pela liberação de (H^+) (RAIJ et al., 1996). Deste modo, para garantir a eficiência na correção do solo, um método de estimativa da H+Al deve ser confiável, apresentando boa reprodutibilidade e calibração para as condições de solo existentes (LOPES, 1989).

A acidez potencial inclui a acidez trocável (Al^{3+}) e a acidez não trocável, que corresponde ao hidrogênio (H^+) dissociável de ligações covalentes dos compostos orgânicos e dos minerais de argilas silicatadas, sendo, portanto, representada por H+Al. O hidrogênio ionizável é o seu principal componente, sendo assim, a sua quantificação depende do potencial de ionização, que é definido por um determinado potencial de hidrogênio, usualmente a pH 7,0 (VOLKWEISS & TEDESCO, 1984). A acidez potencial caracteriza o poder-tampão de acidez do solo e, conceitualmente, está relacionada com a determinação da necessidade de calagem.

Assim, a faixa de pH entre 5,8 e 6,2 é a que apresenta maior disponibilidade da maioria dos nutrientes essenciais disponíveis para as culturas e pastagens (VOLKWEISS & TEDESCO, 1984; LOPES & GUIDOLIN, 1989). Os macronutrientes, N, P, K, Ca, Mg e S encontram-se mais disponíveis em pH mais elevado, e os micronutrientes, como o Cu, Fe, Zn e Mn, têm suas concentrações reduzidas quando se aumenta o pH e o B, Mo e Cl são mais disponíveis em pH mais alcalinos (SOUZA et al., 1989).

3.2 Métodos de incubação de solo

O desenvolvimento de métodos para determinar a quantidade de calcário a aplicar em solos tem sido objeto de estudo desde o início do século passado. No Brasil, antes de 1965, os métodos de recomendação de calagem usados na prática

eram sempre baseados apenas no pH e no teor de matéria orgânica dos solos, apesar de já existirem métodos publicados como o de Paiva Neto et al. (1947) e Coleman et al. (1958). Após a divulgação do critério do alumínio por Kamprath (1970), a recomendação passou a ser feita por esse método, na maioria dos estados brasileiros, com exceção dos estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul, que utiliza o método do SMP, São Paulo e parte do Paraná, o método de saturação por bases e regiões semiáridas, que se baseia no teor de Ca + Mg para atingir de 2 a 3 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$.

A incubação do solo é um método que, embora seja reconhecido como muito eficiente, é pouco utilizado em laboratórios de análise de solos pela sua característica em ser demasiadamente demorado para obtenção dos resultados, tornando-se inviável economicamente. Para o uso em determinações de quantitativos de calagem, é muito utilizado em trabalhos científicos, sendo citado por vários autores, como Vettori, (1966), que afirma que a incubação de amostras substanciais com diferentes quantidades de calcário até se completar o equilíbrio produz uma curva na qual a necessidade de calcário pode ser determinada para qualquer pH desejado. Segundo Raij (1991), o método mais utilizado no Brasil é a incubação com a adição de CaCO_3 , onde adicionadas doses crescentes desta base a vários solos e medido o pH resultante após algum tempo de incubação, são obtidas curvas de neutralização, desde observado que os solos diferem nas necessidades de CaCO_3 , para que seja obtido um mesmo valor de pH.

Segundo Quaggio (2000), para este método, devem ser utilizados solos com características representativas da região, aplicando-se doses crescentes de carbonato de cálcio como base. Assim, amostras devidamente umedecidas, dos diferentes solos, são incubadas pelo tempo necessário para a completa reação do carbonato com as fontes de acidez do solo. Com a determinação dos índices de acidez (pH, Al, Al%, V%), são elaboradas curvas de neutralização. Assim, pode-se, pelas curvas de calibração, determinar a dosagem de CaCO_3 necessária para atingir o critério de tomada de decisão de calagem no solo desejado (RAIJ e QUAGGIO, 1997; QUAGGIO, 2000).

Sabendo que a equação de calibração de uma solução tampão ocorre em função do grupo de solos utilizado, em sua construção, torna-se imprescindível que se utilize uma gama de solos que contemple todas as faixas de acidez ocorrentes, desde as mais baixas até as mais elevadas.

A incubação do solo com a adição de bases, embora seja um procedimento demorado, é considerado um dos métodos mais exatos para a obtenção da acidez potencial e, por conseguinte, da necessidade de corretivo do solo (ALABI et al., 1986), sendo por vezes empregado na calibração de métodos baseados em soluções tampão (NOLLA; ANGHINONI, 2004).

Segundo Vettori (1966), este método também tem sido utilizado como padrão para calibrar métodos mais rápidos, porém mais empíricos, como o SMP, sendo caracterizado como método padrão, entretanto não sendo utilizado como rotina em laboratórios de análise de solo devido à grande demanda de mão-de-obra e tempo.

3.3 Extração da acidez potencial por acetato de cálcio

Alternativamente, pode ser estimado a H+Al por meio do equilíbrio entre o solo e uma solução tamponada, sendo que a solução de acetato de cálcio 0,5 M a pH 7,0 de uso mais difundido no Brasil, introduzida por Vettori (1969). Os dados obtidos por extração pelo acetato de cálcio, que sabidamente subestima o seu valor no solo, alertado por vários autores, como o próprio Vettori (1969), por Ernani & Almeida (1986) e por Kaminski et al., (2002) entre outros, principalmente quando esses valores atingem mais de $10 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Desses métodos, o acetato de cálcio pode apresentar maiores variações, especialmente em solos com maior poder tampão, subestimando a H+Al e, mesmo correlacionando com a acidez real. O método original usado na década de 60 recomenda a aplicação de um percentual, não inferior a 10%, para compensar a baixa capacidade de extração do método, reconhecida pelo próprio Vettori (1969) e observada em outros trabalhos (FREITAS et al., 1968; ERNANI e ALMEIDA. 1986, KAMINSKI et al., 2002 e SILVA, 2005). Isso sistematiza o erro de estimativa desses atributos de solo. Não se conhece estudos para tentar entender o tamponamento do acetato e as implicações nessa estimativa. Uma possibilidade de investigação da atuação do acetato de cálcio frente aos grupos ácidos do solo seria estudar a reação do acetato de cálcio substituindo o solo por uma solução que imitaria a sua acidez.

3.4 Determinação da acidez potencial pelo SMP

Como o método mais preciso para determinar a H+Al dos solos é a incubação do solo com adição de doses crescentes de uma base, normalmente CaCO₃, no entanto, por ser um procedimento demorado e oneroso, utilizam-se métodos que estimam a acidez potencial que, para maior segurança, apresentam valores mais próximos da acidez potencial real dos solos, pois apresentam boas correlações entre si. Além do acetato de cálcio a pH 7,0, que titula diretamente a acidez do solo, outro método é muito difundido no sul do Brasil, o Índice SMP (SHOEMAKER et al., 1961), que por ser uma solução tampão necessita de uma calibração prévia para os solos em que será implementado. Segundo Raij et al., (1987) e Ciprandi (1993), a H+Al pode ser estimada pelo uso do pH SMP, o qual apresenta alta correlação com o teor de H+Al extraído com acetato de cálcio. Mas cabe sempre salientar que essa recomendação de calagem baseada na estimativa da acidez H+Al do solo pelo acetato de cálcio varia de acordo com a metodologia empregada e para valores de H+Al inferiores a 10 cmol_c dm⁻³.

Por ser um método pouco oneroso, rápido e com boa correlação nos resultados com a incubação com bases, o tampão SMP, foi o mais estudado no sul do Brasil, para determinar a quantidade de corretivos a adicionar ao solo (ERNANI & ALMEIDA, 1986; SOUSA et al., 1989; WIETHÖLTER, 2002; SILVA et al., 2006) e pelas suas características, tem sido utilizado para a recomendação da dosagem de calcário nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, desde a década de 60 (KAMINSKI, 1974; WIETHÖLTER, 2002).

Nesse método, após a incubação do solo com CaCO₃, para estabelecer a relação entre o pH estabilizado do solo e a dose de CaCO₃ adicionada, amostras dos solos originais são misturadas com uma solução tampão (SMP), determinando-se o pH da suspensão (solo:solução), cujo valor denomina-se de pH-SMP. Com os resultados do pH-SMP e a necessidade de corretivo, são elaboradas tabelas para a recomendação de calagem, conforme as necessidades das culturas (KAMINSKI, 1974; ERNANI & ALMEIDA, 1986; COMISSÃO, 1995; RAIJ et. al., 2001; PÖTTKER, 2002). O método SMP baseia-se, então, no poder tampão do solo, determinando maiores quantidades de corretivo, à medida que aumentam os teores de matéria orgânica e alumínio trocável, que são as principais fontes de acidez do solo.

Os métodos baseados em tampões medem a depressão de pH de uma amostra de solo, após a adição de uma solução tampão. Considerando a facilidade e a eficiência apresentada na estimativa da H+Al, esse método tem sido utilizado por vários laboratórios brasileiros em substituição ao método da solução de acetato de cálcio.

Outro aspecto a considerar quando se desenvolve uma equação que busque estimar a H+Al do solo é a sua validação, pois além de confiabilidade à equação e ao método, esse procedimento pode também fornecer informações relativas às limitações de seu uso. Assim, quando essas limitações são identificadas pode-se melhorar o desempenho do modelo matemático, através da inclusão de mais solos ou parâmetros adicionais relacionados às características do solo responsáveis por essas limitações.

O Brasil, por ser um país de dimensões continentais, possui uma variada gama de solos e de especificidades quanto às recomendações de calagem. No Brasil foram desenvolvidas 16 diferentes calibrações para recomendação de calagem e segundo Casali et al., (2004) apenas três estimam valores similares de H+Al num mesmo tipo de solo e segundo Gama et al., (2013) encontraram grande diferença na estimativa da H+Al pelas equações calibradas em diferentes regiões do Brasil. Esses resultados podem ser atribuídos ao fato de que os trabalhos de calibração realizados para a estimativa do H+Al pelo SMP terem, em geral, ajustado equações para grupos de solos com características semelhantes e encontrados em regiões específicas, ou mesmo usarem um extrator que subestima o H+Al.

Embora Quaggio et al., (1985) e mais recentemente Gama et al., (2013) salientem que essas calibrações devem ser regionais, isso pode ser visto como um contrassenso, pois desde que sejam incluídas uma ampla gama tipos de solos de locais distintos e uma grande quantidade, há a possibilidade de que haja uma calibração nacional, já que originalmente se recomendava um único método de estimativa da acidez potencial, a extração com acetato de cálcio 0,5 M tamponado a pH 7,0 (VETTORI, 1969), para todo e qualquer tipo de solo em qualquer região de ocorrência. Por outro lado, se solos de uma mesma região fisiográfica nem sempre apresentam grande variação nos teores da acidez potencial, isto não indica que necessitem de uma curva de calibração exclusiva, pois podem usar apenas um segmento de uma curva mais ampla. Além disso, Silva (2005), estudando 99 solos ocorrentes no Brasil, destaca que a forma atual de estimativa da H+Al, em função do

uso de acetato como método padrão, é estimada a pH inferior a 7,0, como já tinha sido observado por Kaminski et al., (2002) e anteriormente constatado por Ernani & Almeida (1986). Isso é consequência do uso do extrator acetato, que subestima a acidez potencial em solos muito ácidos. Por isso, a necessidade de se adaptar uma metodologia que seja mais rápida e com a mesma confiabilidade da titulação direta e seja destinada ao emprego em âmbito nacional.

3.5 Determinação da acidez potencial pelo TSM

O uso do tampão SMP pelos Laboratórios de Análise de Solo (LAS) do Brasil gera muitos resíduos tóxicos ao manejo humano e ao meio ambiente, pela presença na sua composição de substâncias como o *p*-nitrofenol. Estes produtos, presentes no cromato de potássio, são substâncias classificadas como resíduos perigosos, que além do seu potencial contaminante, tais substâncias também trazem riscos à saúde humana. A substituição dessas bases na solução SMP, com variações nas concentrações das suas demais bases, originou o TSM, com comportamento muito similar ao SMP, tanto na estimativa da H+Al como nos procedimentos analíticos (TOLEDO et al., 2012). Esse método não gera resíduos perigosos e não tem necessidade de tratamento do descarte e por isso, tem uma boa possibilidade de ser adotado pelos LAS do Brasil. No entanto, como todo extrator que usa titulação potenciométrica de um só ponto, tem necessidade de calibração prévia para que possa gerar resultados confiáveis.

O TSM foi desenvolvido buscando mimetizar a resposta de pH do tampão SMP-RS/SC à acidez do solo, no intuito de que pudesse ser empregado em substituição a esse sem a necessidade de um estudo de calibração. Essa forma de substituição facilita a adoção do TSM para toda a rede de laboratórios de análise de solo que utiliza o tampão SMP na mesma composição que a descrita por Tedesco et al., (1995), já que evita eventuais alterações na rotina e nas interpretações laboratoriais já existentes, pois utiliza a mesma calibração dos solos já utilizada com o SMP para a estimativa da H+Al e recomendação de calcário ao solo (TOLEDO et al., 2012).

Muito embora a solução TSM possa ser empregada em substituição à SMP usada no RS/SC, sem a necessidade de uma calibração prévia, não é possível sua adoção imediata para as demais regiões do Brasil, onde os laboratórios de análise de solo empregam outra composição do tampão SMP e procedimentos analíticos diferentes daqueles utilizados no RS/SC. Uma das dificuldades para o uso da titulação direta para a calibração do método TSM é que ela também requer um período de incubação, o que desestimula o seu emprego, então se adota a estimativa da acidez potencial do solo pelo acetato de cálcio, para o ajuste das equações de predição da acidez potencial. Por isso, a necessidade de se adaptar uma metodologia que seja mais rápida e com a mesma confiabilidade da titulação direta, embora todas essas metodologias necessitem de uma calibração prévia através de incubações com bases.

Além do SMP, outras soluções tampão também foram desenvolvidas com a finalidade de estimar a $H+Al$ ou a necessidade de calagem para os solos dos Estados Unidos, as quais possuem em comum, além da finalidade e da técnica, a presença de substâncias tóxicas em suas composições. Alguns exemplos são as soluções desenvolvidas por Woodruff (1948), Adams e Evans (1962), Yuan (1974) e Mehlich (1976), que possuem respectivamente p-nitrofenol, cromo e bário, como alguns de seus componentes. Dentre os trabalhos que buscaram evitar a geração de resíduos tóxicos, substituindo o método utilizado para estimar a necessidade de corretivo do solo, podem-se relacionar os desenvolvidos por Liu et al., (2004 e 2005) e Kissel et al., (2007).

3.6 Incubação do solo com adição de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$)

Além de avaliar a capacidade da incubação de solos por uma base diferente do $CaCO_3$, quando se desenvolve uma equação que busca estimar a acidez potencial do solo, uma etapa muito importante é a sua validação, pois além de confiabilidade à equação e ao método, esse procedimento deve também fornecer informações relativas às limitações de seu uso, também inferir algo a respeito do seu comportamento em relação aos diversos grupos funcionais ácidos do solo. Assim, quando essas limitações são identificadas pode-se melhorar o desempenho do

modelo, através da inclusão de mais solos ou parâmetros adicionais relacionados às características do solo responsáveis por essas limitações.

A incubação do solo com o Ca(OH)_2 também é frequentemente utilizada como um método referência para testar a precisão de outros métodos de predição necessidade de calagem nos Estados Unidos (BRADFIELD, 1941; DUNN, 1943; McCONNELL et al., 1990). Este método é utilizado, porque a reação do Ca(OH)_2 com a acidez do solo não dependem sobre a dissolução de um mineral de baixa solubilidade, como é o caso com CaCO_3 , não sendo necessários longos tempos de incubação. Portanto, a acidez produzida pelas reações biológicas, como nitrificação será mínima. Além disso, qualquer aumento da força iônica na solução do solo será mínima durante alguns dias de incubação, evitando qualquer confusão sobre os efeitos da medição do pH do solo segundo Black (1993). Além disso, como o pH é gerado por neutralização de H^+ por uma base, tal como Ca(OH)_2 , uma carga negativa é desenvolvida para cada um H^+ neutralizado, tornando-o disponível para adsorver o Ca^{2+} que acompanha sem qualquer aumento da força iônica. Além disso, para pH menores que 8,0, os hidróxidos irão neutralizar a acidez do solo em quantidades idênticas às neutralizadas por quantidades quimicamente equivalentes de íons de carbonato, como mostrado por Kissel et al., (1988).

De acordo com Liu et al., (2004), a necessidade de corretivo pode ser obtida por uma titulação direta do solo com hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 . Tais autores relatam que devido à linearidade da relação entre o pH do solo e a adição de base na faixa de pH de 4,5 a 6,5, a dose de corretivo a se adicionar ao solo pode ser obtida por extrapolação linear a partir dos três primeiros pontos de titulação da curva de neutralização da amostra de solo até pH 7,0 após 30 minutos. Porém, os autores também afirmam que tal procedimento estima 80% da necessidade de corretivo quando comparado ao método padrão de incubação do solo com Ca(OH)_2 por três dias. Posteriormente, os mesmos autores buscaram aprimorar esta técnica para sua adoção em laboratórios de rotina, visando principalmente diminuir o tempo envolvido no procedimento laboratorial (LIU et al., 2005). Nesse sentido, os autores buscaram saber se há a possibilidade uma simples adição de Ca(OH)_2 à amostra de solo, o que seria suficiente para a obtenção de uma equação de regressão linear entre o pH a atingir e a adição de base, necessitando para tanto, que se realizasse uma leitura de pH do solo antes da adição de Ca(OH)_2 , mas concluíram que essa técnica necessita de mais estudos.

Para incubação com condições de temperatura controlada, o uso do clorofórmio torna-se necessário, pois, segundo trabalho de Liu et al., (2006), em uma incubação de solos ácidos com CaCO_3 , com 60 dias a 85% de capacidade de campo, já resultou em valores de pH mais baixos, o que corresponderia a necessidades de calagem mais elevadas, do que, por exemplo, incubações de 3 dias com um quantidade equivalente de Ca(OH)_2 . Segundo estes autores, as diferenças nos resultados de pH dos dois métodos de incubação foram relacionados com a quantidades de NH_4^+ e NO_3^- formados durante os 60 dias de incubação com CaCO_3 , incluindo os efeitos dessas reações do ciclo de N sobre a produção e o consumo de íons H^+ .

Baseado nos valores de NH_4^+ e NO_3^- resultantes, foram encontradas diferenças de pH após os 3 dias de incubação por Ca(OH)_2 e até nos 60 dias com CaCO_3 sendo, em parte, devido a duas causas, conforme destaca (LIU et al., 2006). Em primeiro lugar, uma elevada taxa de amonificação e depois de nitrificação em alguns solos da incubação com CaCO_3 , que produziu uma quantidade de íons H^+ consideráveis, caindo, assim, o pH. Conforme relata Liu et al., (2006), para incubação com CaCO_3 , o pico da mineralização, normalmente ocorre durante a primeira parte, aproximadamente nos 30 dias após o início da incubação. No tempo de 60 dias, o NH_4^+ formado foi nitrificado, especialmente em solos incubados com CaCO_3 e elevaram o pH, provavelmente porque em valores de pH mais elevados há um favorecimento de altas taxas de nitrificação. Em segundo lugar, os íons de H^+ produzidos pela nitrificação diminuem a CTC, em quantidades equivalentes aos íons H^+ produzidos, o que aumenta a força iônica da solução do solo, diminuindo assim o pH ainda mais. O efeito dos íons H^+ produzidos, que é consumido pela amonificação e nitrificação, respectivamente, teria um efeito limitado na mudança de pH em solos mais altamente tamponados. Por segurança, Liu et al., (2006) recomenda sempre o uso do clorofórmio até mesmo em incubações de curto prazo com Ca(OH)_2 que ultrapassem 4 dias, assim evitando o efeito de nitrificação, não alterando o valor de pH medido.

Em outro estudo, comparando os tempos de incubação com Ca(OH)_2 , Thompson et al., (2009) concluíram que a reação com solos ácidos não se completa antes de 30 minutos de reação em nenhum solo estudado, que a maior alteração do pH havia ocorrido nos tempos 40 horas e que equilíbrio do pH com reação completa foi observada em 84 h após adição de Ca(OH)_2 . Segundo os autores, tal relação

permite inferir que o processo de titulação com 5 dias pode ser usado para calcular recomendações calagem mais precisas.

Para Liu et al., (2004 e 2005), a necessidade de corretivo poderia então ser determinada através do cálculo da quantidade correspondente de corretivo necessária para alcançar o pH desejado usando uma equação de regressão não paramétrica.

A incubação do solo proposta por Liu et al., (2004), para expressar a necessidade de corretivo pode ser obtida por uma titulação direta do solo com hidróxido de cálcio. Esses autores relatam que devido à linearidade da relação entre o pH do solo e a adição de base na faixa de pH de 4,5 a 6,5, a dose de hidróxido a se adicionar ao solo (até pH 6,5) pode ser obtida por extrapolação linear a partir dos três primeiros pontos de titulação da curva de neutralização da amostra de solo até pH 7,0.

Assim, a proposta de Liu et al., (2005) parece ser uma boa alternativa, pois, em uma semana, esses dados são obtidos. No entanto, ela também apresenta limitações, pois a solução de Ca(OH)_2 utilizada não ultrapassa a concentração de 0,025 M, o que numa relação solo: solução de 2:1 seria possível neutralizar a acidez de até $8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Assim, deve ser testada a adição de Ca(OH)_2 sólido para completar a necessidade de base para solos com acidez mais elevada. É um método simples para titular solos ácidos que, apesar de não poder ser usado por laboratórios de análise como um método alternativo para a determinação rotineira da necessidade de calagem de solos, pode ser uma boa alternativa para calibração de outros métodos ou mesmo pode ser utilizado em experiências científicas como recomendação de calagem.

Tendo como referência os trabalhos de Liu et al., (2004 e 2005), a incubação do solo com Ca(OH)_2 como base, embora seja reconhecido como muito eficiente, para determinações de quantitativos de calagem nos Estados Unidos, ainda é um método pouco conhecido no Brasil, pois seu uso necessita de calibração e estudos de correlação como a incubação por CaCO_3 , devido às particularidades dos solos tropicais brasileiros.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no laboratório de Química e Fertilidade do Solo e em casa de vegetação do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em Santa Maria - RS. Para o trabalho, utilizaram-se 39 amostras de solo com diferentes valores de argila e acidez, oriundas de diferentes regiões fisiográficas do Brasil que foram escolhidas em função da variabilidade dos atributos físico-químicos relacionados à acidez (Tabela 1). As amostras de solo foram coletadas no decorrer de todo o ano de 2010 em locais distintos do território nacional em áreas nativas ou em locais de lavoura/pastagem com grandes períodos sem o uso da calagem (Tabela 2). As amostras de solo foram coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade utilizando-se pá de corte, sendo em seguida secas ao ar, em que foram acondicionadas em sacos de 50 kg e enviadas para Santa Maria, RS por meio de transportadora. Chegando ao laboratório, estas amostras foram separadas, moídas e peneiradas em malha de 2 mm, sendo, em seguida, caracterizadas quanto aos atributos físicos e químicos relacionados à acidez segundo a metodologia proposta por Tedesco et al., (1995).

Tabela 1 - Distribuição dos locais de coleta dos solos estudados no território brasileiro.

ID. SOLO	CLASSIFICAÇÃO^(*)	CIDADE - UF
1	CAMBISSOLO HÁPLICO	BOA VISTA DO BURICÁ - RS
2	NEOSSOLO LITÓLICO	BOA VISTA DO BURICÁ - RS
3	ARGISSOLO BRUNO	SÃO GABRIEL - RS
4	ARGISSOLO VERMELHO	SÃO GABRIEL - RS
5	ARGISSOLO VERMELHO	CACEQUI - RS
6	PLANOSSOLO HÁPLICO	JAGUARI - RS
7	LATOSSOLO VERMELHO	PRADOS - MG
8	LATOSSOLO VERMELHO	SÃO JOÃO DEL REI - MG
9	LATOSSOLO VERMELHO	PATO BRANCO - PR
10	CAMBISSOLO BRUNO	MANGUEIRINHA - PR
11	LATOSSOLO BRUNO AVERMELHADO	MANGUEIRINHA - PR
12	CAMBISSOLO HÚMICO	LAGES - SC
13	NITOSSOLO VERMELHO	VIDEIRA - SC
14	NEOSSOLO QUARTZARENICO	JABORANDI - BA
15	NEOSSOLO QUARTZARENICO	JABORANDI - BA
16	NEOSSOLO QUARTZARENICO	JABORANDI - BA
17	NEOSSOLO QUARTZARENICO	JABORANDI - BA
18	LATOSSOLO VERMELHO	LUZIÂNIA - GO
19	LATOSSOLO VERMELHO	LUZIÂNIA - GO
20	LATOSSOLO VERMELHO	COSTA RICA - MS
22	LATOSSOLO VERMELHO	COSTA RICA - MS
24	LATOSSOLO AMARELO	BARREIRAS - BA
25	LATOSSOLO AMARELO	BARREIRAS - BA
26	LATOSSOLO AMARELO	BARREIRAS - BA
28	LATOSSOLO VERMELHO	SAPEZAL - MT
29	LATOSSOLO VERMELHO	SAPEZAL - MT
30	LATOSSOLO AMARELO	BALSAS - MA
31	LATOSSOLO AMARELO	BALSAS - MA
32	LATOSSOLO VERMELHO	DIAMANTINO - MT
34	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	TANGARÁ DA SERRA - MT
36	LATOSSOLO AMARELO	CORRENTINA - BA
37	LATOSSOLO AMARELO	CORRENTINA - BA
38	LATOSSOLO AMARELO	FORMOSA DO RIO PRETO - BA
39	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	PIRACICABA - SP
40	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO	PIRACICABA - SP
41	NITOSSOLO VERMELHO	PIRACICABA - SP
42	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO	BROTAS - SP
43	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	CAMPINAS - SP
44	CAMBISSOLO HÁPLICO	ÁGUAS DE SÃO PEDRO - SP

^(*) Classificação do solo segundo EMBRAPA (2013).

Tabela 2 - Características dos solos utilizados do experimento.

SOLOS	pH		P ^(a)	K ^(b)	Mg ^(c)	Ca ^(d)	Al ^(e)	H+Al ^(f)	MO ^(g)	Argila ^(h)
	H ₂ O	TSMmg kg ⁻¹mg kg ⁻¹mg kg ⁻¹mg kg ⁻¹cmol _c dm ⁻³%.....%.....%.....
(1) CAMBISSOLO HÁPLICO – RS	5,7	5,9	14,40	473	400	2414	0,00	4,84	2,79	48
(2) NEOSSOLO LITÓLICO – RS	5,4	6,0	34,73	442	460	5345	0,00	4,57	3,25	31
(3) ARGISSOLO BRUNO – RS	4,8	6,2	4,19	103	132	259	1,03	3,55	1,01	12
(4) ARGISSOLO VERMELHO – RS	4,8	5,6	9,60	107	396	1187	1,67	6,75	2,22	12
(5) ARGISSOLO VERMELHO – RS	6,0	7,0	23,01	210	251	849	0,00	1,38	1,76	44
(6) PLANOSSOLO HÁPLICO – RS	4,8	5,8	10,80	45	135	371	2,07	5,61	1,80	61
(7) LATOSSOLO VERMELHO - MG	4,8	5,9	1,62	110	86	252	0,79	4,62	2,53	26
(8) LATOSSOLO VERMELHO - MG	5,7	6,7	1,95	156	245	948	0,00	2,02	2,07	23
(9) LATOSSOLO VERMELHO - PR	4,4	4,8	3,67	61	337	557	2,68	16,71	4,11	73
(10) CAMBISSOLO BRUNO – PR	5,0	4,8	4,09	621	446	2619	1,58	17,30	2,24	38
(11) LATOSSOLO BRUNO – PR	4,7	4,8	1,08	46	274	895	2,25	16,33	3,71	65
(12) CAMBISSOLO HÚMICO – SC	4,3	4,4	5,44	91	140	265	6,26	26,76	4,03	35
(13) NITOSSOLO VERMELHO - SC	4,6	4,6	1,27	69	186	345	4,07	21,03	4,51	60
(14) NEOSSOLO QUARTZ. – BA	4,6	5,9	1,91	11	14	20	1,34	4,73	1,99	28
(15) NEOSSOLO QUARTZ. – BA	6,5	7,3	26,82	42	199	915	0,00	0,98	0,85	11
(16) NEOSSOLO QUARTZ. – BA	4,6	6,0	2,12	15	14	13	1,28	4,41	1,59	19
(17) NEOSSOLO QUARTZ. – BA	6,5	7,3	26,26	38	218	875	0,00	1,00	1,16	12
(18) LATOSSOLO VERMELHO - GO	6,2	6,6	11,01	133	388	1910	0,00	2,16	3,37	35
(19) LATOSSOLO VERMELHO - GO	5,1	6,1	0,40	30	174	279	0,43	3,80	2,81	58
(20) LATOSSOLO VERMELHO - MS	4,8	5,4	0,94	61	400	2414	1,16	8,20	2,74	27
(22) LATOSSOLO VERMELHO - MS	5,9	6,1	12,99	118	460	5345	0,00	3,84	4,23	54
(24) LATOSSOLO AMARELO – BA	4,7	6,1	3,20	19	132	259	0,67	3,93	1,56	22

Continua

Tabela 3 – Continuação.

SOLOS	pH		P ^(a)	K ^(b)	Mg ^(c)	Ca ^(d)	Al ^(e)	H+Al ^(f)	MO ^(g)	Argila ^(h)
	H ₂ O	TSMmg kg ⁻¹mg kg ⁻¹mg kg ⁻¹mg kg ⁻¹cmol _c dm ⁻³%.....%.....%.....
(25) LATOSSOLO AMARELO – BA	4,7	6,1	4,40	19	27	7	0,61	3,89	1,75	22
(26) LATOSSOLO AMARELO – BA	5,9	7,0	3,39	65	381	2009	0,00	1,38	1,17	21
(28) LATOSSOLO VERMELHO - MT	5,2	5,1	4,59	229	84	245	0,79	11,57	3,17	61
(29) LATOSSOLO VERMELHO - MT	5,8	5,8	10,73	91	82	186	0,00	5,49	4,18	54
(30) LATOSSOLO AMARELO - MA	5,0	5,5	0,61	8	206	736	1,76	7,40	2,65	25
(31) LATOSSOLO AMARELO - MA	5,8	6,2	4,80	65	298	484	0,00	3,47	2,18	26
(32) LATOSSOLO VERMELHO - MT	5,4	6,0	5,15	80	242	1273	0,73	4,31	2,08	15
(34) LATOSSOLO VERMELHO - MT	6,2	6,3	10,16	69	19	27	0,00	3,05	3,67	51
(36) LATOSSOLO AMARELO – BA	5,0	6,4	0,47	8	279	1107	0,43	2,75	1,35	28
(37) LATOSSOLO AMARELO – BA	6,7	7,0	41,51	42	112	259	0,00	1,31	1,17	27
(38) LATOSSOLO AMARELO – SP	4,5	5,9	1,13	8	324	1485	1,28	4,89	1,70	21
(39) LATOSSOLO VERM.- AMAR. - SP	5,4	6,2	5,90	58	20	40	0,55	3,63	0,64	16
(40) ARGISSOLO VERM.- AMAR. - SP	5,0	5,4	3,9	80	166	988	0,97	8,68	1,90	35
(41) NITOSSOLO VERMELHO - SP	5,1	5,3	2,2	100	14	27	0,55	9,20	1,66	40
(42) NEOSSOLO QUARTZ. – SP	5,4	6,7	2,6	18	158	301	0,61	2,02	1,89	21
(43) LATOSSOLO VERM.-AMAR. - SP	5,6	5,5	2,2	161	474	1563	0,00	7,65	2,29	26
(44) CAMBISSOLO HÁPLICO - SP	5,4	5,6	1,7	80	438	1783	1,76	6,75	1,08	15

^(a, b) Extraído por Mehlich-1 (Tedesco et al., 1995); ^(c, d, f, g) Extraído por KCl 1 mol L⁻¹ (Tedesco et al., 1995); ^(e) Determinado segundo Tedesco et al., (1995); ^(h) Método da pipeta (Embrapa, 1997).

4.1 Incubação de solo com CaCO_3 (incubação longa)

Para realização deste trabalho, foram utilizados 30 solos. As amostras de solo já seco e peneirado foram pesadas em porções de 1 kg, inseridas em sacos de polietileno fechados, apenas com um tubo para troca de gases com o exterior, em uma bancada em casa de vegetação com diferentes doses de carbonato de cálcio (CaCO_3) sem controle de temperatura. Os tratamentos consistiram em doses crescentes de carbonato de cálcio equivalentes a 50, 75, 100, 125 e 150% da necessidade de calagem estimada pelo índice TSM para elevar a pH 7,0, conforme equação de Toledo et al., (2012), com cinco repetições, em um delineamento experimental inteiramente casualizado, representando um total de 750 amostras incubadas (Figura 1).

O CaCO_3 sólido com pureza de 99% foi pesado de acordo com as dosagens pré-estabelecidas através da equação de Toledo et al., (2012) e misturado ao solo de cada amostra manualmente antes do fechamento dos sacos. Foi adicionada água destilada pelo orifício do tubo de cada unidade experimental até a umidade do atingir 60% da capacidade de campo (CC), a qual foi mantida por todo período de incubação, sempre observando para não haver a obstrução dos tubos de modo a permitir que o solo realizasse as trocas gasosas com o exterior, conforme com descreve Melo et al., (1998). As amostras foram homogeneizadas, semanalmente, através de um processo de revolvimento manual para melhor interação do reagente com o solo e acelerar sua reação e sua CC corrigida e mantida a 60% com água destilada.

Após 60 dias de incubação, iniciou-se a leitura mensal do pH em H_2O de todas as repetições, através da abertura dos sacos e retirada de uma amostra de 5 g. Quando os sacos foram abertos para coleta de alíquotas a serem usadas nas análises mensais, permaneceram abertos por aproximadamente 20 minutos para a promoção da aeração do solo e consequente troca de gases, sendo este procedimento adotado, a cada 30 dias, até que os valores de pH se repetissem em todos os tratamentos, período em que os solos permaneceram incubados durante 150 dias.

As determinações para este estudo foram efetuadas nas dependências do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo (LQFS), do Departamento de Solos da

UFSM, em 2014. As determinações das análises granulométricas foram realizadas pelo método da pipeta de acordo com os procedimentos apresentados pela EMBRAPA (1997). Os métodos de análise de acidez potencial dos solos estudados seguiram metodologia descrita por Tedesco et al., 1995.

Com os resultados de pH em obtidos, traçou-se a curva de neutralização dos solos, relacionando-se as doses de CaCO_3 aplicadas aos valores de pH obtidos. Para a elaboração da curva de neutralização, foram utilizados os dados das amostras 90, 120 e 150 dias após o início da incubação, onde se verificou a estabilização da acidez dos solos incubados. As necessidades de calagem dos 30 solos estudados foram estimadas através das curvas de neutralização e relacionadas aos valores de pH TSM. Com tais curvas, estimou-se a necessidade de calagem para elevar o pH de cada solo até 7,0, projetando-se o valor de pH desejado (X) no eixo da quantidade de reagente adicionada (Y) obteve-se a acidez potencial real para o referido valor de pH. Essa forma de estimativa denominou-se “incubação longa”.



Figura 1 - Modelo de embalagem utilizado para incubação longa em casa de vegetação.

4.2 Incubação úmida de solo com Ca(OH)₂ (incubação curta)

Adaptando-se a metodologia de Liu, et al., (2004 e 2005), iniciou-se os trabalhos para adequar este método aos solos oriundos de diversas regiões brasileiras, como os mesmos parâmetros da incubação por CaCO₃.

Para o preparo da solução, foi utilizado um copo Becker com 5 litros de água destilada para a sua padronização e utilizado reagente da marca Vetec com pureza 99% e solubilidade de 0,165 g em 100 ml de água a 25°C. Partindo de que a massa molecular do Ca(OH)₂ é de 74 g mol⁻¹, e sua estabilização se torna necessária na concentração 0,022 M, obteve-se o resultado de 1,63 g L⁻¹ de hidróxido de cálcio, que resultou numa adição final de 8,15 g do reagente sólido para um volume final de 5 litros. Visto que se buscava a saturação completa do volume, foram utilizadas 15 g do reagente sólido no recipiente com água destilada para ter certeza de que houvesse a saturação. Agitou-se por 2 dias em agitador magnético e depois se deixou em repouso de 3 dias para decantar o excedente. Após a decantação da parte sólida, retirou-se o sobrenadante, transferindo-se para outro Becker e o sólido restante foi descartado como resíduo. Para o ajuste da concentração, adicionou-se água destilada até atingir 0,022 M.

Os mesmos 30 solos da “incubação longa” foram pesados e divididos em porções de 40 g, utilizando-se balança analítica de precisão. As amostras foram acondicionadas em copos Becker de 150 ml de capacidade e constituíram-se de 4 repetições para cada tratamento, com doses equivalentes a 50, 75, 100, 125 e 150% da H+Al estimada pela necessidade de calagem estimada pelo índice TSM para elevar a pH 7,0, conforme equação de Toledo et al., (2012), sendo efetuada a comparação com o método de “incubação longa”. Depois de acondicionados em seus recipientes, as repetições receberam a adição de 80 ml da solução de Ca(OH)₂ a 0,022 M, previamente preparada, até a acidez potencial limite de 8 cmol_c dm⁻³, sendo que em solos com H+Al maior que 8 cmol_c dm⁻³ foi adicionado Ca(OH)₂ sólido na quantidade correspondente a sua acidez potencial estimada pelo TSM para elevar a pH 7,0, conforme descreve Liu et al., (2005). Em cada repetição, foi adicionado 1 ml de clorofórmio com aplicação direta após a primeira leitura de pH para inibir a atividade biológica, logo, após este passo, as amostras foram cobertas por filme PVC para reduzir a evaporação.

Em seu trabalho, Liu et al., (2004), preconiza a adição de 3 ml de clorofórmio. Porém, em testes realizados, com menores dosagens do produto, iniciando com 0,5 ml, chegou-se à conclusão de que 1 ml seria suficiente para minimizar os efeitos da atividade biológica nas amostras.

Durante a incubação as amostras foram mantidas em estufa de com ventilação forçada e temperatura constante de 30°C. O pH da solução foi medido nos tempos 0, 24, 48, 72 e 96 h enquanto a amostra ficava em agitação em um agitador magnético, durante as leituras. A relação do pH do solo contra o Ca(OH)_2 adicionado (expressa como o equivalente de CaCO_3) foi ajustado para cada tratamento, sendo que o Ca(OH)_2 equivale a 75% de correção, comparado ao CaCO_3 . A cada 24 horas, as amostras foram retiradas da estufa, agitadas com um bastonete de vidro e realizadas as leituras do pH, sendo em seguida, devolvidas à estufa. Essa forma de incubação foi denominada de “incubação curta”.



Figura 2 - Recipientes utilizados para incubação curta em estufa com ventilação forçada e temperatura controlada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para os 39 solos utilizados neste trabalho obtiveram uma amplitude de pH-H₂O das amostras que variaram entre 4,3 e 6,7 e o pH-TSM variou de 4,4 a 7,3, o que resulta uma ampla variação na acidez potencial dos solos estudados (Tabela 3). Essa elevada amplitude de acidez do solo é fundamental para avaliar o comportamento de métodos que busquem determinar a acidez potencial, tendo em vista que possibilitará o uso destes métodos em algumas regiões do Brasil, com distintas realidades de relevo, mineralogia, teores de matéria orgânica (MO) e todos os atributos relativos à acidez e observar qual o comportamento das equações geradas em função destes atributos, segundo Casali et al., (2004).

A acidez H+Al a pH 7,0 medida pela incubação longa do solo mostrou um intervalo de valores de 0,7 a 22,7 cmol_c dm⁻³. Já os valores de hidróxido de cálcio variaram de 1,0 a 21,60 cmol_c dm⁻³, enquanto na estimativa pela extração com acetato de cálcio, os valores variaram de 0,9 a 19,7 cmol_c dm⁻³ (Tabela 3). Os resultados obtidos na incubação longa foram em média mais elevados para os solos com pH abaixo de 5,7, o que já era de se esperar, pois este é o método mais indicado e preciso para a predição de calagem ou de calibração de outros métodos, por exemplo, o próprio SMP.

Os resultados obtidos pela incubação curta do solo apresentaram uma grande relação como os resultados obtidos pela incubação longa, esta reconhecida como padrão para calibração de outros métodos, como as soluções tampão (TSM e SMP).

Os valores de H+Al obtidos na maioria dos solos deste método apresentaram-se bastante próximos à incubação longa, em que o valor da média apresentou 8,1 cmol_c dm⁻³, em comparação aos 8,2 cmol_c dm⁻³ obtidos pelo método da incubação longa. Em contrapartida, os valores de média da extração pelo acetato de cálcio, obtiveram uma média de 7,3 cmol_c dm⁻³, o que evidencia que a extração pelo acetato de cálcio subestima os valores, principalmente onde os valores da H+Al extrapolam 10 cmol_c dm⁻³, com algumas exceções, como afirma o próprio Vettori (1969), conforme a tabela 3.

Tabela 4 - Acidez potencial em $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ determinada pela titulação direta dos solos e estimada pela extração com acetato de cálcio.

SOLOS	Incubação longa ⁽¹⁾	Incubação curta ⁽²⁾	Acetato de cálcio ⁽³⁾
H+Al $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$		
1	6,0	5,1	5,8
2	5,8	4,8	6,5
5	1,4	1,0	1,8
9	13,8	20,9	12,8
10	16,4	21,6	19,3
11	14,2	17,1	13,6
12	22,7	17,0	15,1
13	19,3	13,3	11,5
19	2,8	4,1	4,5
20	10,4	9,4	8,2
28	14,5	14,5	10,7
29	8,2	6,7	6,2
32	4,5	4,7	5,4
34	3,7	4,6	4,1
36	2,6	3,0	3,3
37	0,7	1,0	1,8
38	6,1	4,4	4,2
39	3,6	3,2	4,5
40	8,7	7,6	7,1
41	9,4	8,0	7,0
42	1,5	2,2	1,9
43	7,6	6,6	6,9
44	4,8	6,9	6,1
*MÉDIAS	^(a) 8,2	^(b) 8,1	^(c) 7,3

⁽¹⁾Valores obtidos pela incubação com CaCO_3 ; ⁽²⁾valores obtidos pela incubação com Ca(OH)_2 ;

⁽³⁾valores obtidos pela extração com acetato de cálcio. *Médias "a" e "b" não diferem entre si e média "c" difere em 1% das demais pelo teste T em nível de 5% de desvio padrão.

Para os valores em que a predição da H+Al a pH 7,0, a partir das curvas ajustadas pelas duas formas de incubação e pela extração pelo acetato de cálcio, fica evidente que, para pH-TSM com valores superiores a 5,5, ou, para valores de H+Al encontrados são superiores a $7 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$, as quantidades de corretivo a serem aplicadas praticamente se iguala nos três métodos, enquanto para valores de pH-TSM inferiores, as quantidades de corretivo se equivalem somente nas duas formas de incubação (incubação curta e incubação longa). Se observados, os valores extraídos pelo acetato de cálcio, estes subestimam as quantidades de forma mais acentuada cada vez que os valores de pH-TSM diminuem. Já a relação entre as duas formas de incubação é bastante próxima, o que pode se admitir que, para solos ácidos, a incubação curta do solo revela valores de recomendação de calagem confiáveis (Tabela 4). Isso contraria a teoria de alguns autores com Nolla e Anghinoni (2004), os quais destacam que, geralmente, a adoção de certo modelo de recomendação da necessidade e da dosagem de corretivo é inerente às

características do solo da região, aliado aos princípios adotados pelos pesquisadores para eleger o procedimento que mais se adapta às condições de acidez preponderantes no local, pois a incubação curta estimou a H+Al de forma bem próxima ao método da incubação longa para a maior parte dos solos, independentemente de atributos químicos e físicos relacionados à acidez do solo, bem como do local do Brasil que são oriundos (Figura 4).

Portanto, é possível desenvolver uma equação de estimativa do H+Al aplicável nacionalmente, desde que se empregue uma maior gama de solos com diferentes características ocorrentes em diferentes regiões e com acidez potencial “real” estimada pela titulação direta do solo, como destacam Kaminski et al., (2002) e Silva (2005).

Alguns autores, como Freitas et al., (1968) já recomendavam isso, visto que na matriz do solo existem diferentes grupos funcionais responsáveis pela acidez potencial, dentre os quais estão os ácidos carboxílicos e as formas de alumínio oriundas dos argilo-minerais, sendo estes variáveis na composição dos solos nas diferentes regiões do Brasil, como o Cerrado brasileiro. Neste, os solos possuem um caráter ácido elevado, devido à presença de ácidos fracos, mas possui valores de H+Al baixos, em que, por essas características de solos, a extração por acetato estima com confiança os valores de H+Al (SILVA, 2005).

O uso da incubação curta do solo com uma solução de Ca(OH)_2 aponta para uma boa relação entre os valores de H+Al com o do tampão TSM, apresentando resultados similares aos da incubação com CaCO_3 (Figura 2). Mesmo em solos com H+Al mais elevada, a incubação curta do solo mantém as características dos resultados e boa relação com a incubação longa. Como destacam Liu (2004 e 2005) em seu trabalho, a incubação curta seria vantajosa em relação à longa, pela simples alegação de que nessa forma de tratamento haveria formação de nitrato, um processo acidificante, que, por isso, elevaria anormalmente a H+Al durante a incubação, consumindo mais carbonato que o necessário e superestimando seus valores, mas não se confirmou essa observação, pois os resultados não se alteraram em relação à incubação longa, portanto, teoricamente não havendo nenhum tipo de interferência desta reação nos resultados obtidos.

Os valores da acidez potencial determinados pela extração com acetato de cálcio foram menores do que pelas incubações longa e curta em valores de pH acima de pH TSM 5,5 (Tabela 3). Assim, verificou-se que o extrator acetato

subestima a acidez potencial, pois extrai apenas parte do H+Al do solo, conforme referiu Vettori (1969) e observaram Kaminski (1974), Ernani & Almeida (1986) e Souza et al., (1989). Mesmo que o ajuste da equação entre o TSM e os dados de acidez potencial extraída pelo acetato de cálcio apresentaram boa correlação ($R^2=0,9076$), houve uma subestimação dos valores para solos com H+Al superior a $7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ou TSM abaixo de 5,5 (Figura 3), o que resulta na superestimação da saturação por bases nesse grupo de solos, sendo a causa da não coincidência entre as equações ajustadas em diferentes regiões do país, como observado por Casali et al., (2004) e alertado por Gama et al., (2013).

Tabela 4 - Predição da H+Al a pH 7,0 a partir das curvas ajustadas com dados da acidez “real” obtida pelas incubações longa e curta e extração por acetato de cálcio.

Índice TSM	Longa ⁽¹⁾	Curta ⁽²⁾	Acetato ⁽³⁾
 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$		
4,5	25,8	24,2	16,4
4,6	22,9	21,7	15,1
4,7	20,4	19,4	13,8
4,8	18,1	17,4	12,7
4,9	16,0	15,5	11,7
5,0	14,2	13,9	10,7
5,1	12,6	12,4	9,8
5,2	11,2	11,1	9,0
5,3	10,0	10,0	8,3
5,4	8,8	8,9	7,6
5,5	7,8	8,0	7,0
5,6	7,0	7,1	6,4
5,7	6,2	6,4	5,9
5,8	5,5	5,7	5,4
5,9	4,9	5,1	5,0
6,0	4,3	4,6	4,6
6,1	3,8	4,1	4,2
6,2	3,4	3,7	3,9
6,3	3,0	3,3	3,6
6,4	2,7	2,9	3,3
6,5	2,4	2,6	3,0
6,6	2,1	2,3	2,8
6,7	1,9	2,1	2,5
6,8	1,7	1,9	2,3
6,9	1,5	1,7	2,1
7,0	1,3	1,5	2,0

⁽¹⁾Incubação com CaCO_3 , ⁽²⁾incubação com Ca(OH)_2 , ⁽³⁾extração por $\text{Ca(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

Esta é uma das principais causas pela qual a incubação longa do solo é considerada como padrão e conseqüentemente mais aceita em todo o território nacional. Mesmo sendo considerado um método padrão, a incubação longa do solo também apresenta suas limitações, além de necessitar longos períodos para execução, em média 150 dias, outra dificuldade é a elevada quantidade de solo necessária para as unidades experimentais em comparação, por exemplo, ao método de extração pelo acetato ou mesmo pela incubação curta do solo com o hidróxido de cálcio (NOLLA & ANGHINONI, 2004).

Observando as curvas da tabela 3 geradas pelas equações para determinação da H+Al pela incubação curta, percebe-se boa relação aos gerados com na incubação longa, principalmente na comparação em solos mais ácidos, em que há os maiores problemas com a extração do H+Al pelo acetato de cálcio e conseqüentemente com a calibração das curvas.

Nesse sentido, os resultados revelam que a incubação curta do solo pode ser substituída com eficiência, uma vez que a curva gerada, estatisticamente, por regressão, mostra a sobreposição dos valores e que, quando submetidos aos testes de plotagem, estes valores, quase na sua totalidade, coincidem, ou estão muito próximos (Figura 3).

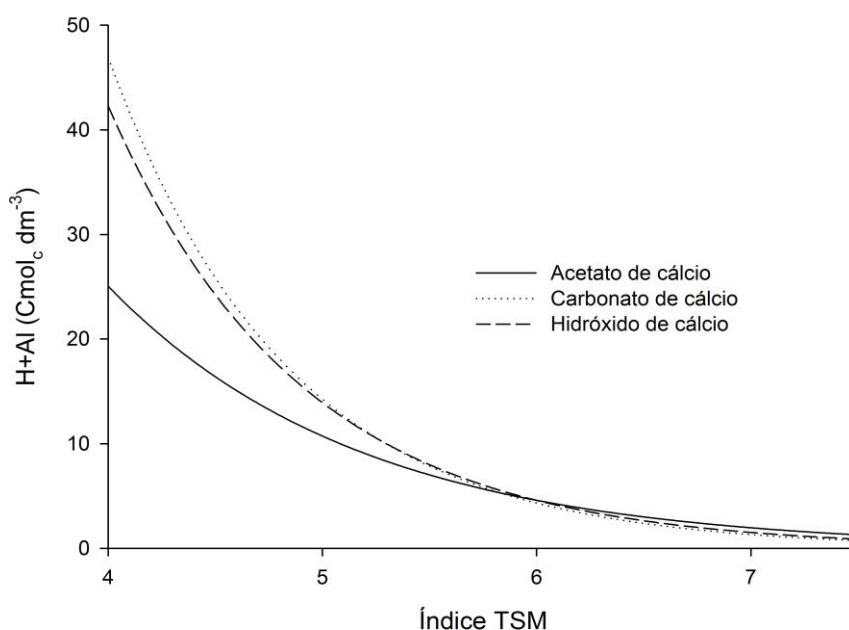


Figura 3 - Curvas de calibração entre acidez potencial “real” e o índice TSM para os três métodos testados.

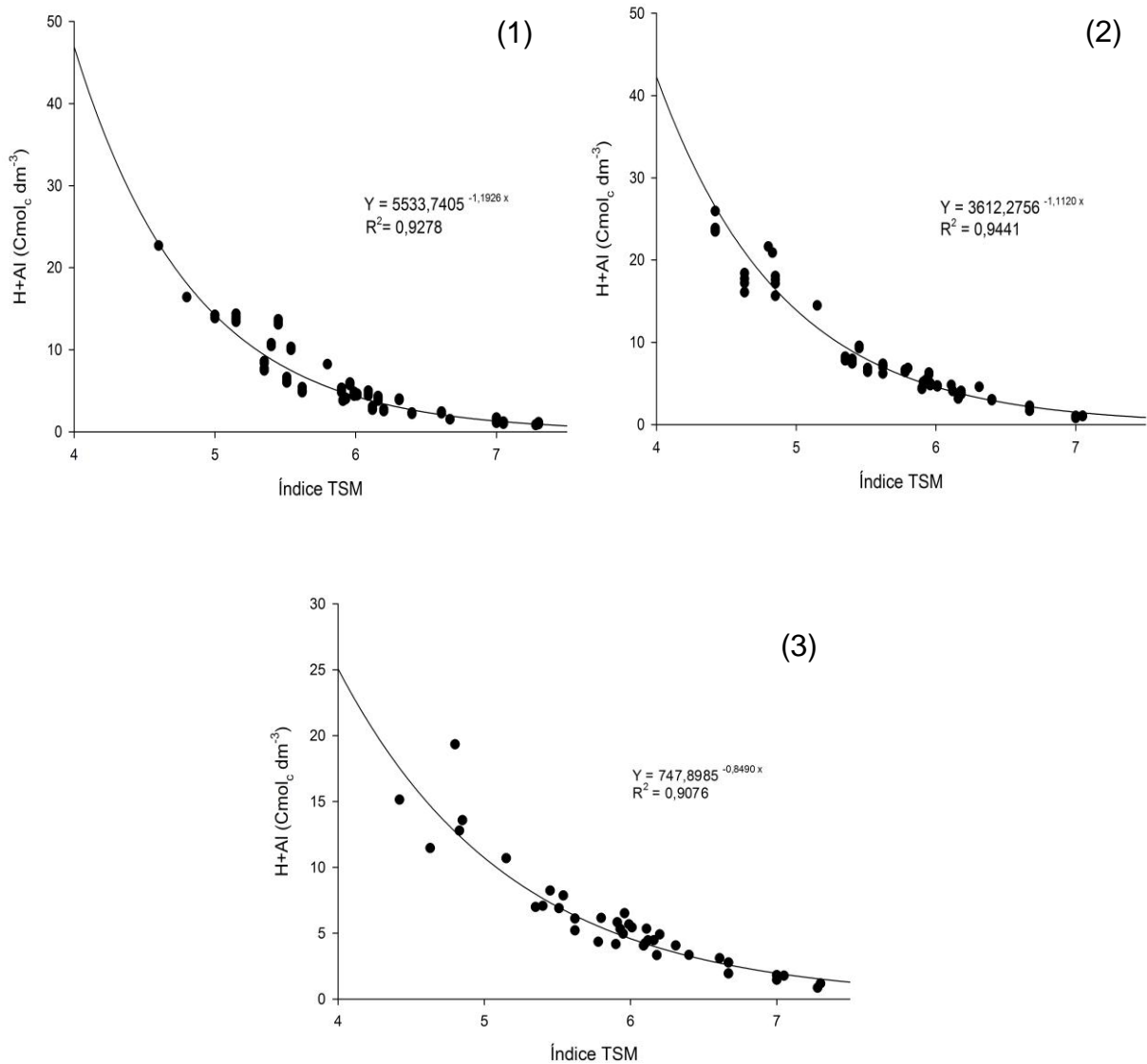


Figura 4 – ⁽¹⁾Relação entre o índice TSM e a estimativa da H+Al por carbonato de cálcio; ⁽²⁾Relação entre o índice TSM e a estimativa da H+Al por hidróxido de cálcio; ⁽³⁾Relação entre o índice TSM e a estimativa da H+Al por acetato de cálcio.

5.1 Adição de clorofórmio na “incubação curta”

A finalidade da adição do clorofórmio, segundo metodologia original de Liu, et al., (2004) é de inibir a atividade biológica das amostras durante a reação. Sabe-se que em temperaturas de 30°C, acontece o ápice da maioria das reações químicas e

em temperaturas em torno de 25°C, o pico de crescimento de grande parte das espécies componentes da biomassa microbiana. Conforme relatado por Liu et al., (2006), em trabalho realizado nos Estados Unidos com a adição do clorofórmio, há uma inibição da atividade biológica até 72 horas após sua adição, sendo que, a partir de 96 horas, há uma diferença estatística entre o uso e não do clorofórmio.

Os valores de pH das amostras de solos comparados com uso ou não do clorofórmio em 96 horas apresentaram estatisticamente uma pequena variação de valores, onde com a adição de reagente nas amostras os valores de pH foram diferentes, tendo seu valor estatisticamente modificado em 1%, com teores mais elevados de MO (Tabela 5). Uma das explicações pertinentes é de que a matéria orgânica do solo exerce grande influência sobre suas propriedades químicas, físicas e biológicas. A decomposição desta matéria orgânica aumenta a acidez por ser a amônia um dos primeiros produtos formados. Quando a amônia é transformada a nitrato, H^+ é liberado, aumentando, assim a acidez, semelhante ao que acontece com a adição de fertilizantes nitrogenados. Os mecanismos envolvidos neste processo são relacionados com a composição química dos materiais. Tais mecanismos variam desde simples reação de neutralização da acidez do solo por compostos alcalinos, inorgânicos ou orgânicos, até reações de oxirredução, com grande consumo de prótons do solo, provocados pela intensa mineralização de determinados materiais.

Partindo deste pressuposto, a não aplicação do clorofórmio para inibir a atividade microbiológica provoca uma superestimação dos valores de H^+Al , em que, em solos com teores mais elevados de matéria orgânica, é possível afirmar que a curva gerada por estes dados pode estar superestimando as dosagens de corretivos, em que a necessidade de calagem ou calibração de outros métodos pode ficar comprometida.

Como destaca Thompson et al., (2009) em seu trabalho, a estabilização do pH da maioria dos solos na incubação com $Ca(OH)_2$ acontece em 84 horas, sendo imprescindível o uso do clorofórmio para este tipo de incubação, gerando resultados confiáveis.

Tabela 5 - Comparativo sobre o efeito da aplicação de clorofórmio na variação do pH na incubação com Ca(OH)_2 de 9 solos estudados.

SOLOS	Tempo de leitura de pH em horas									
	0		24		48		72		(*)96	
Clorofórmio	COM	SEM	COM	SEM	COM	SEM	COM	SEM	COM	SEM
02	6,01	5,99	5,89	6,41	5,88	6,55	5,87	6,66	5,96	6,83
04	5,04	5,01	4,83	5,33	4,87	5,47	4,80	5,60	4,85	5,80
08	5,81	5,81	5,75	6,09	5,73	6,13	5,70	6,19	5,77	6,37
09	4,44	4,49	4,51	4,82	4,49	4,99	4,45	5,12	4,58	5,33
12	4,63	4,60	4,43	4,44	4,39	4,51	4,26	4,56	4,41	4,74
37	6,94	6,82	6,70	6,64	6,68	6,71	6,64	6,76	6,71	6,81
38	4,82	4,83	4,64	4,79	4,61	4,89	4,50	4,91	4,57	5,03
42	5,73	5,70	5,65	5,68	5,64	5,73	5,62	5,70	5,62	5,82
43	5,74	5,72	5,75	5,55	5,71	5,59	5,62	5,61	5,69	5,72

*Valores de pH com e sem uso do clorofórmio diferem entre si somente após 96 h pelo teste T, com desvio padrão de 5%.

6. CONCLUSÕES

1. A incubação do solo com hidróxido de cálcio para estimar a H+Al foi capaz de substituir a incubação com carbonato de cálcio com boa relação nos resultados, diminuindo o tempo de execução de até 180 dias para 5 dias.

2. O uso da incubação do solo com hidróxido de cálcio pode ser utilizado como método de titulação direta de solos ácidos nos solos estudados, independente de seus atributos químicos, clima e relevo.

3. A extração da H+Al do solo por meio do método do acetato de cálcio teve limitações quando os valores ultrapassam 7 cmolc dm^{-3} , ou índice TSM menor que 5,5, não sendo um método confiável para calibração de solos ácidos.

4. O uso do clorofórmio é essencial na incubação do solo com hidróxido de cálcio para a inibição da atividade biológica em solos onde este período de incubação extrapola 4 dias.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, F.; EVANS, C. E. A rapid method for measuring lime requirement of red yellow podzolic soils. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, v. 26, n. 4, p. 355-357, 1962.

ALABI, K.E., R.C. SORENSEN, D. KNUDSEN, AND G.W. REHM. 1986. Comparison of several lime requirement methods on coarse textured soils of Northeastern Nebraska. Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 937-941.

BLACK, C.A. 1993. Soil fertility evaluation and control. CRC Press, Boca Raton, FL.
BRADFIELD, R. 1941. Calcium in the soil: 1. Physico-chemical relations. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 6:8-15.

CASALI, C.A.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. dos S.; GATIBONI, L.C.; BRUNETTO, G.; Estimativa da acidez potencial em solos por diferentes equações construídas a partir do índice SMP. FertBio 2004, Lages, 16-23/junho/2004. (Anais..) CD Rom, 2004.

CIPRANDI, M.A.O. Avaliação da metodologia de determinação da acidez ativa e potencial em solos do Rio Grande do Sul. 1993. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.

COLEMAN, N. T.; KAMPRATH, E. J.; WEED, S. D. Liming advances in Agronomy. 10: 475-522. 1958.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO - RS/SC. Recomendações de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 3. ed. Passo Fundo: SBCS - Núcleo Regional Sul: EMBRAPA/CNPT, 1995.

DUNN, L.E. 1943. Lime requirement determination of soils by means of titration curves. Soil Sci. 56:341-351.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2 ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.212p.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3 ed. rev. ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2013.353p.

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. 12, n. 2, p.143-150, 1986.

FREITAS, L. M. M.; PRATT, P. F.; VETTORI, L. Testes rápidos para estimar as necessidades de calcário em alguns solos de São Paulo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 3, p. 159-164, 1968.

GAMA, M. A. P.; MATOS, G. S. B. de; SILVA, G. R. da; BRASIL, E. C.; NUNES, O. F.. Potential acidity estimated by SMP pH in soils of the state of Pará. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, Viçosa , v. 37, n. 1, p. 199-203, Feb. 2013.

GONÇALVES, J. R. P; MOREIRA, A.; BULL, L. T.; CRUSCIOLI, C. A. C.; VILLAS BOAS, R. L.. Granulometria e doses de calcário em diferentes sistemas de manejo. *Acta Sci., Agron. (Online)*. v.33 n.2, Jun. 2011. ISSN 1807-8621.

KAMINSKI J.; GATIBONI L. C.; RHEINHEIMER D. S.; MARTINS J. R.; SANTOS E. J. S.; TISSOT C. A. Estimativa da acidez potencial em solos e sua implicação no cálculo da necessidade de calcário. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 1107-1113, 2002.

KAMINSKI, J. Fatores de acidez e necessidade de calcário em solos do Rio Grande do Sul. 1974. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1974.

KAMPRATH, E. J.; Exchange Aluminium as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34: 252-254. 1970.

KISSEL, D.E.; VENDRELL, P.F.; AND CABRERA, M.L. Implementation of soil lime requirement by a single-addition titration method. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 38, n. 9-10, p. 1341-1352, May. 2007.

LIU, M., D.E. KISSEL, P.F. VENDRELL, AND M.L. CABRERA. 2004. Soil lime requirement by direct titration with calcium hydroxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:1228–1233.

LIU, M., D.E. KISSEL, P.F. VENDRELL, AND M.L. CABRERA. 2006. Effects of Biological Nitrogen Reactions on Soil Lime Requirement Determined by Incubation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72:720-726.

LIU, M., D.E. KISSEL, P.F. VENDRELL, AND M.L. CABRERA. Soil lime requirement by direct titration with calcium hydroxide. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 69, n. 2, p. 522-530, Mar. 2005.

LOPES, A. S.; GUIDOLIN, J.A. Interpretação de Análise de Solo – Conceitos e Aplicações. 3º edição. São Paulo: ANDA. 1989. 64p.

LOPES, A.S.; SILVA, M.C.; GUIMARÃES GUILHERME, L.R. Correção da acidez do solo. São Paulo: ANDA. 1991.22p. (Boletim Técnico 1).

MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. Piracicaba : Agronômica Ceres, 1980. 251p.

McCONNELL, J.S., J.T. GILMOUR, R.E. BASER, AND B.S. FRIZZELL. 1990. Lime requirement of acid soils of Arkansas. Spec. Rep. 150. Arkansas Agric. Exp. Stn., Fayetteville.

MEHLICH, A. New buffer pH method for rapid estimation of exchangeable acidity and lime requirement of soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v. 7, n. 7, p. 637-652, 1976.

MELO, J.T.; SILVA, J.A.; TORRES, R.A.A.; SILVEIRA, C.E.S. & CALDAS, L.S. 1998. Coleta, propagação e desenvolvimento inicial de espécies do cerrado. Pp.195-246. In: S.M. Sano & S.P. Almeida (orgs.). Cerrado: ambiente e flora. Embrapa, Planaltina.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Métodos utilizados para a correção da acidez do solo no Brasil. Revista Ciências Exatas e Naturais, Guarapuava, v. 6, n. 1, p. 97-111, jan./jun. 2004.

PAIVA NETO, J. E.; CATANI, ER. A.; QUEIROZ, M. S.; KUPPER, A. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do estado de São Paulo. In: Anais Primeira reunião brasileira de Ciência do Solo. Rio de Janeiro, 1947. p 79-108.

PÖTTKER, D. Correção da acidez do solo no sistema plantio direto. In: CURSO DE FERTILIDADE DO SOLO EM PLANTIO DIRETO, 5., Guarapuava, 2002. Resumos. Guarapuava: Cooperativa Agrária, p. 54-62.

PÖTTKER, D.; BEN, J. R. Calagem em solos sob plantio direto e em campos nativos do Rio Grande do Sul. In: NUERNBERG, N. J. Conceitos e fundamentos do sistema plantio direto. Lages: SBCS/NRS, p. 77-92, 1998.

QUAGGIO, J. A. Acidez e calagem em solos tropicais. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2000.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van.; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, New Cork, v.16, n.3, p.245-260, 1985.

RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Ceres - Potafos, 1991. 343p.

RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba: Ceres, 1991.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. & FURLANI, A.M.C., eds. Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo. 2.ed. Campinas, Instituto Agronômico/Fundação IAC, 1997. (Boletim Técnico, 100).

SÁ, J. C . de M . Manejo da Fertilidade do solo no plantio direto. Castro: Fundação ABC, 1993.

SANTANNA, M. A.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER D. S.; TOLEDO J. A.; CASALI C. A. Evaluation of Sikora instead of SMP buffer to estimate the potential acidity of brazilian soils. Rev. Bras. Ciênc. Solo, Viçosa, v. 35, n. 5, p. 1707-1715, out. 2011.

SHOEMAKER, H. E.; MCLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, v. 25, n. 4, p. 274-277, 1961.

SILVA, E. B.; COSTA, H. A. O.; FARNEZI, M. M. M. Acidez potencial estimada pelo método do pH SMP em solos da região do Vale do Jequitinhonha no estado de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 30, n. 4, p. 751-757, jul./ago. 2006.

SOUSA, D.M.G.; MIRANDA, L.N.; LOBATO, E. & CASTRO, L.H.R. Métodos para determinar as necessidades de calagem em solos dos Cerrados. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, Campinas, v.13, p.193-198, 1989.

TAYLOR, G.J . The physiology of aluminum phytotoxicity. In: SIEGAL, H.; SIEGAL, A. (Eds.) *Metals Ions in Biological Systems*. New York: Marcel Dekker, p. 123-163, 1988.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS-Departamento de Solos, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

THOMPSON, J.S., D.E. KISSEL, P.F. VENDRELL, AND M.L. CABRERA. 2009. Equilibration Reaction from Single Addition of Base to Determine Soil Lime Requirement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74:663–669.

TOLEDO, J. A.; KAMINSKI J.; SANTANNA M. A.; RHEINHEIMER D. S. ;Tampão Santa Maria (TSM) como alternativa ao tampão SMP para medição da acidez potencial de solos ácidos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 2012, 36 (2).

VETTORI, L. *Métodos de análise do solo*. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7).

VETTORI, L. *Química do solo*. Curso intensivo, por P. F. PRATT. Tradução de Vettori L. Nascimento E. Convênio MA/DPFS – USAID/BRASIL. nº 01. 87p. 1966.

VOLKWEISS, S.J.; TEDESCO, M.J. *A calagem dos solos ácidos: prática e benefícios*. Porto Alegre, UFRGS. Fac. De Agronomia, Dep. De Solos, 1984.

WIETHÖLTER, S. *Calagem no Brasil*. Passo Fundo: EMBRAPA Trigo, 2000a.

WIETHÖLTER, S. *Revisão das recomendações de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. IN: REUNIÃO SUL BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO 4, Resumos. CD-ROM, UFRGS, Porto Alegre, 2002b.

WITT, C.; CASSMAN, K. G.; OTTOW, J. C. G.; BIKER, U. Soil microbial biomass and nitrogen supply in an irrigated lowland rice soil as affected by crop rotation and residue management. *Biology and Fertility of Soils*. 1998.

WOODRUFF, C.M. Testing soils for lime requirement by means of a buffered solution and the glass electrode. *Soil Science*, Baltimore, v. 66, n.1, p. 53-63, July. 1948.

YUAN, T.L. A double buffer method for determination of lime requirement of acid soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 38, n. 3, p. 437.

ANEXOS

ANEXO 1 - Procedimento analítico recomendado para “incubação curta”.

Reagentes:

➤ **Hidróxido de cálcio: Ca(OH)_2**

Massa molar: 74,093 g/mol

Densidade: 2,21 g/cm³Solubilidade em água: 0.185g/100 cm³

Pureza Mínima: 99%

➤ **Clorofórmio: CHCl_3**

Massa molar: 119,38 g/mol

Densidade: 1,49 g/cm³

Solubilidade em água: 1:200 (v/v)

Pureza mínima: 99,8%

Equipamentos e vidraria:

- Estufa de ventilação forçada e controle de temperatura
- Medidor de pH de bancada
- Balança analítica de precisão
- Agitador magnético orbital
- Copo Becker de 5 l
- Copo Becker de 150 ml
- Bastonete de vidro
- Balão volumétrico de 1 l
- Destilador de água
- Pipetador automático
- Solução tampão TSM (Toledo et al., 2012)
- Filme em PVC

O procedimento analítico proposto para incubação do solo com Ca(OH)_2 , denominado “incubação curta” constitui-se dos seguintes passos:

- Preparar uma solução de Ca(OH)_2 0,022 M usando 3 g do hidróxido por litro de água destilada, agitando e deixando sedimentar por dois dias;
- Ajustar a molaridade, não ultrapassando 0,022 M;
- Em copo de Becker de 150 ml, usar 40 g de solo e adicionar uma quantidade de solução correspondente ao H^+Al desse solo para elevar a pH 7,0 até o limite de $8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Acima desse limite, adicionar Ca(OH)_2 sólido equivalente à acidez potencial;
- Completar o volume com água numa relação 1:2 de solo/solução. Manter o Becker tampado com filme de PVC;
- Utilizar 4 repetições por tratamento;
- Adicionar 1 ml de clorofórmio para eliminar a atividade microbológica;
- Incubar em estufa com circulação forçada a 30°C , por 96 horas, agitando diariamente com bastão de vidro e ler o pH;
- Utilizar as quantidades de solução de Ca(OH)_2 0,022 M equivalente a 0, 50, 75, 100, 125 e 150% da acidez potencial do solo estudado estimada por método;
- Ajustar o valor de H^+Al para pH 7 por interpolação.

ANEXO 2 - Tabela geral de caracterização dos atributos ligados à acidez dos solos.

SOLO	pH		P	K	Mg		Ca		Al	MO	H+Al	Argila
	H ₂ O	TSM	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%	cmol _c dm ⁻³	%
1	5,73	5,91	14,40	472,6	400	3,29	2414	12,05	0,00	2,79	4,84	48
2	5,40	5,96	34,73	442,1	460	3,78	5345	26,67	0,12	3,25	4,57	31
3	4,77	6,18	4,19	102,9	132	1,08	259	1,29	1,03	1,01	3,55	12
4	4,85	5,62	9,60	106,7	396	3,25	1187	5,92	1,67	2,22	6,75	12
5	6,05	7,00	23,01	209,6	251	2,06	849	4,24	0,00	1,76	1,38	44
6	4,83	5,78	10,80	45,7	135	1,11	371	1,85	2,07	1,80	5,61	61
7	4,83	5,95	1,62	110,5	86	0,71	252	1,26	0,79	2,53	4,62	26
8	5,75	6,67	1,95	156,3	245	2,02	948	4,73	0,12	2,07	2,02	23
9	4,40	4,83	3,67	61,0	337	2,77	557	2,78	2,68	4,11	16,71	73
10	5,02	4,80	4,09	621,3	446	3,67	2619	13,07	1,58	2,24	17,30	38
11	4,67	4,85	1,08	45,7	274	2,26	895	4,47	2,25	3,71	16,33	65
12	4,29	4,42	5,44	91,5	140	1,15	265	1,32	6,26	4,03	26,76	35
13	4,60	4,63	1,27	68,6	186	1,53	345	1,72	4,07	4,51	21,03	60
14	4,62	5,93	1,91	11,4	14	0,12	20	0,10	1,34	1,99	4,73	28
15	6,50	7,28	26,82	38,1	199	1,64	915	4,57	0,00	1,16	1,00	11
16	4,59	5,99	2,12	15,2	14	0,11	13	0,07	1,28	1,59	4,41	19
17	6,47	7,30	26,26	41,9	218	1,79	875	4,37	0,00	0,85	0,98	12
18	6,17	6,61	11,01	133,4	388	3,19	1910	9,53	0,00	3,37	2,16	35
19	5,12	6,12	0,40	30,5	174	1,43	279	1,39	0,43	2,81	3,80	58
20	4,83	5,45	0,94	61,0	27	0,22	7	0,03	1,16	2,74	8,20	27
22	5,93	6,11	12,99	118,2	381	3,13	2009	10,03	0,00	4,23	3,84	54
24	4,68	6,09	3,20	19,1	84	0,69	245	1,22	0,67	1,56	3,93	22
25	4,66	6,10	4,40	19,1	82	0,68	186	0,93	0,61	1,75	3,89	22
26	5,95	7,00	3,39	64,8	206	1,69	736	3,67	0,00	1,17	1,38	21
28	5,27	5,15	4,59	228,7	298	2,45	484	2,42	0,79	3,17	11,57	61
29	5,76	5,80	10,73	91,5	242	1,99	1273	6,35	0,00	4,18	5,49	54
30	4,97	5,54	0,61	7,6	19	0,16	27	0,13	1,76	2,65	7,40	25
31	5,83	6,20	4,80	64,8	279	2,30	1107	5,53	0,43	2,18	3,47	26
32	5,37	6,01	5,15	80,0	112	0,92	259	1,29	0,73	2,08	4,31	15
34	6,20	6,31	10,16	68,6	324	2,66	1485	7,41	0,00	3,67	3,05	51

Continua

ANEXO 2 - Continuação

SOLO	pH		P	K	Mg		Ca		Al	MO	H+Al	Argila
	H ₂ O	TSM	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%	cmol _c dm ⁻³	%
36	5,01	6,40	0,47	7,6	20	0,16	40	0,20	0,43	1,35	2,75	28
37	6,71	7,05	41,51	41,9	166	1,37	988	4,93	0,00	1,17	1,31	27
38	4,47	5,90	1,13	7,6	14	0,11	27	0,13	1,28	1,70	4,89	21
39	5,38	6,16	5,90	58,0	158	1,30	301	1,50	0,55	0,64	3,63	16
40	4,97	5,40	3,90	80,0	474	3,90	1563	7,80	0,97	1,90	8,68	35
41	5,12	5,35	2,20	100,0	438	3,60	1783	8,90	0,55	1,66	9,20	40
42	5,39	6,67	2,60	18,0	45	0,37	32	0,16	0,61	1,89	2,02	21
43	5,60	5,51	2,20	161,0	401	3,30	1583	7,90	0,30	2,29	7,65	26
44	5,37	5,62	1,70	80,0	474	3,90	2044	10,20	1,76	1,08	6,75	15