

ENRIQUE MIGUEL COMBATT CABALLERO

**SOLOS TIOMÓRFICOS DO ESPÍRITO SANTO – BRASIL E CÓRDOBA –
COLOMBIA: MÉTODOS DE ANÁLISE DE ENXOFRE E ALUMÍNIO E DE
NECESSIDADE DE CALAGEM**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

C174s
2010

Combatt Caballero, Enrique Miguel, 1966-
Solos tiomórficos do Espírito Santo - Brasil e Córdoba -
Colômbia : métodos de análise de enxofre e alumínio e
de necessidade de calagem / Enrique Miguel Combatt
Caballero. - Viçosa, MG, 2010.
xii, 85f. : il. ; 29cm.

Orientador : Víctor Hugo Alvares Venegas.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Solos orgânicos - Análise. 2. Solos orgânicos - Teor de
enxofre - Análise. 3. Solos orgânicos - Teor de alumínio -
Análise. 4. Calagem dos solos. I. Universidade Federal de
Viçosa. II. Título.

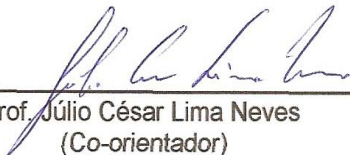
CDD 22. ed. 631.4

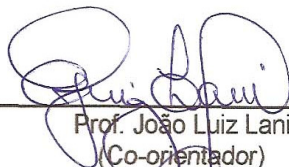
ENRIQUE MIGUEL COMBATT CABALLERO

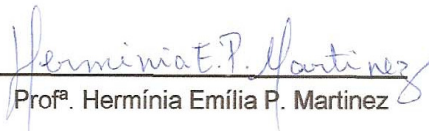
**SOLOS TIOMÓRFICOS DO ESPÍRITO SANTO – BRASIL E CÓRDOBA –
COLOMBIA: MÉTODOS DE ANÁLISE DE ENXOFRE E ALUMÍNIO E DE
NECESSIDADE DE CALAGEM**

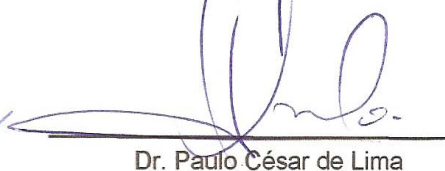
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 06 de dezembro de 2010.


Prof. Júlio César Lima Neves
(Co-orientador)


Prof. João Luiz Lani
(Co-orientador)


Profª. Hermínia Emília P. Martinez


Dr. Paulo César de Lima


Prof. Victor Hugo Alvarez V.
(Orientador)

Ao meu pai e irmãos, Ernesto Enrique Combatt Lacharme, Amarílís, Omar, José Luis, Gloria, Olga, Jairo, Edwin.

A minha mãe, Blanca Isabel Caballero Escobar (*In memorian*).

Ofereço.

A toda minha família, em especial meus filhos, Fernando e Verônica,
A minha esposa Ketty pelo apoio, carinho, suporte e amor.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Córdoba - Colômbia, especialmente ao Departamento de Engenharia Agronômica e desenvolvimento rural, pela oportunidade oferecida para a realização de meu doutorado na área de solo e nutrição mineral de plantas.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Solos e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade oferecida para a realização deste curso.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

Ao professor Víctor Hugo Alvarez V., pela orientação, pela confiança depositada, a imensa paciência, sugestões, por tudo mesmo que pude conviver com esse homem honesto, fiel e completamente dedicado a seu trabalho, o qual é ser maestro.

Aos professores Júlio César Lima Neves, Jaime Wilson Vargas de Mello e João Luiz Lani, pela participação valiosa no trabalho realizado.

Aos professores do Departamento de Solos, pela atenção dispensada e pela participação em minha formação profissional.

A professora Hermínia Emília P. Martinez e ao Dr. Paulo César de Lima pela participação em minha banca de defesa de tese.

A todos os funcionários do Departamento de Solos que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao laboratorista Carlos Fonseca.

Aos colegas Renato, Igor, Juscimar e Andrés Santos pela ajuda na condução dos experimentos e realização das análises.

Aos amigos Andrés, Everton, Jaldeilson, Rodrigo, pela amizade e convivência.

Aos colegas do time de futebol do Departamento de Solos, pela amizade e pelos momentos compartilhados.

Aos amigos que mesmo longe me apoiaram, agradeço de coração.

BIOGRAFIA

Enrique Miguel Combatt Caballero, filho de Ernesto Combatt Lacharme e Blanca Isabel Caballero Escobar (Q.P.D.), nasceu em Montería – Córdoba-Colômbia, em 2 de Janeiro 1966.

Ingressou no curso de engenharia Agrônômica na Universidade de Córdoba - Colômbia em fevereiro de 1987, graduando-se no ano de 1992. Nos anos 1993 e 1994 trabalhou em assessorias técnicas no estudo da física, química e fertilidade de solos.

No ano 1995 fez uma especialidade em Manejo de Solos e Águas. No ano 1999 fez um curso de pós-graduação em manejo de solos tropicais em Lérida, Espanha.

Em ano 2004 foi graduado na maestria em Ciências Agrárias com ênfases em Ciências do Solo. A partir de 1996, foi Professor catedrático, ocasional e professor de dedicação exclusiva na área de Solos da Faculdade de Ciências Agrícolas da Universidade de Córdoba – Colômbia.

No ano de 2007, iniciou o doutorado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa sob a orientação do professor Víctor Hugo Alvarez V.

ÍNDICE

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	01
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	03
CAPÍTULO I - CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DE SOLOS TIOMÓRFICOS DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO – BRASIL E DE CÓRDOBA – COLÔMBIA	04
1. INTRODUÇÃO	04
2. MATERIAL E MÉTODOS	05
2.1. Coleta de solos e preparo das amostras	05
2.2. Análises físicas e químicas	06
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	07
3.1. Características físicas e físico-químicas	07
3.2. Características químicas	10
3.3. Mineralogia	13
4. CONCLUSÕES	14
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
CAPÍTULO 2 - DOSAGEM DE SULFATO POR TURBIDIMETRIA EM SOLOS TIOMÓRFICOS	18
1. INTRODUÇÃO	18
2. MATERIAL E MÉTODOS	19

2.1. Solos	19
2.2. Método turbidimétrico	20
2.3. Determinação da precisão e reprodutibilidade dos métodos de dosagem	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1. Ajustes dos dados obtidos nas curvas de calibração	24
3.2. Comparações das substâncias tensoativas	26
3.3. Precisão e reprodutibilidade das substâncias tensoativas em estudo	28
4. CONCLUSÕES	29
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
CAPÍTULO 3 – DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO TROCÁVEL E DE ALUMÍNIO ATIVO EM SOLOS TIOMÓRFICOS DO ESPÍRITO SANTO BRASIL E DE CÒRDOBA COLÔMBIA	32
1. INTRODUÇÃO	32
2. MATERIAL E MÉTODOS	34
2.1. Solos	34
2.2. Métodos para determinação de Al trocável e de Al ativo	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1. Características dos solos	38
3.2. Extração do Al por diferentes métodos	39
3.3. Relações entre os métodos extratores de Al	40
3.3.1. Teor de Al extraído com métodos que utilizam relação 1:10 e 120 min de agitação	40
3.3.2. Teor de Al extraído com métodos que utilizam relação 1:15, 10 min de agitação e 16 h em repouso, e sua comparação com o métodos de relação 1:10 e 120 min de agitação	43
3.4. Comparação dos métodos de extração de alumínio pelo teste de identidade e contrastes ortogonais	45
3.5. Relação entre o Al extraído pelos diferentes métodos e algumas propriedades dos solos	50
4. CONCLUSÕES	52
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

CAPITULO 4 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA NECESSIDADE DE CALAGEM PARA SOLOS TIOMÓRFICOS	56
1. INTRODUÇÃO	56
2. MATERIAL E MÉTODOS	58
2.1. Solos	58
2.2. Métodos de análise dos solos	59
2.3. Tratamentos	60
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1. Produção de matéria seca	65
3.2. Alteração das características químicas dos solos após a calagem e a incubação	67
3.2.1. Teores de Ca e Mg trocável	67
3.2.2. Efeito do calcário sobre pH	69
3.2.3. Disponibilidade de enxofre	70
3.2.4. Teores de Al trocável e de acidez potencial	72
3.3. Necessidade de calagem para atingir pH 5 ou 5,5	73
3.4. Correlações entre diferentes métodos químicos de avaliação da necessidade de calcário pela curva de incubação	75
3.5. Correlações entre diferentes métodos químicos de avaliação da necessidade de calcário, e a necessidade de calcário para atingir 80 % da produção máxima de matéria seca	77
4. CONCLUSÕES	79
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
CONCLUSÃO GERAL	84

RESUMO

COMBATT CABALLERO, Enrique Miguel, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2010. **Solos tiomórficos do Espírito Santo – Brasil e Córdoba – Colombia: métodos de análise de enxofre e alumínio e de necessidade de calagem.** Orientador: Víctor Hugo Alvarez V. Coorientadores: Jaime Wilson Vargas de Mello, Júlio César Lima Neves e João Luiz Lani.

Os solos tiomórficos são considerados recurso de alto risco ambiental quando se apresentam condições de oxidação, devido à produção de ácido sulfúrico, presença de compostos metálicos e íons em concentrações tóxicas, principais fatores limitantes para a produção. Muitas áreas de solos tiomórficos que se encontram cobertas por turfas foram e estão sendo drenada, para a ampliação da fronteira agrícola com o objetivo de transformar-lhas gradualmente em área para pastagem de fazendas pecuárias, ou fazendas agrícolas diversificadas de caráter intensivo, mas estas áreas terminam sendo subutilizadas devido aos diversos problemas químicos que são gerados. O estudo dos solos tiomórficos é crescente pelos problemas já descritos. Além disso, sua presença em países como Brasil e Colômbia têm gerado um grande interesse de científcos para realizar pesquisas em aspectos relacionados com os métodos químicos para determinar suas características. Com este conhecimento se estabeleceriam estratégias ou alternativas para a transformação dessas áreas potencialmente agrícolas. Assim, o objetivo, geral deste trabalho foi a determinação da necessidade de calagem para solos tiomórficos. Especificamente visou-se: i). Determinação das propriedades físicas, químicas e mineralógicas de solos tiomórficos do estado do Espírito

Santo – Brasil e de Córdoba–Colômbia; ii). Avaliar métodos de dosagem de sulfato por turbidimetria; iii). Determinação do teor de Al trocável e de Al ativo em solos tiomórficos; iv). Determinação de métodos de determinação da necessidade de calagem para solos tiomórficos. Para poder cumprir os objetivos foi necessário fazer a caracterização física, físico-química, química e mineralógica dos solos. além disso, também foram testados diferentes métodos de dosagem de $S-SO_4^{2-}$, foram utilizados diferentes extratores de Al para determinação dos teores de Al trocável e ativo e testadas diferentes critérios de determinar a necessidade de calagem e escolher o método de determinação de necessidade de calagem de melhor capacidade preditiva em relação ao crescimento da planta de sorgo em solos tiomórficos já drenados. i) Encontrou-se que os solos apresentaram elevados teores de areia, baixos teores de argila dispersa em água e baixas densidades aparente. Valores elevados de acidez potencial e teores elevados Al trocável e de carbono de compostos orgânicos, que contribuem com a acidificação destes ecossistemas. Os principais minerais presentes na argila e areia são vermiculita e illita; caulinita, gibbsita, quartzo e muscovita. ii) Quando comparados os métodos de dosagem de sulfatos, verifico-se que o uso de goma arábica como sustância tensoativa apresenta resultados semelhantes aos obtidos com o uso do álcool polivinílico, mas os resultados são diferentes aos obtidos com o uso de tween 80. O emprego de goma arábica apresentou o melhor desempenho em termos operacionais, mais também é possível o uso de álcool polivinílico como sustância tensoativa. iii) Uma determinação quantitativa mostrou que o método com maior capacidade extratora de Al foi o $Na_4P_2O_7$. Os métodos que utilizam íons de cloreto, não tamponados, conseguem extrair mais eficientemente Al dos solos tiomórficos que a soluções extratoras de acetatos (tamponados), sendo os $CuCl_2$ e $LaCl_3$ os de maior eficiência, mas incremento do tempo de agitação não aumenta a eficiência na extração de Al entre as soluções não tamponadas. iv). Os métodos químicos que determinam quantidade de calcário que melhor correlacionam com a quantidade de calcário estimada para atingir pH de 5,5 são: $NC = -0,022 + 2,7425 (H+Al) (45-V)/100$, $NC = 2 Al_{La}$ e $NC = 2 SCHA_{KCl}$. E a quantidade de calcário estimada para atingir 80 % da produção máxima de matéria seca que apresentam a melhor correlação com os métodos químicos foram: $NC = -1,43 + 0,9237 (MO (6-pH))$ e $NC = -0,022 + 2,7425 ((H+Al) (45-V)/100)$.

ABSTRACT

COMBATT CABALLERO, Enrique Miguel, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa. December, 2010. **Determination of lime requirement of soils acid sulphate**. Advisor: Víctor Hugo Alvarez V. Co-advisers: Jaime Wilson Vargas de Mello, Júlio César Lima Neves and João Luiz Lani.

The acid sulphate soils are considered resource of high environmental risk when they have conditions of oxidation, due to the production of sulfuric acid, and the presence of metallic ions in concentrations toxic, that are the main limiting factors for production. Many areas of acid sulphate soils that are covered by peats have been and are being drained for the expansion of the agricultural frontier, with the objective of became gradually in grazing area, livestock farms or intensive agricultural diversified, but these areas end up being underutilized due to various chemical problems that are generated. The study of acid sulphate soils is increasing by the problems already described. Furthermore, its presence in countries like Brazil and Colombia generated a great scientific interest for conduct researches on aspects related to chemical methods to determined their characteristics. With this knowledge were established alternative or strategies for the recovery of potential agricultural areas. Thus, the aim of this project was determinated the lime requirements of acid sulphate soils. Specifically the aimed were: i) Determination of the physical, chemical and mineralogical properties of acid sulphate soils from Espirito Santo - Brazil , and Cordoba, Colombia; ii) Evaluate the methods for measuring the sulphate by turbidimetry; iii) Determination of exchangeable aluminum and active aluminum in acid sulphate soils; iv) Determination of the methods for

determination of lime requirement for acid sulphate soils. To reach the objectives were necessary to do a physical characterization, physical-chemical, chemical and mineralogical of the soils. Furthermore, were also tested different methods of measurement of $S-SO_4^{2-}$, were used for different extractants for determination of exchangeable Al, and were used different criteria for liming requirement to choose the method of determining lime requirements of better predictive capacity for growth of sorghum in acid sulphate soils already drained.

i) Were found that the soils had high sand content, low content of water dispersible clay into the water and low density soil. High values of exchangeable Al, potential acidity and organic carbon that contribute to the acidification of ecosystems. The main minerals present into the clay and sand are vermiculite, illite, kaolinite, gibbsite, quartz and muscovite.

ii) When were compared the data obtained by the identity test methods, it was found that the gum arabic method shows similar results to those obtained with the polyvinyl alcohol method, but the results are different from those estimated by the t test. The gum arabic method showed the best performance in operational terms, the more it is also possible to use polyvinyl alcohol dosage for the quantification of S.

iii) A quantitative determination showed that the method with higher extraction capacity of Al was $Na_4P_2O_7$. The methods that use chloride ions, not buffered, can be more efficiently to extract Al of the acid sulphate soils that acetate extraction solutions (buffered), being the $CuCl_2$ and $LaCl_3$ the higher efficiency, but increasing the stirring time does not increase the extraction efficiency of Al among the not buffered solutions.

iv). The chemical methods that determine the amount of limestone that correlate best with the estimated amount of lime to reach pH 5.5 are $NC = -0.022 + 2.7425 \frac{NC(H + Al)(V-45)}{100}$, $NC = 2 Al_{La}$ and $NC = 2 SCHA_{KCl}$. And the amount of estimated limestone to reach 80 % of the maximum dry matter which present the best correlation with the chemical methods were $NC = -1.43 + 0.9237 (MO(6-pH))$ and $NC = -0.022 + 2.7425 ((H + Al)(V-45) / 100)$.

INTRODUÇÃO GERAL

Estima-se que a extensão mundial dos solos tiomórficos corresponde a 24 Mha, dos quais a maioria está localizada nas regiões litorâneas dos continentes (Dent & Dawson, 2000). Também se estimam que mais de 200 Mha se encontram cobertas pelas turfas (Dent, 1986). Segundo a FAO (2000), somente no Brasil há cerca de 1 Mha com solos tiomórficos, distribuídos principalmente em áreas litorâneas dos Estados do Espírito Santo, Rio de Janeiro e São Paulo (Prada et al., 2004; Haenei et al., 2007). Gómez (2006) indica que ocorrem aproximadamente 0,5 Mha de solos tiomórficos localizadas em zonas interiores de bacias hidrográficas em Colômbia.

Os solos tiomórficos ou solos ácidos sulfatados (Gleissolos e Organossolos Tiomórficos) caracterizam-se pela presença de horizonte sulfúrico e ou com material sulfídrico nos 100 cm superficiais do solo. Estes solos estão agrupados no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos nas ordens dos Gleissolos e Organossolos (EMBRAPA, 2006). O baixo pH, menor que 3,5, característico do horizonte sulfúrico, é gerado pela oxidação de sulfetos, notadamente pirita. Este horizonte atua como uma barreira química ao desenvolvimento do sistema radicular das plantas, limitando o volume de solo explorado pelas raízes e restringindo, assim, o desenvolvimento normal das plantas.

De acordo com a FAO (2000) os solos tiomórficos são mundialmente catalogados como um recurso não renovável de alto risco para o ambiente, pela alta concentração de ácidos que apresentam como consequência da

oxidação dos sulfetos. As características como a elevada concentração de ácido sulfúrico, altos teores de sais metálicos e íons tóxicos, limitam o crescimento das culturas nestes ecossistemas.

Muitas áreas de solos tiomórficos foram e estão sendo drenadas, para a ampliação da fronteira agrícola com o objetivo de serem transformadas gradualmente em área para pastagem ou outros usos agrícolas diversificados de caráter intensivo, mas estas áreas terminam sendo subutilizadas devido aos diversos problemas químicos que são gerados.

Dent & Dawson (2000) e Fanning (2007) indicam que os solos tiomórficos quando drenados são extremamente limitantes ao uso agrícola. Isso ocorre por que quando expostos ao O₂ atmosférico ou outros agentes oxidantes, há liberação de Al, Fe, Mn, SO₄²⁻ e H, além de apresentarem processos de oxidação de sulfetos que são precursores de acidez, o que, conseqüentemente acidifica as águas de drenagem, aumentando os impactos ambientais associados à drenagem ácida e trazendo como conseqüência baixas produtividades das culturas.

O estudo dos solos tiomórficos é crescente pelos problemas já descritos. Além disso, sua presença nos países como Brasil e Colômbia a gerado um grande interes científico por pesquisas em aspetos relacionados com métodos químicos para determinar suas características. Com este conhecimento se estabeleceram estratégias ou alternativas para a recuperação dessas áreas.

Este trabalho está estruturado na forma de capítulos como descritos a seguir:

No Capítulo I – **Determinação das propriedades físicas, químicas e mineralógicas de solos tiomórficos no Estado do Espírito Santo – Brasil e de Córdoba–Colômbia**. Este capítulo abrange os aspectos relacionados com as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos, aspectos que são importantes para compreender quais são as características mais relevantes nestes solos.

CAPÍTULO II. Avaliação de três métodos de dosagem de sulfato por turbidimetria em solos tiomórficos. No capítulo ressalta-se a importância da comparação de três métodos de dosagem de S por turbidimetria.

No Capítulo III – **Determinação do teor de alumínio trocável e de Al ativo em solos tiomórficos**. Neste capítulo foram avaliados diferentes extratores de Al trocável e de Al ativo em solos tiomórficos do Brasil e da

Colômbia. Essa realização é importantes para o estabelecimento de estratégias de manejo da acidez dos solos tiomórficos.

O Capítulo IV – **Determinação de métodos de determinação da Necessidade de Calagem para solos tiomórficos**. Este capítulo se relaciona diferentes aspectos para a determinação de necessidade de calagem em solos tiomórficos, utilizando diferentes equações ou critérios de determinação de necessidade de calagem. Assim, ter-se-á uma ferramenta inicial, que utiliza variáveis químicas para a recomendação de calcário em solos tiomórficos presentes em condições de clima tropical.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dent, D e. Dawson, B. The acid test: an expert system for acid sulphate soils. University of East Anglia. Norwich. England. 2000. p. 38.
- Dent, D. Acid sulphate soils: a baseline for research and development. Int. Inst. For Land Reclamation and Improvement, 1986. 203 p. (Public, 39)
- EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Organizador: Fábio Cesar da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de tecnologia. 1999. 370p.
- Fanning, D. Acid sulfate soils of the U.S Mid Atlantic /Chesapeake Bay region.18th World Congress of Soil Science [em linea]. 2009 [citado setembro 2009]. Disponível em internet: http://www.sawgal.umd.edu/mapss/WCSS_Guidebook.pdf .
- FAO, 2000. PROSOIL. ALG. Soil problem in the World. Technical Inform. Disponible em Internet < [http// www.fao.org](http://www.fao.org).
- Gómez, M.I. Génesis De Suelos Sulfatados Ácidos Y Su Relación Con El Manejo Agrícola. Distrito De Riego Del Alto Chicamocha -Departamento De Boyacá. Tesis de Maestría. Universidad Nacional De Colômbia. Facultad de Agronomía. 2006. 214 p
- Haenei, F.; Vidal, P.; Macías, F.; Gherardi, B. & Otero, X. Solos sob vegetação de restinga na ilha do Cardoso (sp). I - caracterização e classificação. R. Bras. Ci. Solo, 2007. 31: 1563-1580.
- Prada, R.M.; Gamero, P.; Torrado, V. & Ferreira, T.O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio iriri no canal de bertioga (Santos, Sp). R. Bras. Ci. Solo. 2004, 28:233-243.
- NSW. Department Of Agriculture Australia. Acid sulfate on insidious problem. NSW. 1999. 10 p.

CAPÍTULO I

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DE SOLOS TIOMÓRFICOS DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO – BRASIL E DE CÓRDOBA – COLÔMBIA

1. INTRODUÇÃO

Solos tiomórficos ou solos ácidos sulfatados caracterizam-se por apresentarem altos teores de sulfeto de ferro, principalmente a pirita. A denominação de solo tiomórfico atende às características de salinidade pelos sais de S, Fe e Al formado durante sua gênese e a elevada acidez causada pela oxidação dos sulfetos de Fe presentes nestes solos (Dent, 1986).

A oxidação dos sulfetos pode levar a formação do H_2SO_4 que, em quantidades elevadas, provoca acidez excessiva, com efeitos negativos sobre as principais características do solo (Pons, 1973). Smith et al. (2003) avaliando acidez que se pode gerar nestes solos, encontraram valores equivalentes de 0 a 72 t ha^{-1} de H_2SO_4 em áreas costeiras da Austrália.

Dent (1986) expõe que o baixo pH, menor que 3,5, é gerado pela oxidação de sulfetos, principal característica do horizonte sulfúrico. Além disso, este horizonte funciona como uma barreira química ao desenvolvimento do sistema radicular de plantas, limitando o volume de solo explorado pelas raízes e restringindo, assim, o desenvolvimento normal das plantas (Fitzpatrick et al., 1993).

Dent & Dawson (2000) demonstraram que a drenagem artificial desses solos, objetivando o cultivo agrícola, permite maior oxigenação, acelerando a oxidação dos sulfetos de Fe e produzindo maior acidez. Como consequência, algumas camadas de solo apresentam valores de pH inferiores a 3,5.

Blunden & Indraratna (2000) mostraram que a oxidação da pirita, quando exposta ao oxigênio atmosférico (O_2) ou outros agentes oxidantes, resulta na liberação de Fe, Al, H e sulfetos. Isto favorece a produção de ácido sulfúrico, principalmente quando o solo não apresenta capacidade de neutralização suficiente para evitar a acidificação, trazendo efeitos negativos às condições ambientais e agrícolas (Hicks et al., 2002).

Appleyard et al. (2004) indicam que a maior quantidade de pirita oxidada incrementa o teor de H_2SO_4 no solo, promovendo desintegração das argilas silicatadas e neoformação de sais e óxidos. Esse processo leva a liberação de H e eleva a concentração de Mn, Fe e Al em solução, podendo ser tóxicos às plantas ou mesmo a vida aquática (Fanning, 2007).

O problema pode ser constatado no campo devido à presença subsuperficial de horizontes sulfúricos (solos tiomórficos atuais), materiais sulfídricos numa menor proporção (solos tiomórficos potenciais) sobre turfas no estado sáprico e níveis freáticos salino-ácidos. Essas características podem transmitir aos horizontes superficiais limitações em diferentes graus para o crescimento vegetal (Fitzpatrick et al., 1993; Fitzpatrick, 1996).

Devido à proximidade de grandes centros urbanos e a maior necessidade de alimentos, os solos tiomórficos têm sido explorados com maior frequência e intensidade. Souza Junior et al. (2001) relataram que a utilização dos solos tiomórficos, sem o conhecimento das suas peculiaridades, tem resultado em sérios problemas à sustentabilidade dos sistemas agrícolas, principalmente nas últimas décadas. A utilização desses solos para pastagens ou para o cultivo de espécies frutíferas ou arbóreas tem apresentado resultados insatisfatórios. No entanto, seu uso em sistemas de manejo que evitem ou pelo menos, reduzam a acidez, com a manutenção do lençol freático a pelo menos 50 cm de profundidade da superfície pode viabilizar o cultivo dessas espécies (Seiler, 1992).

Os solos tiomórficos são pouco pesquisados, particularmente nas regiões do Estado do Espírito Santo-Brasil e do Rio Sinù em Córdoba-Colômbia. Portanto, neste trabalho objetivou-se caracterizar os solos tiomórficos visando fornecer informações para a definição de práticas de manejo que permitam a sustentabilidade da produção agrícola nesses solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta de solos e preparo das amostras

As amostras de solos foram coletadas na região do delta do Rio Doce, sendo amostra do perfil P1 coletado na região do Vale do Suruaca, Linhares e dos perfis P2, P3, P4 e P5 na Fazenda Agril, em Aracruz no Estado do Espírito

Santo - Brasil. Quanto a sua classificação taxonômica (Embrapa, 2006), situação geográfica e observações, estas podem ser observadas no quadro 1.

Quadro 1. Classificação, localizações e observações dos sítios onde foram coletadas as amostras de solos tiomórficos

Perfil	Horiz.	Prof. ^{1/}	Classificação	Localização	Observações
		--- cm ---			
P1	H1	0-20	Organossolo Tiomórfico fíbrico salino	19°10' 53-57" S	39°45' 16-53" W
	H2	20-40			
P2	H1	0-20	Organossolo Tiomórfico fíbrico salino	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
	H2	20-40			
P3	Cg	20-40	Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino)	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
P4	H1	0-20	Gleissolo Tiomórfico Húmico típico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
	H2	20-40			
P5	A	0-20	Gleissolo Tiomórfico húmico sódico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
	Cg	20-40			
P6	Ap	0-20	Gleissolo Tiomórfico Húmico típico	8° 52' 7-13" N	75° 42' 4-12" W.
	Bgy	20-40			
	CBgy	40-60			

^{1/} Profundidade de amostragem.

As amostras do perfil P6 foram coletadas no Vale do Rio Sinú em Córdoba–Colômbia. Quanto a sua classificação taxonômica o perfil P6 foi classificado segundo Embrapa, (2006) como Gleissolo tiomórficos típicos e Sulfic Endoaquepts pela (SSS, 2006) (Quadro 1).

Utilizaram-se 12 amostras de solo coletadas nas profundidades 0 - 20 e 20 - 40 e 40 -60 cm, em áreas litorâneas, sendo 9 amostras dos solos do Estado do Espírito Santo - Brasil e três do solo no Vale do Rio Sinú em Córdoba – Colômbia. Aproximadamente 1 kg das amostras de solo foi seco ao ar por 96 h, destorroadas, e peneiradas em malhas de 2,0 mm e homogeneizadas.

2.2. Análises físicas e químicas

Na TFSA (≤ 2 mm) de cada solo foram realizadas as seguintes análises físicas: textura, argila dispersa em água, densidade do solo pelo método da proveta e condutividade elétrica; e químicas: pH em água e em KCl segundo métodos descritos por EMBRAPA, (1999). P e K disponíveis, extrator Mehlich-1

(Vettori, 1969); O teor de carbono de compostos orgânicos (CO) foi determinado via combustão seca em analisador elementar (CHNS/O), Perkin Elmer modelo, PE-2400. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} trocáveis, extrator KCl 1 mol L⁻¹ (Vettori,1969). A acidez potencial (H+Al) foi determinada por extração com $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,5 mol L⁻¹, pH 7 segundo método descrito por Defelipo & Ribeiro, (1991). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinado pelo método NH_4OAc 1 mol L⁻¹ a pH 7, e o S disponível, foi extraído com $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 500 mg L⁻¹ de P, em HOAc 2 mol L⁻¹ (Hoeft et al.,1973) e determinado por turbidimetria. A caracterização mineralógica foi feita por meio de difratometria de raios X da fração argila e areia.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características físicas e físico-químicas

As características físicas e físico-químicas das amostras de solos tiomórficos são apresentadas no quadro 2.

Devido à diversidade de materiais de origem, a análise granulométrica mostrou grande amplitude textural entre as amostras dos solos estudados. Esta diferenciação reflete a natureza diversa do material sedimentado, mostrando-se mais evidente quando se comparam as amostras de solos superficiais e subsuperficiais localizadas em bacias hidrográficas diferentes.

A proporção de areia variou de 50 a 940 g kg⁻¹, nas amostras de solos coletadas no Vale do Suruaca, no Estado do Espírito Santo–Brasil e, de 20 a 120 g kg⁻¹, nas amostras coletadas no Vale do Rio Sinù em Córdoba – Colômbia (Quadro 2). O solo P3Cg com 820 g kg⁻¹ apresentou o maior teor de areia entre os solos estudados. Os altos teores de areia nestas condições podem contribuir com a maior lixiviação da acidez gerada pela oxidação dos sulfetos, condição necessária para o melhoramento das características químicas dos solos tiomórficos.

Quadro 2. Caracterização física e físico- química dos solos tiomórficos em estudo

Perfil	Amostras de solo	Prof.	Areia ^{1/}		Silte ^{1/}	Argila ^{1/}	Rn ^{2/}	DS ^{3/}	Dp ^{4/}	pH		Δ pH ^{7/}	CE ^{8/}	Classe textural	
			Grossa	Fina						H ₂ O ^{5/}	KCl ^{6/}				
		----- cm -----	----- g kg ⁻¹ -----				-- % --	----- kg dm ⁻³ -----				dS m ⁻¹			
O	P ₁	P1H1	0-20	510	50	120	320	2	0,39	1,47	3,75	3,48	-0,3	2,84	Franco -Argilo -Arenosa
		P1H2	20-40	60	50	790	100	10	0,88	2,46	3,00	3,00	0,0	8,36	Franco-Siltosa
	P ₂	P2H1	0-20	340	160	190	310	3	0,97	1,47	3,00	3,00	0,0	2,74	Franco -Argilo -Arenosa
		P2H2	20-40	310	60	610	20	4	0,54	1,61	3,00	3,00	0,0	5,57	Franco-Siltosa
	P ₃	P3Cg	20-40	820	120	0,0	60	2	1,32	2,77	3,06	3,00	-0,1	5,88	Areia
	P ₄	P4H1	0-20	50	11	12	27	1	0,67	2,08	3,00	3,00	0,0	1,85	Franco -Argilo -Arenosa
		P4H2	20-40	10	40	370	580	2	0,81	2,46	3,14	3,00	-0,1	3,41	Argila
	P ₅	P5A	0-20	190	260	510	40	5	0,79	2,38	3,00	3,00	0,0	4,38	Franco-Siltosa
		P5CG	20-40	410	130	200	260	1	1,13	2,63	3,09	3,00	-0,1	1,08	Franco -Argilo -Arenosa
	P ₆	P6Ap	0-20	10	10	540	440	1	1,14	2,70	4,55	3,19	-1,4	1,54	Argila Siltosa
	P6Bgy	20-40	80	40	250	630	3	0,80	2,38	3,48	3,23	-0,3	2,86	Muito Argilosa	
	P6CBgy	40-60	10	10	460	520	1	1,20	2,66	3,79	3,16	-0,6	1,18	Argila Siltosa	

^{1/} Método da pipeta, ^{2/} Argila dispersa em água, ^{3/} densidade do solo pelo método da proveta, ^{4/} densidade de partícula (Embrapa 2006). ^{5/} pH em água relação 1:2,5 (Defelipo e Ribero, 1991); ^{6/} pH em KCl 1 mol L⁻¹ relação 1:2,5 (Rajj et al., 1987); ^{7/} pH em KCl – pH em H₂O; ^{8/} pasta de saturação (Embrapa,2006).

Em relação aos teores de argila, a amplitude encontrada foi de 20 a 580 g kg⁻¹ nas amostras de solo de Vale do Suruaca, no Espírito Santo e, 440 a 630 g kg⁻¹, nas amostras do Vale do Rio Sinù, em Córdoba. Estes altos teores de argila nesta localidade poderiam limitar a drenagem e também restringir a penetração das raízes.

O teor de argila dispersa em água apresentou baixa variabilidade entre os solos, com valores entre 1 a 10 %. O solo P1H2 apresentou o maior valor de argila dispersa em água, sendo 10 %.

As características destes solos são diferentes às encontradas por Fitzpatrick et al. (2002), que indicam que a deterioração das propriedades físicas, se deve às características massivas e impermeável que ocasionam obstrução dos poros por precipitados de óxidos e hidróxidos férricos que tem como função a cimentação e a desagregação das partículas do solo por parte de sais e metais.

As densidades dos solos, das amostras estudadas variaram de 0,39 a 1,32 kg dm⁻³, nos solos da localidade de Suruaca, no Espírito Santo. A maior densidade foi encontrada no solo P3Cg, amostra que também apresentou o maior teor de areia total. Para as amostras dos solos do Vale do Rio Sinù em Córdoba, a densidade do solo oscilou entre 0,8 a 1,2 kg dm⁻³ (Quadro 2). Nesses solos os altos teores de argila e baixos teores de CO são as características que contribuem a estes valores.

A condutividade elétrica varia de 1,08 a 8,36 dS m⁻¹, verificando-se grande variabilidade dos dados para as amostras de solos de Suruaca, no Espírito Santo. Nessas amostras, para o solo P1H2, a alta condutividade de 8,36 dS m⁻¹ reflete o caráter sálico deste solo (Embrapa, 2006). Nos solos P5A, P2H2 e P3Cg a CE apresentou valores de 4,38; 5,57 e 5,88 dS m⁻¹, respectivamente. Dent (1986) encontrou valores acima de 7 dS m⁻¹ e indica que os valores de CE podem ser diferentes dependendo das características dos solos. Nesses solos, a alta CE, elevados teores de Na e S poderiam limitar o crescimento de plantas devido à toxidez pelas altas concentrações de sais. Nas amostras de solos do Vale do Rio Sinù, a condutividade elétrica oscilou entre 1,18 a 2,86 dS m⁻¹ (Quadro 2). Lani (1998) expõe nos solos tiomórficos com a elevação do nível do lençol freático pelo movimento das marés e intensa evaporação ocorre acumulação de sais na superfície nestes solos.

Os valores de pH em água variaram de 3,0 a 3,7 nos solos tiomórficos do Espírito Santo (Quadro 2). Esses valores são classificados como de acidez muito elevada de acordo a 5ª aproximação de recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais (Alvarez V. et al.,1999). Lin (1996) indica que quando os sulfatos de Fe são expostos ao processo de oxidação como conseqüência da drenagem, há um decréscimo do pH até valores menores a 3,5, produzindo águas de drenagem ácidas. Lani (1998) estudando Organossolos e Gleissolos, ambos tiomórficos, no delta do Rio Itapemirim, no Espírito Santo e Alves (1997) estudando Organossolos tiomórficos da região de Campos (RJ) encontraram valores de pH variando de 2,9 a 3,6.

A alta acidez presente nestas condições é gerada pela oxidação dos sulfetos. Conseqüentemente, a acidez produzida pelo H_2SO_4 origina valores de pH menores de 3,5 e altos teores de Al tocáveis (Fitzpatrick et al., 2002). Além disso, nessas condições existe alta capacidade de desintegração dos minerais primários, o qual associado às altas concentrações de S contribui com a formação de sais ácidos de Al e Fe, diminuindo a produtividade destes ecossistemas.

Nas amostras de solos do Vale do Rio Sinú, em Córdoba, o pH teve valores que variaram de 3,5 a 4,8, valores estes que são indicados como de acidez muito elevada a acidez elevada de acordo a 5ª aproximação de recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais (Alvarez V. et al.,1999) . A menor condição de acidez neste solo pode estar relacionada com o longo período de drenagem a que foi submetido, há mais de 40 anos, pela qual o processo de oxidação de sulfetos e geração de acidez inicial nessas condições foi lixiviada ou neutralizada.

3.2. Características químicas

As características químicas dos solos são apresentadas no quadro 3. Os valores de P disponível variaram entre 1,1 a 15 $mg\ dm^{-3}$, podendo ser considerado valores baixos a muitos baixos de acordo com o P remanescente. Os baixos teores de P disponível podem ser devido à precipitação deste elemento na forma de fosfatos de Al e de Fe que ocorrem em condições de alta acidez como nos solos tiomórficos ou devido a que os materiais de origem não fazem aporte de P, pelo qual os teores de P são baixos.

Quadro 3. Caracterização química dos solos tiomórficos utilizados no estudo

Perfil ^{1/}	Amostra de solo	Prof.	P	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC	V	m	CO	S	Na
			mg dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³			----- % -----		dag kg ⁻¹		--- mg dm ⁻³ ---		
P ₁	P ₁ H1	0-20	3,6	9,49	4,3	0,5	32,9	47,7	31,1	3,3	46,0	762	10,9
	P ₁ H2	20-40	7,0	7,8	8,33	63,03	144,8	160	10,1	79,6	6,75	14803	197,3
P ₂	P ₂ H1	0-20	2,0	0,39	0,99	13,84	37	38,4	3,8	90,5	7,68	3811	13,9
	P ₂ H2	20-40	2,9	0,8	2,08	28,78	99,7	102	3,1	90,	31,9	5574	403,8
P ₃	P ₃ Cg	20-40	1,1	0,04	0,22	2,89	7,4	7,6	3,5	91,5	1,09	650	700,6
P ₄	P ₄ H1	0-20	3,6	0,17	0,61	11,05	33,7	34,6	2,7	92,2	13,39	2178	12,7
	P ₄ H2	20-40	1,1	8,01	6,31	5,38	18,4	34,5	46,8	24,9	6,23	1789	30,1
P ₅	P ₅ A	0-20	2,1	8,16	5,99	27,38	58	72,2	19,7	65,8	5,42	5849	118,2
	P ₅ Cg	20-40	1,1	0,23	0,45	6,37	16,3	17,0	4,3	89,7	2,43	1211	75,7
P ₆	P ₆ Ap	0-20	7,2	16,4	15,1	1,79	7,1	39,3	81,9	5,3	0,86	1142	16,9
	P ₆ Bgy	20-40	15,5	21,1	5,73	10,16	29,6	56,9	48	27,1	6,84	1289	94,9
	P ₆ CBgy	40-60	2,1	9,53	7,08	11,65	18,6	35,6	47,9	40,5	0,64	1084	11,9

^{1/} P₁H1 e P₁H2/. Perfil 1, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fibrico salino. P₂H1 e P₂H2/. Perfil 2, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fibrico salino. P₃Cg/. Perfil 3, horizontes Cg, Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino). P₄H1 e P₄H2/. Perfil 4, Horizonte H1 e H2, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico. P₅A e P₅Cg/. Perfil 5, horizontes A e Cg, solo Gleissolo Tiomórfico húmico sódico. P₆Ap, P₆Bgy e P₆CBgy/. Perfil 6, horizontes Ap, Bg e CBg, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico (Sulfic Endoaquepts).

Analisando os teores de Ca²⁺, verifica-se que os teores do elemento variaram de 0,04 a 9,49 cmol_c dm⁻³, no Espírito Santo e, de 9,53 a 21,1 cmol_c dm⁻³, nas amostras de solos do Vale do Rio Sinù em Córdoba (Quadro 3). No Espírito Santo, os menores teores foram encontrados nos solos P₃Cg, P₄H2, P₅A, P₂H1 e P₂H2, com 0,04, 0,17, 0,23, 0,39, e 0,8 cmol_c dm⁻³, teores classificados como muito baixo a baixo. Para o Mg²⁺, os resultados foram semelhantes ao Ca²⁺, sendo encontrados menores teores nos solos do Espírito em comparação aos de Córdoba. Resultados similares foram encontrados por Lani (1998), com predomínio de Ca²⁺ no complexo sortivo, depois do Mg²⁺. Bloomfield e Coulter (1973) reportaram para solos tiomórficos diferentes teores de Ca²⁺ que variaram entre 3 e 10 cmol_c kg⁻¹ e 3 e 7 cmol_c kg⁻¹ para Mg²⁺, respectivamente. Teores que são muito elevados comparados com os encontrados nas amostras de solos de Brasil.

Os teores de Al³⁺ das amostras de solos variaram de 0,5 a 63,03 cmol_c dm⁻³ (Quadro 3). Bennett et al. (2004) indicam que nos solos

tiomórficos atuais, o Al pode ser liberado de compostos minerais, aumentando o Al trocável e o Al ativo em solução.

Este cátion de hidrólise ácida chega a ocupar entre 3,3 e 92,2 % do complexo sortivo, refletindo assim a natureza da alta acidez presente nos solos tiomórficos. Além disso, o problema de toxidez por Al^{3+} pode comprometer o crescimento e a produtividade das culturas nessas condições.

Frink (1972) indica que nos trópicos os solos tiomórficos se caracterizam pelas altas concentrações de Al^{3+} numa amplitude que varia entre 5 a 10 cmolc kg^{-1} e saturações superiores ao 40 e 60 %, o qual promove uma grande toxicidade às culturas.

Com relação à acidez potencial, pode-se indicar que é muito alta ou excessiva, exceto para o P6Ap. Há que ressaltar que a concentração de H tem uma alta contribuição nesta variável química, devido a hidrólises ácidas do Al, Fe e Mn, consideração importante para determinar a necessidade de calcário como prática para neutralizar a acidez que pode gerar-se nos solos tiomórficos.

Os teores de CO, nas amostras do Estado do Espírito Santo, variaram de 10,9 a 460 g kg^{-1} . As amostras P4H1, P2H2 e P1H1 apresentaram os maiores teores de CO, sendo 133; 319 e 460 g kg^{-1} , respectivamente. Os teores de CO, nas amostras do solo de Córdoba, variaram de 6,4 a 68,4 g kg^{-1} (Quadro 3).

O conhecimento dos teores de CO é uma característica importante no manejo dos solos tiomórficos, já que altos teores de CO podem coincidir com a geração e manutenção de acidez mais pronunciada, caracterizado pelos valores baixos de pH (<3,5) e maiores teores de Al, Fe, Mn e H trocáveis.

Para o S disponível os valores variam de 650 a 14 803 mg dm^{-3} (Quadro 3). Teores elevados podem ser devidos à decomposição de compostos orgânicos ou por influência do lençol freático. Netas condições é importante salientar que os altos valores encontrados para o S disponível pode ser consequência direta da influência do lençol freático marinho na bacia do Vale do Suruaca, Linhares, no Estado do Espírito Santo. Para as amostras do solo da Colômbia, o alto teor está diretamente relacionado com a acumulação de S solúvel, produto da intemperização de compostos de pirita dos materiais de origem na parte alta da bacia do Rio Sinú. Além disso, outro aporte é feito pela decomposição dos compostos orgânicos que foram acumulados por longos períodos de tempo.

3.3. Mineralogia

Nos solos, a importância do conhecimento do tipo e das características dos minerais de argila pode indicar o estágio de desenvolvimento dos mesmos, bem como induzir o manejo adequado a ser empregado e também o seu potencial no fornecimento de nutrientes para as plantas. Na figura 1 são observados três solos com seus respectivos difratogramas.

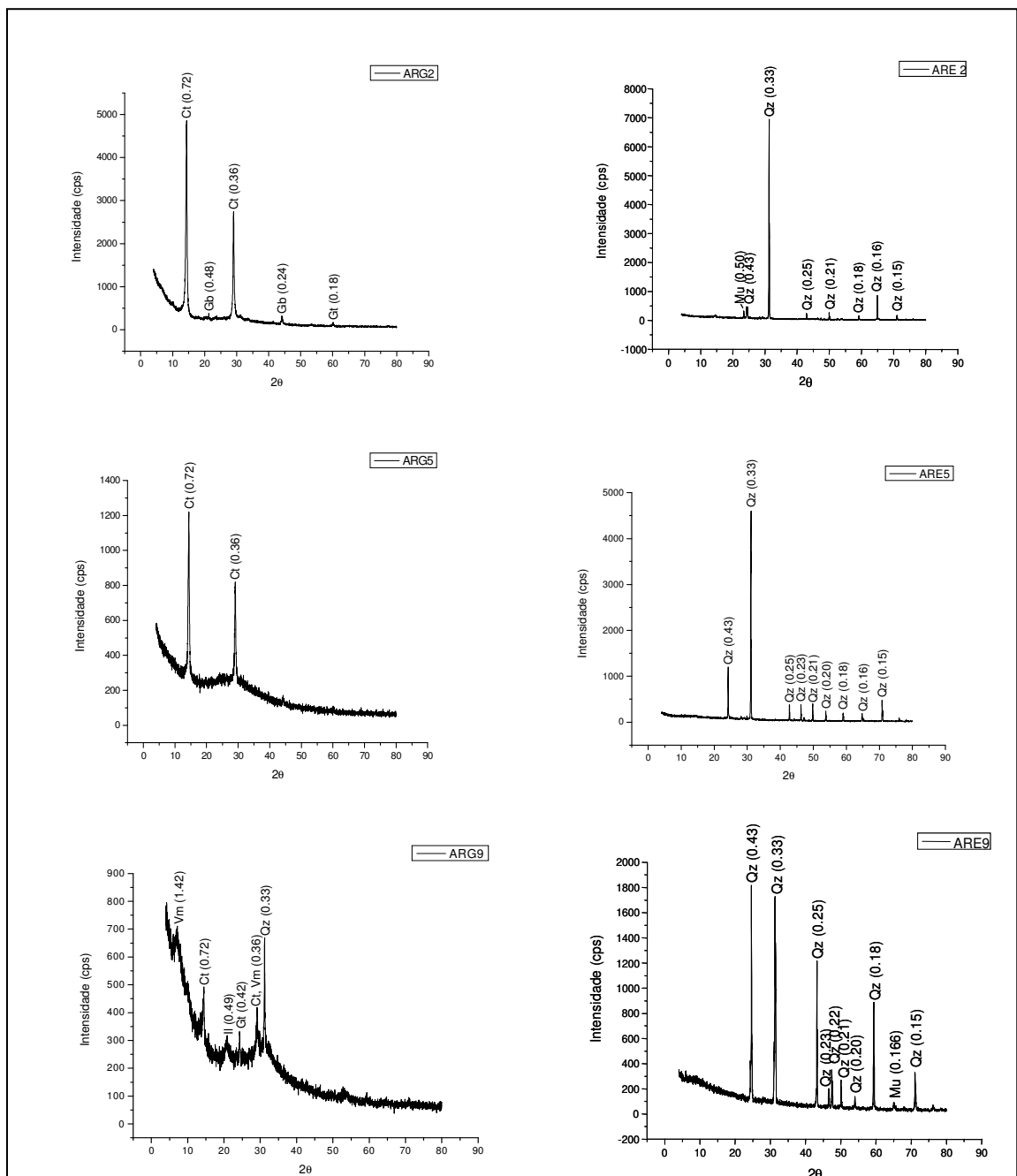


Figura 1. Difratogramas de raios X das frações de areis e argila das amostras de solos tiomórficos dos perfis P1H2, P3Cg e P6 Bgy. Qz – quartzo, Mu- mica, Ct- caulinita, Vm – vermiculita, Il- ilita.

Nos solos tiomórficos do Espírito Santo foram identificados, na fração areia quartzo e mica (muscovita), e na fração argila somente caulinita, o que demonstra a extrema pobreza química destes solos no suprimento de nutrientes. Os nutrientes estão ligados ao ciclo orgânico (Figura 1). Lani (1998), na mesma região, além destes minerais, identificou-se a presença da vermiculita com ilhas de hidróxido de alumínio, goethita.

Para as amostras de solos de do Vale do Rio Sinù em Córdoba, na fração argila, foram identificados vermiculita, illita e caulinita e na fração areia quartzo e mica muscovita (Quadro 4).

Quadro 4. Caracterização mineralógica dos solos tiomórficos estudados

Perfil	Amostra de solo	Prof.	Fração	
			Areia	Argila
		----- cm -----		
P1	P1H2	20-40	Mica (muscovita), Quartzo	caulinita
P2	P2H1	0-20	Mica (muscovita),	caulinita
	P2H2	20-40	Quartzo	caulinita
P3	P3Cg	20-40	Quartzo	caulinita
P4	P4H1	0-20	Quartzo	caulinita
	P4H2	20-40	Mica (muscovita),	caulinita
P5	P5A	0-20	Mica (muscovita),	caulinita
	P5Cg	20-40	Quartzo	caulinita
P6	P6Bgy	20-40	Mica (muscovita)	Vermiculita, Illita, caulinita

Embora não se tenha verificado nos difratogramas sabe-se conforme Lani (1998) que deve ocorrer a jarosita.

4. CONCLUSÕES

A maioria dos solos apresentou altos teores de areia, baixo teor de argila dispersa em água e baixa densidade.

Os solos tiomórficos apresentaram teores elevados de Al trocável, acidez potencial e de carbono de compostos orgânico que contribuem com a acidificação destes ecossistemas.

A mineralogia mostrou a presença marcante de argila caulinita e na areia de quartzo e mica nos solos tiomórficos de Brasil. Nos solos da Colômbia se apresentam na argila vermiculita e illita, e na areia encontro-se quartzo e mica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez v., V.H.; Novais, R.F.; Barros, N.F.; Cantarutti, R.B.; Lopes, A.S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.). Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5. Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.25-32.
- Alves, E.A.B. Solos orgânicos salinos tiomórficos: Influência da calagem, sob drenagem controlada, nas características químicas do solo e na produção e composição mineral de *Brachiária decumbens*, *Panicum repens* L. e cana-de-açúcar. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 1997. 82p. (Tese de Mestrado).
- Appleyard, S.; Wong, S.; Willis-Jones, B.; Angeloni, J.; Watkins, R. Groundwater acidification caused by urban development in Perth, Western Australia: source, distribution, and implications for management. *Australian Journal of Soil Research* 42, 2004. 579-585
- Bennett, C.; White, I.; Keene, A.; Melville, M. & Reynolds, J. Super Soil. Australian New Zealand Soils Conference. CDRUM University of Sydney. 2004.
- Blunden, B.; Indraratna, B. & Morrison, J. Management of acid generation in sulfidic soils by drain manipulation: a case study. In: Slavich, P.G. (Ed.), *Proceedings of Workshop on Remediation and Assessment of Broadacre Acid Sulfate Soils*. ASSMAC, Australia, pp. 2000. 59– 69.
- Bloomfield, C. & Coulter, J.K. Genesis and management of acid sulphates soils. En: *Advances in Agronomy*. Vol.25, No.1 (1973). p 265- 326.
- Cook, F.; Hicks, W.; Gardner, E.; Carlin, G. & Froggatt, D. Export of acidity in drainage water from acid sulfate soils. *Mar Pollut Bull*; 2000. 41:319-26.
- Dent D & B. Dawson. 2000. The acid test: an expert system for acid sulphate soils. University of East Anglia. Norwich. England. 38p.
- Dent. Acid Sulphate Soils: A Baseline for Research and Development. Wageningen: The Netherlands, International Land Reclamation Institute, 1986. p. 203. ISBN 9070260980.

- Defelipo, B.V. & Ribeiro, A.C. Análise química do solo. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1997. 26p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA–EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de classificação de solos. 2 ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos. (2006), 306 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA–EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Organizador: Fábio Cesar da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de tecnologia. 1999. 370p.
- Fanning, D. Acid sulfate soils of the U.S Mid Atlantic /Chesapeake Bay region. 18th World Congress of Soil Science [em linea]. (2009): [citado setembro 2009]. Disponível em internet: http://www.sawgal.umd.edu/mapss/WCSS_Guidebook.pdf
- Fitzpatrick, R.W. Australia's unique saline acid sulphate soils associated with dry land salinity. En: Proceeding on the First National Conference on Acid Sulphate Soil Coolangatta. 41-46p. 1993.
- Fitzpatrick, R. Iron oxyhydroxides, sulfides oxyhydroxysulfates as indication of acid sulfate soil weathering environment. En: Soils and Environment: Soil Processes from mineral to landscape. K, Stanjek & J.M. Bigham (eds), 1996. p 227-240.
- Fitzpatrick, R.W. Australia's unique saline acid sulphate soils associated with dry land salinity. En: Proceeding on the First National Conference on Acid Sulphate Soil Coolangatta. 41-46p. 1993.
- Fitzpatrick R.W; Skwarnecki M.; Raven M.; Merry R & Bonifacio E. 2002. biogeochemical and mineralogy processes in acid sulfate soil: implication for environmental significance. Symposium No 63. Paper No 2036. 17th World Congress Soil Science Thailand, 2002.
- Frink C. R. Aluminum chemistry in acid sulphate soil. The Connecticut Agriculture Experiment Station. Technical report. New Haven. USA. 1972. 49p.
- Hicks, W.; Bowman, G. & Fitzpatrick, R. The geochemistry of Australian tropical acid sulfate soil and their environment hazard. Symposium No 6. Paper No 238. 17th World Congress Soil Science Thailand. 2002.
- Hoef, R.G.; Walsh, L.M. & Keeney, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. Soil Sci.Soc. Am. Proc 37: 401-411p. 1973.
- Lani, J.L. Deltas dos rios Doce e Itapemirim; solos, com ênfase nos Tiomórficos, água e impacto ambiental do uso. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. 1998. 169p. (Tese de Doutorado).
- Lin, C. Human influences on the development of acid sulphate soils in the Pearl River (The Zhujiang) delta. En Pedosphere, Vol 6, No.1 (1996). p. 1-10.
- Pons, L. Outline of the genesis, characteristics, classification and improvement of acid sulphate soils. Proceedings of the 1972 (Wageningen, Netherlands)

- International Acid Sulphate Soils Symposium. Wageningen: Niederlande, H. Dost (ed.), ILRI publications, 1973. p.3-27
- Seiler, E. Acid sulphate soils – Their formation and agricultural use. Hannover, Institute for Scientific Co-operation, 1992. p.92-110. Natural Resources and Development, 35.
- Smith, J.; Van Oploo, P.; Marston, H.; Melville, M.D. & Macdonald, B.C.T. Spatial distribution and management of total actual acidity in an acid sulfate soil environment, McLeods Creek, northeastern NSW, Austrália. Catena, 2003. 51:61– 79.
- SSS. Soil Survey Division Staff. Keys to soil taxonomy. 9th edition. United States Department of Agricultura (USDA). Natural Resources Conservation Services. 2003. 332 p.
- Souza Junior, V.S.; Ribeiro, M.R. & Oliveira, L.B. (Propriedades químicas e manejo de solos tiomorficos da várzea do rio coruripe, Estado de Alagoas. R.Bras.Ci.Solo, 25:811-822p. 2001.
- Vettori, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7).

CAPÍTULO 2

DOSAGEM DE SULFATO POR TURBIDIMETRIA EM SOLOS TIOMÓRFICOS

1. INTRODUÇÃO

As técnicas de dosagem turbidimétrica podem apresentar leituras diferentes para $S-SO_4^{2-}$ num mesmo extrato. Estas diferenças podem ser ocasionadas pelo acúmulo de precipitados que decantam com alta e variável rapidez, diminuindo a possibilidade de poder ser detectados com acurácia e precisão. Então é necessário aumentar a taxa de nucleação do sulfato e também o uso de substâncias tensoativas para aumentar o tempo para que o sulfato de Ba possa ficar em suspensão para a quantificação nos procedimentos turbidimétricos deste elemento (Santelli, 1995 e Santos, 1993). Morais et al. (2006) expõem que a turbidimetria é uma técnica óptica essencialmente quantitativa baseada na atenuação da radiação incidente devido ao espalhamento pela concentração das partículas que encontram-se em suspensão em um meio não absorvente.

Os métodos mais freqüentemente utilizados na determinação quantitativa do $S-SO_4^{2-}$ nos laboratórios de fertilidade do solo do Brasil são os volumétricos, gravimétricos, turbidimétricos, ou colorimétricos. (Tabatabai, 1996; Raij, 1991; Alvarez V. et al., 2001). Nas dosagens volumétricas se utilizam misturas condicionantes com substâncias tensoativas visando obter suspensões de sulfato de Ba mais estável e reprodutível.

Kliemann & Malavolta (1993) indicam que as técnicas de determinação turbidimétrica de $S-SO_4^{2-}$ apresentam pequena sensibilidade em baixas concentrações de sulfatos e que há necessidade de aprimoramento de técnicas nas etapas de extração e dosagem de $S-SO_4^{2-}$ em solos. Kolthoff (1989) indicou que a determinação de sulfetos em diferentes matrizes, após a oxidação segue procedimentos que apresentam características favoráveis de simplicidade, baixo requerimento de instrumentação, robustez e rapidez. A técnica envolve a adição de compostos ou substâncias que possam formar uma suspensão estável e reprodutível para ser quantificada. Isto é conseguido por

meio da taxa e grau de formação de turbidez e da melhora das condições de viscosidade da suspensão de leitura.

O objetivo deste estudo foi comparar três substâncias tensoativas na dosagem por turbidimetria do teor de enxofre extraído com fosfato monocálcico em ácido acético de solos tiomórficos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de Química e Fertilidade de Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa durante o ano de 2009

2.1. Solos

As amostras de solos foram coletadas na região do delta do Rio Doce, mais precisamente dos perfis P2, P3, P4 e P5 na Fazenda Agril, em Aracruz e o P1 foi coletado na região do Vale do Suruaca, Linhares no Estado do Espírito Santo - Brasil. Quanto a sua classificação taxonômica está foi realizada segundo (EMBRAPA, 2006). As amostras do perfil P6 foram coletadas no Vale do Rio Sinù em Córdoba–Colômbia. Sua classificação taxonômica, segundo o sistema brasileiro de classificação de solos (EMBRAPA, 2006) e algumas características é observada no quadro 1.

Quadro 1. Classificação e localizações dos sítios onde foram coletadas as amostras de solos tiomórficos

Horizonte	Prof. ^{1/}	Classificação	Localização	
	---- cm ---			
P1H1	0-20	Organossolo Tiomórfico	19°10' 53-57" S	39°45' 16-53" W
P1H2	20-40	fíbrico salino		
P2H1	0-20	Organossolo Tiomórfico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
P2H2	20-40	fíbrico salino		
P3Cg	20-40	Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino)	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
P4H1	0-20	Gleissolo Tiomórfico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
P4H2	20-40	Húmico típico		
P5A	0-20	Gleissolo Tiomórfico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W
P5Cg	20-40	húmico sódico		
P6Ap	0-20	Gleissolo Tiomórfico	8° 52'7-13'' N	75° 42'4-12'' W.
P6Bgy	20-40	Húmico típico		
P6CBgy	40-60			

Utilizaram-se 12 amostras de solos coletadas de 0-20, 20-40 cm e 40-60 cm de profundidade. No Estado do Espírito Santo – Brasil, foram coletadas nove amostras (de 0-20 ou 20-40 cm nos perfis P1, P2, P4 e P5 e de 20-40 cm no perfil P3) e no Vale do Rio Sinú em Córdoba – Colômbia, três amostras, (de 0-20, 20-40 e 40-60 cm no perfil P6). As amostras foram secas em estufas por 24 h a 40 °C para reduzir o tempo de oxidação, destorroadas, moídas e posteriormente passadas por peneira com malha de 2,0 mm (TFSA) para análise química.

Na fração TFSA (≤ 2 mm) de cada solo foram realizadas as seguintes análises: frações granulométricas e condutividade elétrica segundo métodos descritos por EMBRAPA (1999), pH quantificado em água (pH H₂O) e em KCl 1 mol L⁻¹ (pH KCl) usando uma relação solo:solução de 1:2,5. O teor de carbono de compostos orgânicos (CO) foi analisado via combustão seca em analisador elementar (CHNS/O), Perkin Elmer modelo, PE-2400. Para a acidez potencial (H+Al) foi utilizado o extrator Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹, pH 7; e determinada por titulometria segundo método descrito por Defelipo & Ribeiro, (1991). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método NH₄OAc 1 mol L⁻¹ a pH 7, e o S disponível, foi extraído com Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ de P, em HOAc 2 mol L⁻¹ (Hoeft et al.,1973) e determinado por turbidimetria (Quadro 2).

2.2. Método turbidimétrico

Numa primeira etapa da pesquisa foi necessário avaliar diferentes quantidades de BaCl₂ e de goma arábica, tween 80 ou álcool polivinílico para escolher a quantidade de cada reagente que se utilizariam no desenvolvimento da turbidez. As quantidades utilizadas para o preparo de 100 mL de reagente de trabalho foram: de BaCl₂ 4, 5,38 e 8 g; e para os três compostos tensoativos (G.A) 40, 53,3 e 80 mg; tween 80 (TW) 1; 3,33 e 6,66 mL e álcool polivinílico (PVA) 146,6, 200 e 246,6 mg. Estas quantidades de reagente para formar uma suspensão de leitura de 20 mL correspondem a: BaCl₂ 0,6; 0,8 e 1,2 g e para os três compostos tensoativos: goma arábica (G.A) 6, 8 e 12 mg; tween 80 (TW) 0,1; 0,5 e 1,0 mL e álcool polivinílico (PVA) 22, 30 e 37 mg. Além disso, como o pH da suspensão de leitura deve ficar entre 3 e 3,3 também dentro de cada método se teve que ajustar o pH, testando diferentes

quantidades 0,5, 1,5, 2 e 3 mL de HNO₃ em concentrações de 25 e 50 mmol L⁻¹ para preparo de 100 mL de solução reagente de trabalho.

Quadro 2. Caracterização das amostras de solos tiomórficos utilizadas na pesquisa

Amostra de solo ^{1/}	Prof. ^{2/}	Hz ^{3/}	Classe ^{4/}	CE	pH		H+Al	CTC	CO	S	Na
					H ₂ O	KCl					
	--- cm ---			- dS m ⁻¹ -			----- cmolc dm ⁻³ -----		- g kg ⁻¹ -	----- mg dm ⁻³ -----	
P ₁ H1	0-20	H1	faa	2,84	3,7	3,5	32,9	47,72	460	762,3	10,9
P ₁ H2	20-40	H2	fs	8,36	3,0	3,0	144,8	160,90	67,5	14 803,5	197,3
P ₂ H1	0-20	H1	faa	2,74	3,0	3,0	37,0	38,45	76,8	3 811,3	13,9
P ₂ H2	20-40	H2	fs	5,57	3,0	3,0	99,7	102,80	319	5 574,6	403,8
P ₃ Cg	20-40	Cg	ar	5,88	3,1	3,0	7,4	7,67	10,9	650,5	70,6
P ₄ H1	0-20	H1	faa	1,85	3,0	3,0	33,7	34,63	133,9	2 178,6	12,7
P ₄ H2	20-40	H2	a	3,41	3,2	3,0	18,4	34,59	62,3	1 789,6	30,1
P ₅ A	0-20	A	fs	4,38	3,0	3,0	58,0	72,22	54,2	5 849,2	118,2
P ₅ Cg	20-40	Cg	faa	1,08	3,1	3,0	16,3	17,03	24,3	1 211,7	75,7
P ₆ Ap	0-20	Ap	as	1,54	4,6	3,2	7,1	39,32	8,6	1 142,6	16,9
P ₆ Bgy	20-40	Bgy	ma	2,86	3,5	3,2	29,6	56,94	68,4	1 289,3	94,9
P ₆ CBgy	40-60	CBgy	as	1,18	3,8	3,2	18,6	35,69	6,4	1 084,4	11,9

1/ P1H1 e P1H2/. Perfil 1, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fábriico salino. P2H1 e P2H2/. Perfil 2, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fábriico salino. P3Cg/. Perfil 3, horizontes Cg, Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino). P4H1 e P4H2/. Perfil 4,Horizonte H1 e H2, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico. P5A e P5Cg/. Perfil 5, horizontes A e Cg, solo Gleissolo Tiomórfico húmico sódico. P6Ap, P6Bgy e P6CBgy/. Perfil 6, horizontes Ap, Bg e CBg, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico (Sulfic Endoaquepts). 2/. Profundidade de amostragem. 3/ Horizontes. 4/ Classe textural. faa- franco - argilo – arenoso; fs – franco - siltosa; ar – areia; a – argila; ma - muito argiloso; as - argila siltosa. faa- Franco - Argilo – Arenoso; fs – Franco - Siltosa; ar – Areia; a – Argila; ma - Muito Argiloso; as - Argila Siltosa.

Ao final se determinaram os tempos para formação de precipitado, depois de adicionar os 15 mL do reagente de trabalho contendo BaCl₂, e as quantidade de cada compostos tensoativos e as concentrações de S-SO₄²⁻ dos pontos da curva mais água para completar 20 mL de suspensão de leitura. Os pontos da curva estiveram compostos por 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 8 e 10 mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻. Seguidamente de determino que entre 45 min e 1h se apresenta a maior formação de precipitado. Após da ressusensão se pode esperar entre 7 e 10 min para que se apresente novamente estabilização da suspensão e poder fazer a leitura respectivamente. Estes tempos testados ou definidos foram utilizados para a avaliação dos teores de S-SO₄²⁻ das amostras de solo tiomórficos pesquisados neste capítulo.

Na segunda etapa, depois de definidas as quantidades de reagentes necessários para preparar 20 mL de suspensão de leitura e o tempo de leitura, tomou-se 5 mL da suspensão (Extrator/solo) e adicionou-se 15 mL de reagente de trabalho (RT). Os 15 mL de RT continham 0,8 g de BaCl₂ e os tratamentos, contendo as substâncias tensoativas, sendo que as dosagens foram: 8 mg goma arábica, ou 0,15 mL tween ou 30 mg álcool polivinílico. Além de disso, no preparo dos 15 mL de RT deve haver 0,15 mL de HNO₃ 50 mmol L⁻¹, que correspondem a 1,5 ml de HNO₃ 50 mmol L⁻¹ no preparo de 100 mL de RT. Estas quantidades de HNO₃ são necessárias para que o pH das suspensões de leitura ficassem entre 3 e 3,3.

Para comparação das substâncias tensoativas de dosagem, se realizaram três series de análises por método. Analisando por serie 12 amostras de solos com três repetições por método de dosagem, que compõem 36 análises por série.

Os dados obtidos com as três substâncias tensoativas foram submetidos a análises de variância e teste de t. Além para comparação entre os métodos dosagem foi aplicado o teste estatístico de identidade de dois métodos proposto por Leite & Oliveira (2002) que consiste em uma regra decisória construída com base na estatística F proposta por Graybill (1976), na avaliação do erro médio e na análise do coeficiente de correlação linear.

Segundo Leite & Oliveira (2002) dois métodos são considerados estatisticamente iguais se, simultaneamente, após o ajuste da regressão linear, $\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon$, β_0 for igual a zero e β_1 for igual a 1, estando o valor de r próximo a 1. No entanto o estatístico t, testa se $\beta_0 \neq 0$ ou se $\beta_1 \neq 1$, ou seja, o procedimento não testa se $\beta_0 = 0$ ao mesmo tempo que $\beta_1 = 1$. Para resolver esse problema, a estatística F modificada por Graybill (1976) testa simultaneamente se $\beta_0 = 0$ ao mesmo tempo em que $\beta_1 = 1$ através da hipótese $H_0: \beta' = [0 \ 1]$.

Além do teste F, é importante avaliar a precisão do método alternativo em relação ao método padrão, por meio da quantificação do erro médio. Querendo observar se o erro é significativo, se faz o uso da estatística t. Neste caso, o t calculado sendo menor que o t tabelado para n-1 graus de liberdade, aceita-se a hipótese ($H_0: \bar{\varepsilon} = 0$) de que o erro médio é igual a 0. Com base nessas informações, seguiu-se a regra decisória para testar a hipótese de identidade entre dois métodos (Quadro 3).

Quadro 3. Regras de decisões esperadas para comparação entre métodos de dosagem

Situação	F(H ₀)	tê	r	Decisão	Decisão	Decisão
				GA ⁽¹⁾ vs TW ⁽²⁾	GA vs PVA ⁽³⁾	PVA vs TW
1	ns	ns	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA = TW	GA = PVA	PVA = TW
2	ns	ns	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA ≠ TW	GA ≠ PVA	PVA ≠ TW
3	ns	*	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA ≠ TW	GA ≠ PVA	PVA ≠ TW
4	ns	*	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA ≠ TW	GA ≠ PVA	PVA ≠ TW
5	*	ns	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA ≠ TW	GA ≠ PVA	PVA ≠ TW
6	*	ns	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA ≠ TW	GA ≠ PVA	PVA ≠ TW
7	*	*	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA ≠ TW	GA ≠ PVA	PVA ≠ TW
8	*	*	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA ≠ TW	GA ≠ PVA	PVA ≠ TW

⁽¹⁾ Goma arábica; ⁽²⁾ Tween 80; ⁽³⁾ Álcool polivinílico, ^{ns} e * denotam, respectivamente, não-significativo e significativo a 5 %.
 Fonte: Leite & Oliveira (2002).

2.3. Determinação da precisão e reprodutibilidade dos métodos de dosagem

Para avaliação da precisão, que diz respeito à repetibilidade dentro de uma série de análises, e da reprodutibilidade, que se refere à medida da aproximação dos resultados médios obtidos com a mesma substância tensoativas e a mesma amostra sob diferentes séries de análises, foi utilizado um solo tiomórfico padrão. Ou seja, um solo analisado com as mesmas características dos três métodos de dosagem avaliados. Cada substância tensoativas foi analisada utilizando seis repetições por série, sendo analisadas três séries em diferente tempo.

Para cada método de dosagem foi calculado o coeficiente de variação, que representou a precisão, quando se utilizou o desvio-padrão calculado dentro da série, e a reprodutibilidade, quando se utilizou o desvio-padrão calculado entre as diferentes séries. Para Klesta & Bartz (1996) os coeficientes de variação dentro da série (precisão) devem oscilar entre 5 e 10 % para a

etapa de dosagem. Segundo Raji et al. (2001) os coeficientes de variação entre as diferentes séries (reprodutibilidade) devem ser menores que 20 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ajustes dos dados obtidos nas curvas de calibração

No quadro 4 se observam as equações geradas pelas curvas de calibração de cada serie de analises por substância tensoativa, com as quais se determinaram os teores de S-SO₄²⁻ disponível. Verifica-se mediante estas curvas que a reprodutibilidade da concentração avaliada de S-SO₄²⁻ no preparo da curva padrão foram muito próxima entre similares entre serie.

Quadro 4. Curvas de calibração que se utilizaram para determinar os teores de enxofre disponível pelos três métodos de dosagem em todos os solos do estudo

Substâncias tensoativas	Equações	Sensibilidade ⁽¹⁾ ----- mg L ⁻¹ -----	R ²
Goma arábica	Serie 1 $\hat{y} = 0,0017 + 0,0517 x - 0,0011 x^2$	0,0854	0,994
	Serie 2 $\hat{y} = 0,0202 + 0,0530 x - 0,0019 x^2$	0,0833	0,990
	Serie 3 $\hat{y} = 0,0003 + 0,0539 x - 0,0015 x^2$	0,0819	0,998
Tween	Serie 1 $\hat{y} = 0,0034 + 0,0284 x - 0,0005 x^2$	0,1555	0,992
	Serie 2 $\hat{y} = -0,00009 + 0,0229 x - 0,0003 x^2$	0,1927	0,995
	Serie 3 $\hat{y} = 0,0036 + 0,0289 x - 0,0008 x^2$	0,1531	0,993
Álcool polivinílico	Serie 1 $\hat{y} = 0,0038 + 0,0368 x - 0,0010 x^2$	0,1200	0,997
	Serie 2 $\hat{y} = 0,0024 + 0,0241 x - 0,0004 x^2$	0,1835	0,994
	Serie 3 $\hat{y} = 0,0035 + 0,0314 x - 0,0004 x^2$	0,1500	0,991

⁽¹⁾ $\hat{y} = 0,0044 + b_0$, com $b_0 = 0$. Concentração de enxofre na solução de leitura que produz uma absorvância de 0,0044.

Destaca-se, por exemplo, que na fase de experimentação laboratorial não foi observada a formação de alta turbidez nas suspensões pesquisadas. Este é um aspecto positivo, sendo que a suspensão de leitura pode apresentar compostos coloidais que poderiam agir como núcleos primários e apresentar-

se uma alta decantação. Para comparar as substâncias tensoativas, optou-se neste trabalho por apresentar os resultados em mg dm^{-3} de solo.

Determino-se que os teores médios de S-SO_4^{2-} obtidos pelas três substâncias tensoativas apresentaram valores próximos, já que a variação no teores de S-SO_4^{2-} entre goma arábica (G.A) e tween (TW) foi $354,91 \text{ mg dm}^{-3}$, G.A e álcool polivinílico (PVA) de $41,2 \text{ mg dm}^{-3}$ e entre TW e PVA de 396 mg dm^{-3} . Estes resultados demonstram que as três substâncias tensoativas formam uma suspensão estável que evitam que se apresentem soluções coloidais que possam agir como núcleos primários e conseqüentemente diminuído a possibilidade de apresentar-se decantação do S-SO_4^{2-} na suspensão de leitura.

Com relação ao pH das suspensões de leitura, note-se que este ficou entre 3,10 e 3,17, pH que se ajusta ao intervalo de 3 e 3,3 exigido para aumentar a precipitação de S-SO_4^{2-} e Ba^{2+} , Além disso, poder reduzir o erro na quantificação do elemento (Quadro 5).

Quadro 5. Teores, valor menor, médio, maior, desvio-padrão e coeficiente de variação de enxofre disponível e dos valores de pH obtidos pelas três substâncias tensoativas de dosagem em 12 solos tiomórficos

Amostras de solos	Sustâncias tensoativa ^{1/}	pH ^{4/}	Sustâncias tensoativa ^{2/}	pH ^{4/}	Sustâncias tensoativa ^{3/}	pH ^{4/}
	GA		TWW		PVA	
	--- mg dm^{-3} ---		-- mg dm^{-3} --		--- mg dm^{-3} ---	
P ₁ H1	762,3	3,12	1 044,9	3,11	709,7	3,12
P ₁ H2	12 204,0	3,11	12 089,0	3,16	1 1865,0	3,11
P ₂ H1	3 811,3	3,13	4 085,7	3,11	3 788,3	3,13
P ₂ H2	1 789,6	3,10	1 743,1	3,11	1 310,3	3,11
P ₃ Cg	2 178,7	3,12	2 147,0	3,15	1 844,7	3,15
P ₄ H1	5 574,7	3,11	6 118,3	3,15	5 236,8	3,13
P ₄ H2	650,5	3,17	722,7	3,10	5 98,6	3,13
P ₅ A	5 249,2	3,12	7 476,6	3,11	6 469,4	3,12
P ₅ Cg	1 289,4	3,14	1 585,3	3,15	1 371,5	3,15
P ₆ Ap	1 211,8	3,11	1 410,3	3,16	1 255,8	3,12
P ₆ Bgy	1 42,7	3,17	1 462,4	3,11	1 029,8	3,12
P ₆ CBgy	1 084,5	3,12	1 321,7	3,12	969,6	3,11
Estatísticos						
Menor	650,5	3,10	722,7	3,10	598,6	3,11
Média	3 079,0	3,13	3 433,9	3,13	3 037,8	3,13
Maior	12 203,5	3,17	12 089,0	3,16	11 865,1	3,15
Dês. Padrão	1 020,7	0,02	1 325,0	0,02	1 013,8	0,01
CV (%)	33,1	0,39	38,5	0,37	33,7	0,30

⁽¹⁾ Sustâncias tensoativa goma arábica. ⁽²⁾ Sustâncias tensoativa tween 80. ⁽³⁾ Sustâncias tensoativa álcool polivinílico.

⁽⁴⁾ pH da suspensão de leitura composta por 5 mL do extrato e 15 mL de reagente de trabalho.

3.2. Comparações das substâncias tensoativas

Para avaliar as substâncias tensoativas se consideraram as análises realizadas às 12 amostras de solos por três repetições por substâncias tensoativas. Inicialmente aplicou-se o teste de t (Miller,1988) para comparação das substâncias tensoativas goma arábica(GA) com tween 80(TW); goma arábica e álcool polivinílico (PVA) e tween com álcool polivinílico, seu resultados são observados no quadro 6.

Quadro 6. Prova de t para três substâncias tensoativas na dosagem de enxofre disponível

Comparações	Media	Media	Diferença	tc	Significância
GA vs TW	GA 3079	TW 3433,9	354,9	-1,47	ns
GA vs PVA	GA 3079	PVA 3037,8	41,2	0,143	ns
TW vs PVA	TW 3433,9	PVA 3037,9	396	3,66	ns

G.A, goma arábica. TW, tween 80, PVA, álcool polivinílico. tc, t calculado.

Verifica-se que quando são utilizadas as medias dos teores de $S-SO_4^{2-}$, estatisticamente não foram encontradas diferenças significativas entre as substâncias tensoativas. Estes resultados corroboram que a comparação entre estas substâncias de dosagem é equivalente e podem ser usado como reagente de dosagem para determinar $S-SO_4^{2-}$.

Ao analisar os resultados deste teste e as médias das repetições dos teores de $S-SO_4^{2-}$ dosados com as substâncias tensoativas, se pode observar que existe diferencia nos teores médios de $S-SO_4^{2-}$ (3079, 3433,9 e 3077,8 $mg\ dm^{-3}$), mas estatisticamente pela prova de t se indica resultados similares (Quadro 6). Estes resultados demonstram que os reagentes apresentam propriedades de viscosidade e formação de precipitados similares e podem ser utilizados para a dosagem $S-SO_4^{2-}$.

Depois de haver realizado o teste de t, também foi verificada se entre as substâncias tensoativas para dosagem de $S-SO_4^{2-}$ se apresenta identidade de métodos. Para esta verificação aplicou-se o teste de identidade entre métodos analíticos (Leite & Oliveira 2002), além de isso foram realizados gráficos da relação entre os teores ($mg\ dm^{-3}$) de $S-SO_4^{2-}$ considerando as substâncias

tensoativas de dois em dois e verificando a equação que explica a relação entre os teores obtidos pelos reagentes (Figura 1).

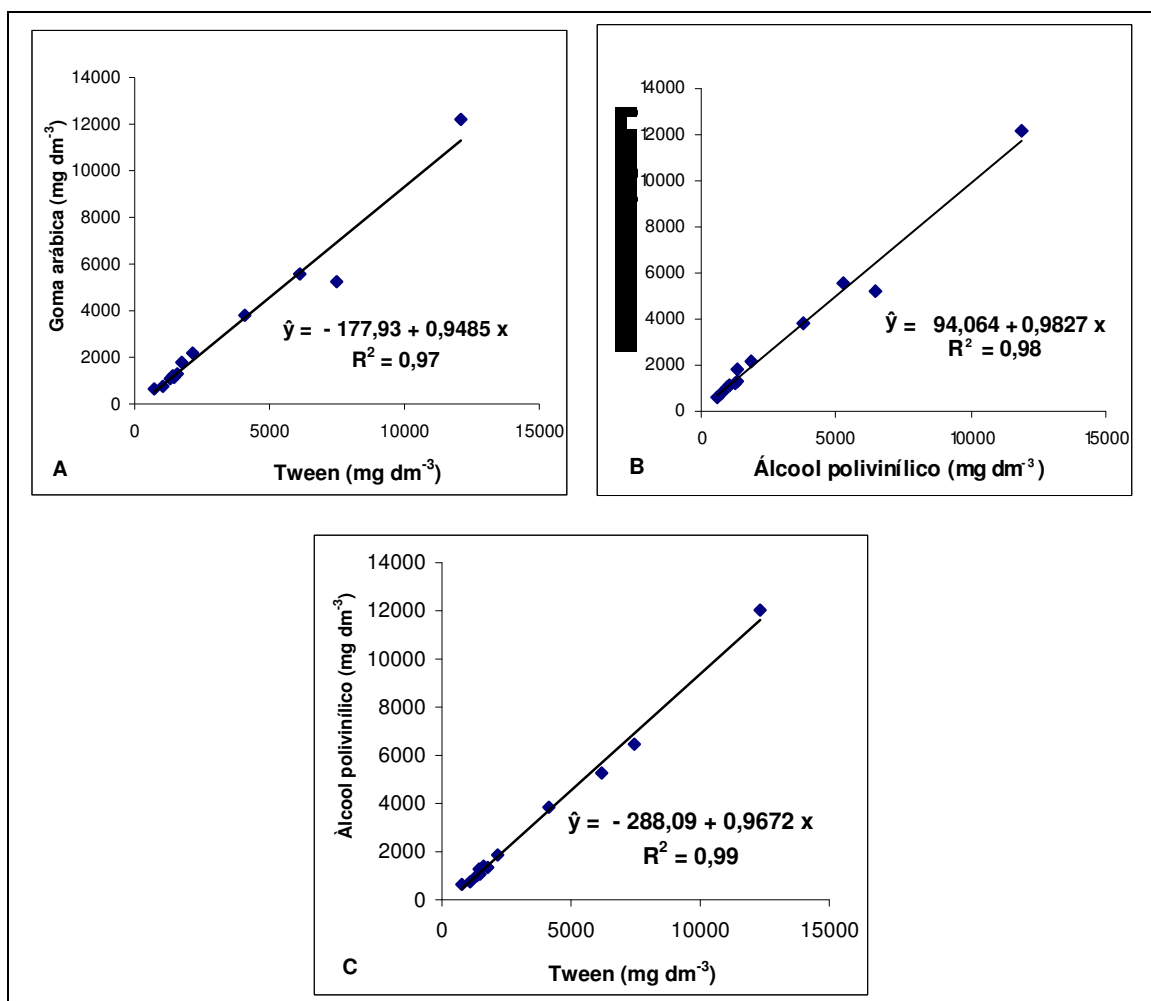


Figura 1. Relação entre os teores de S determinados pelas substâncias tensoativas goma arábica e tween 80(A), goma arábica e álcool polivinílico (B) e álcool polivinílico e tween 80 (C).

Quando comparados as substâncias tensoativas (Quadro 7) que utilizam goma arábica e tween 80, e tween com álcool polivinílico o teste de identidade indicou que são diferentes, ou seja existem efeitos diferenciais nas substâncias tensoativas de tween e álcool polivinílico em relação à substância tensoativa que utiliza goma arábica, apresentando-se erros sistemáticos ($\beta_0 \neq 0$), e as diferenças entre os métodos não ocorreram ao acaso ($t_{\bar{e}} > t_{\alpha} (n - 1)$) (Quadro 6).

Para goma arábica com álcool polivinílico, o teste de identidade indicou que estatisticamente as substâncias tensoativas são iguais.

Quadro 7. Resultados obtidos na comparação das substâncias tensoativas com a aplicação do teste de identidade

Situação	Equações	R ²	F(H0)	t _ê	r	Decisão
G.A vs TW	$\hat{y} = -177,930 + 0,9485 x$	0,96	ns	*	$r \leq (1- \hat{e})$	G.A ≠ TW
G.A vs PVA	$\hat{y} = 94,064 + 0,9827 x$	0,98	ns	ns	$r \geq (1- \hat{e})$	G.A = PVA
PVA vs TW	$\hat{y} = -288,09 + 0,9672 x$	0,99	*	*	$r \geq (1- \hat{e})$	PVA ≠ TW

G.A, goma arábica. TW, tween 80, PVA, álcool polivinílico. ns e * denotam, respectivamente, não-significativo e significativo a 5 %. Fonte: Leite & Oliveira (2002).

Quando ajustada a regressão linear simples dos teores de S-SO₄²⁻ extraído com Ca(H₂PO₄)₂. 500 mg L⁻¹ em 2,0 mol L⁻¹ de HOAc), usando no reagente de trabalho álcool polivinílico (Método alternativo) e reagente de trabalho com goma arábica (Método convencional), a regressão obtida foi $\hat{y} = 94,064 + 0,9827x$ com R² = 0,9834. Aplicando o teste de identidade foi verificado que a hipótese do intercepto $\beta_0 \neq 0$ foi não significativo, e que a hipótese $\beta_1 \neq 1$ foi não significativo a 5 %. A diferença entre a comparação dos dois métodos é admitida como casual ($t_{\hat{e}} < t_{\alpha}(n-1)$)

Na comparação de goma arábica e tween e entre tween e álcool polivinílico o teste de identidade indicou que as substâncias tensoativas são estatisticamente diferentes. As regressões obtidas foram $\hat{y} = -177,930 + 0,9485 x$ e $\hat{y} = 94,064 + 0,9827x$ com R² de 0,96 e 0,99. O intercepto β_0 foi significativo, o seja $\beta_1 \neq 0$ e β_1 foi significativo a 5 %, indicando que $\beta_1 \neq 1$, além de cumprir a condição de ($t_{\hat{e}} < t_{\alpha}(n-1)$) (Quadro 7).

3.3. Precisão e reprodutibilidade das substâncias tensoativas em estudo

Com relação ao estudo dos coeficientes de variação das repetições entre cada serie que verifica a precisão das três substâncias tensoativas, se observaram coeficientes de variação de 5,05, 10 e 10,33 %, para goma arábica, tween e álcool polivinílico respectivamente. Estes resultados indicam que a substância tensoativa que utiliza goma arábica apresentou as melhores condições em termos operacionais, para a determinação por turbidimetria de S-SO₄²⁻ disponível.

Com relação ao estudo dos coeficientes de variação, que verifica a reprodutibilidade, e que se refere à medida da aproximação dos resultados médios obtidos com a mesma substância tensoativa e a mesma amostra sob diferentes séries de análises, foram encontrados valores de 28,58; 31,24 e 9,61 % para goma arábica, tween e álcool polivinílico. Sendo o método de álcool polivinílico o mais reprodutível com 9,61 % de coeficiente de variação (Quadro 8).

Quadro 8. Média, precisão e reprodutibilidade dos métodos de dosagem de enxofre de um solo tiomórficos padrão em três séries analíticas, com seis repetições por série

Atributos	Métodos		
	GA	TW	PVA
Média (mg dm ⁻³)	1305,20	1581,70	1182,90
Precisão (CV, %) ⁽¹⁾	5,05	10,00	10,33
Reprodutibilidade (CV, %) ⁽²⁾	28,58	31,24	9,61

⁽¹⁾ Precisão: coeficiente de variação dos resultados dentro da mesma série analítica. ⁽²⁾ Reprodutibilidade: coeficiente de variação dos resultados entre as médias das séries analíticas.

4. CONCLUSÕES

Pelo teste de t não foi observadas diferenças significativas na comparação das médias dos teores de S-SO₄²⁻ obtidos pelas três substâncias tensoativas de dosagem por turbidimetria.

Com o uso do teste de identidade foram encontradas diferenças significativas entre as substâncias tensoativas de goma arábica e tween e álcool polivinílico com tween 80, mas os resultados estimados pelo teste de t indicam que em média os efeitos das substâncias tensoativas são iguais.

Quando comparados os dados obtidos pelo teste de identidade de métodos, se encontrou que a substância tensoativa goma arábica apresenta resultados semelhantes aos obtidos com a substância tensoativa de álcool polivinílico.

Pode-se concluir que a substância tensoativa goma arábica apresentou o melhor desempenho em termos operacionais, mas também é possível o uso de álcool polivinílico para a dosagem na quantificação de S-SO₄²⁻.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez V., V.H.; Dias, L.E.; Ribeiro Junior, E.S.; Souza, R.B.; Fonseca, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa: Editora UFV. (2001). 131p.
- Defelipo, B.V. & Ribeiro, A.C. Análise química do solo. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1997. 26p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA–EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de classificação de solos. 2 ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos. (2006), 306p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA–EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Organizador: Fábio Cesar da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de tecnologia. 1999. 370p.
- Graybill, F.A. Theory and application of the linear model. Belmont, Duxbury Press, 1976.
- Hoeft, R.G.; Walsh, L.M. & Keeney, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. Soil Sci.Soc. Am. Proc 37: 401-411p. 1973.
- Kliemann, J.H., Malavolta, E. Disponibilidade de enxofre em solos Brasileiros. III. Avaliação do enxofre – sulfato disponível por extratores químicos. Anais Esc. Agron.e Vet. 23(1):165-186. 1993.
- Klesta, E.J. & Bartz, J.K. Quality assurance and control. In: BARTELS, J.M. & BIGHAM, J.M., eds. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Madison, Soil Science Society of America. 9-48p. 1996
- Kolthoff, I.M. Sandell, E.B. Meehan, E.J. Stanley, B. Quantitative Chemical Analysis, MacMillan Co., New York, 1989.
- Leite, H.G. & Oliveira, F.H.T. Statistical procedure to test identity between analytical methods. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 37:1105-1118, 2002.
- Miller, J.C.; Miller, J.M. Statistics for analytical chemistry, 2nd ed., Elis Horwood: Chichester, 1988.
- Morais, I.P.; Toth, I.V. & Rangel, A.O. Turbidimetric and nephelometric flow analysis: Concepts and applications. Spectroscopy Letters, 39(6): 547p, 2006.
- Raij, B. Van. Fertilidade do solo e adubação. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres; Piracicaba: POTAFÓS, 1991. 343p.
- Raij, B. Van; Andrade, J.C.; Cantarella, H. & Quaggio, J.A., eds. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, (2001). 285p.

- Santelli, R.E.; Lopes, P.R.S.; Santelli, R.C.L.; Wagener, A.L.R. Turbidimetric determination of sulphate in waters employing flow injection and lead sulphate formation. *Analytica Chimica Acta*, Volume 300, Issues 1-3, 20:149-153p, 1995.
- Santos-Filha, M.M.; Reis, B.F.; Krug, F.J.; Collins, C.H.; Baccan, N. Sulphate preconcentration by anion exchange resin in flow injection and its turbidimetric determination in water. *Talanta*, Volume 40, Issue 10:1529-1534p, 1993.
- SSS. Soil Survey Division Staff. Keys to soil taxonomy. 9th edition. United States Department of Agricultura (USDA). Natural Resources Conservation Services. 2003. 332p.
- Tabatabai, M.A. Sulphur. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C T.; SUMNER, M.E. *Methods of soil analysis. Part 3 - Chemical methods*. Madison: Soil Science Society of America. 921-960p, 1996. (SSSA Book Series, 5).

CAPITULO 3

DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO TROCÁVEL E DE ALUMÍNIO ATIVO EM SOLOS TIOMÓRFICOS DO ESPIRITO SANTO BRASIL E DE CÒRDOBA COLÔMBIA

1. INTRODUÇÃO

A maior área de solos tiomórficos é encontrada em regiões tropicais. Não obstante são escassas as informações sobre suas características físicas, químicas, biológicas e os impactos ambientais associados a seu uso na produção agrícola nos países Sul Americanos.

Os solos tiomórficos são considerados de alto risco ambiental quando drenados. Isto por que a oxidação de sulfetos conduz à produção de ácidos sulfúrico ($\text{pH} < 3,5$) e a solubilização de metais como Al, Fe e Mn que podem alcançar níveis tóxicos aos organismos vivos (Jusop & Muhrizal, 2002; Hicks et al., 2002).

A acidificação do solo tem como conseqüência solubilização de compostos de Al, o que ocasiona o aumento da concentração de Al^{3+} na solução do solo. Isto pode ser observado em camadas de solos extremadamente acidas, com $\text{pH} < 3,5$, como conseqüência da formação de grandes quantidades de ácidos que ocasionam mudanças dramáticas nos ecossistemas (White et al., 1997), condições presentes em solos tiomórficos atuais (Ahern et al., 2004).

Os teores dos cátions alcalinos, e de Al, Fe e Mn trocáveis permitem avaliar as propriedades químicas dos solos tiomórficos. A partir dos teores de Al trocável e ativo do solo se pode estimar a quantidade de calcário necessária para neutralizar a acidez gerada nestas condições. No entanto a extração química do elemento é de natureza complexa, devido aos diferentes compostos de Al nos solos, como o complexo Al - húmus e diferentes formas de Al trocável e de Al ativo presente nos solos. Takahashi et al. (1995) indicam que as reações de troca que ocorrem durante os processos de extração do Al são complexas devido às diferentes formas de Al complexadas com compostos minerais e orgânicos. Drabek et al. (2003) relatam que não há um método de

extração de Al que seja aceita universalmente para todos os solos e suas condições químicas.

Percival et al. (1996) indicam que a extração do Al é especialmente difícil, por que a concentração de Al no solo é função do pH, da composição iônica, e da constante de solubilidade das principais formas de Al comumente encontradas nos solos. Nesse sentido Van Hees et al. (2000) relataram que a influencia do pH do solo sobre a solubilidade do Al é fortemente modificada pelas frações de Al complexadas pela matéria orgânica do solo, e também pelo Al que se encontra nas fases sólidas e líquidas.

A fração trocável do Al no solo envolve principalmente as formas monoméricas deste elemento, enquanto os polímeros inorgânicos e o Al complexado pela matéria orgânica constituem a fração não trocável (McLean, 1976). Estas formas inorgânicas têm sido referidas como os polímeros de Al-hidroxi adsorvidos aos colóides ou situados nas entrecamadas de vermiculitas, montmorilonitas, e íons hidroxialumínio associados à matéria orgânica, em forma de complexos orgânicos e em formas amorfas (Juo & Kamprath, 1979).

Kamprath (1970) e Noble et al. (1997) sugerem diferentes métodos de extração de Al trocável, os quais extraem diferentes quantidades de Al dependendo das condições dos solos. A extração de Al com KCl 1 mol L⁻¹ é recomendada normalmente para todas as condições dos solos, mas a fração de difícil extração é a não trocável, encontrada ligada a compostos orgânicos. Frequentemente a solução de CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹, é sugerido para a extração de Al fracamente ligado a compostos orgânicos (Porebska & Mulder, 1996) e a de Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹ é indicada para a extração de Al fortemente ligado compostos orgânicos (Percival et al., 1996; Porebska, & Mulder, 1996).

Takahashi & Dahlgren (1998) afirmam que a extração com KCl 1 mol L⁻¹ nem sempre reflete o teor de Al trocável em solos em que predominam os complexos Al- humicos. Juo & Kamprath (1979) também indicaram que o Al complexado não é facilmente extraído com KCl. Estes autores recomendam o uso de CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ e LaCl₃ 0,3 mol L⁻¹ para a extração de Al complexado, devido à afinidade do Cu e do La pelos mesmos ligantes do Al e por que a acidez da solução (pH 3,3) favorece a despolimerização dos polímeros de Al – OH. No entanto, esses extratores têm o inconveniente de extrair polímeros Al-hidroxi dos espaços interlaminares dos filosilicatos 2:1. Bloom et al. (1979)

consideram que o LaCl_3 é um extrator que pode remover uma parte do Al complexado com a matéria orgânica.

Segundo McLean et al. (1965) e McLean (1976) formas adicionais de Al como as formas ativas, além da trocável, podem ser determinadas com o uso da solução de NH_4OAc 1 mol L^{-1} tamponada a pH 4,8 incluindo a fração mais reativa dos polímeros de Al inorgânico e o Al complexado pela matéria orgânica.

Em vista da comprovada falta de pesquisas com a utilização de diferentes extratores de Al em solo tiomórficos e visando um melhor conhecimento de métodos analíticos de rotina em fertilidade do solo, o objetivo desta pesquisa foi determinar os teores de Al trocável e ativo com diferentes métodos analíticos em amostras de solos tiomórficos do Brasil e Colômbia.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de química e fertilidade de solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa durante o ano de 2009.

2.1. Solos

As amostras de solos foram coletadas na região do delta do Rio Doce, sendo amostra do perfil P1 coletado na região do Vale do Suruaca, Linhares e dos perfis P2, P3, P4 e P5 na Fazenda Agril, em Aracruz no Estado do Espírito Santo - Brasil. Quanto a sua classificação taxonômica (Embrapa, 2006), situação geográfica e observações, estas podem ser observadas no quadro 1.

As amostras do perfil P6 foram coletadas no Vale do Rio Sinù em Córdoba - Colômbia. Quanto a sua classificação taxonômica o perfil P6 foi classificado segundo Embrapa, (2006) como Gleissolo tiomórficos típicos e Sulfic Endoaquepts pela (SSS, 2006) (Quadro 1).

Utilizaram-se 12 amostras de solos coletadas de 0-20, 20-40 e 40-60 cm de profundidade. No Estado do Espírito Santo – Brasil, foram coletadas nove amostras (de 0-20 e 20-40 cm nos perfil P1, P2, P4 e P5 e de 20-40 cm no perfil P3) e no Vale do Rio Sinú em Córdoba – Colômbia, três amostras, (de 0-20, 20-40 e 40-60 cm no perfil P6). As amostras foram secas, destorroadas,

moídas e posteriormente passadas por peneira com malha de 2,0 mm (TFSA) para análise química.

Quadro 1. Classificação, localizações e observações dos sítios onde foram coletadas as amostras de solos tiomórficos

Amostras de solo	Prof. ^{1/}	Classificação	Localização		Observações
-- cm --					
P1H1	0-20	Organossolo Tiomórfico fíbrico salino	19°10' 53-57" S	39°45' 16-53" W	O "Vale do Suruaca" e a região da Fazenda Agril apresentam solos hidromórficos com ampla rede de drenagem, nessas duas áreas, sua utilização se apresenta com o uso de pastagens (brachiaria) e pastagem nativo, além de pequenas áreas com eucalipto. A acumulação marinha apresenta, em sua grande maioria, cordões arenosos situados próximos do contato com os tabuleiros costeiros
P1H2	20-40				
P2H1	0-20	Organossolo Tiomórfico fíbrico salino	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P2H2	20-40				
P3Cg	20-40	Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino)	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P4H1	0-20				
P4H2	20-40	Gleissolo Tiomórfico Húmico típico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P5A	0-20				
P5Cg	20-40	Gleissolo Tiomórfico húmico sódico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P6PAp	0-20				
P6PBgy	20-40	Gleissolo Tiomórfico Húmico típico	8° 52'7-13'' N	75° 42'4-12'' W	
P6PCBgy	40-60				

1/ Profundidade de amostragem.

Na fração fina (≤ 2 mm) de cada solo foram realizadas as seguintes análises: frações granulométricas e condutividade elétrica segundo métodos descritos por EMBRAPA, (1999). pH quantificado em água (pH H₂O) e em KCl 1 mol L⁻¹ (pH KCl) usando uma relação solo:solução de 1:2,5. O teor de carbono de compostos orgânico (CO) foi analisado via combustão seca em analisador elementar (CHNS/O), Perkin Elmer modelo, PE-2400. A acidez potencial (H+Al) foi determinada por extração com Ca (OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹, pH 7 segundo método descrito por Defelipo & Ribeiro (1991). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinado pelo método NH₄OAc 1 mol L⁻¹ a pH 7, e o S disponível, foi extraído com Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ de P, em HOAc 2 mol L⁻¹ (Hoeft et al., 1973) e determinado por turbidimetria. Na disponível, extrator Mehlich-1 (Vettori, 1969).

2.2. Métodos para determinação de Al trocável e de Al ativo

Foram avaliados 12 métodos de extração de Al utilizando-se 5 cm³ de TFSA. Nos primeiros sete métodos as amostras de solos foram colocadas em tubos de centrífuga com capacidade de 120 mL.

Os extratores utilizados foram os seguintes: KCl 1 mol L⁻¹ (Buurman et al., 1996), Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 7 (Embrapa, 1999), BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ (Hendershot & Duquette, 1986), NH₄OAc 1 mol L⁻¹, pH 4,8 (McLean, 1965), CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹, pH 2,8 (Jou & Kamprath, 1979) e LaCl₃ 0,33 mol L⁻¹, pH 4,0 (Hargrove & Thomas, 1981), Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹, pH 10 (Buurman et al., 1996) (Quadro 2).

Quadro 2. Métodos de extração de Al trocável e ativo em solos tiomórficos

Identificação ^{1/}	Métodos				
	Extrator	Quantidade da amostra	Alíquota do extrator	Tempo agitação	Tempo de repouso
		--- cm ³ ---	--- mL ---	--- min ---	---- h ----
CK1:10/t1	KCl 1 mol L ⁻¹	5	50	120	0
ACa1:10/ t1	Ca(OAc) ₂ 0,5 mol L ⁻¹ pH 7	5	50	120	0
CBa1:10/ t1	BaCl ₂ 0,1 mol L ⁻¹	5	50	120	0
AA1:10/ t1	NH ₄ OAc 1 mol L ⁻¹ pH 4,8	5	50	120	0
CCu1:10/ t1	CuCl ₂ 0,5 mol L ⁻¹ pH 2,8	5	50	120	0
CLa1:10/ t1	LaCl ₃ 0,33 mol L ⁻¹ pH 4,0	5	50	120	0
PP1:10/ t1	Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ pH 10	5	50	120	0
CK1:15/t2	KCl 1 mol L ⁻¹	5	75	10	16
ACa1:15/t2	Ca(OAc) ₂ 0,5 mol L ⁻¹ pH 7	5	75	10	16
CBa1:15/t2	BaCl ₂ 0,1 mol L ⁻¹	5	75	10	16
PP1:15/t2	Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹ pH 10	5	75	10	16
ACa1:10/t2	Ca(OAc) ₂ 0,5 mol L ⁻¹ pH 7	5	50	10	16

^{1/} Identificação dos métodos. CK1:10/t1, KCl 1 mol L⁻¹; ACa1:10/ t1, Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 7; CBa1:10/ t1, BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹; AAa1:10/ t1, NH₄OAc 1 mol L⁻¹ pH 4,8; CCu1:10/ t1, CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 2,8; CLa1:10/ t1, LaCl₃ 0,33 mol L⁻¹ pH 4,0; PPa1:10/ t1, Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹ pH 10 com relação solo:extrator 1:10 e um tempo de agitação de 2 h. CK1:15/t2, KCl 1 mol L⁻¹; ACa1:15/t2, Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 7; CBa1:15/t2, BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹; PP1:15/t2, Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹ pH 10 com relação solo:extrator 1:15 e um tempo de agitação de 10 min e 16 h de repouso. ACa1:10/t2, Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 7 com relação solo:extrator 1:10 e um tempo de agitação de 10 min e 16 h de repouso.

Foram adicionados 50 mL dos extratores a cada amostra de solo da seguinte forma: inicialmente acrescentou-se 20 mL de solução extratora ao

solo, essa suspensão foi agitada por 30 min, centrifugada a 3 500 rpm por 5 min e o sobrenadante filtrado. Posteriormente o solo foi ressuspensionado com mais 15 mL de solução extratora e agitada por 30 min, seguido da centrifugação e filtração. Na fase final o solo foi ressuspensionado com mais 15 mL de solução extratora e agitado por 1 h, centrifugado e o sobrenadante filtrado para o becker de 50 mL (Quadro 2).

Nos seguintes quatro métodos foram colocados 5 cm³ de solos e 75 mL dos extratores (KCl, Ca(OAc)₂, BaCl₂ e Na₄P₂O₇) em erlenmeyer de 125 mL de capacidade. A suspensão foi agitada por 10 min e depois deixada em repouso por 16 h. O sobrenadante foi transferido e filtrado para outro erlenmeyer de 125 mL.

Por último, foram colocados 5 cm³ de solo e 50 mL de Ca(OAc)₂ em erlenmeyer de 125 mL. A suspensão foi agitada por 10 min e deixada em repouso por 16 h. O sobrenadante filtrado e transferido para outro erlenmeyer de 125 mL.

Na fase de dosagem do Al, utilizaram-se um espectrofotômetro de emissão óptica em plasma induzido, marca Perkin Elmer, modelo Optima 3300 DV.

Para comparação dos métodos de extração, os tratamentos originaram-se do esquema fatorial 12 x 12, dispostos em blocos casualizados com três repetições. Os fatores corresponderam aos 12 métodos de extração e aos 12 solos tiomórficos.

No laboratório os métodos analíticos de extração de Al foram realizados em séries, sendo cada série composta por diferentes métodos que a sua vez compõem uma repetição.

Os dados foram submetidos a análise de variância, contraste ortogonal e, para comparação entre métodos foi aplicado o teste estatístico de identidade de dois métodos proposto por Leite & Oliveira (2002), que consiste em uma regra decisória construída com base na estatística F proposta por Graybill (1976), na avaliação do erro médio e na análise do coeficiente de correlação linear.

Segundo Leite & Oliveira (2002) os métodos são considerados estatisticamente iguais se, simultaneamente, após o ajuste da regressão linear, $\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon$, β_0 for igual a zero e β_1 for igual a 1, estando o valor de r próximo a 1. No entanto o teste t, testa se $\beta_0 \neq 0$ ou se $\beta_1 \neq 1$, ou seja, o

procedimento não testa se $\beta_0 = 0$ ao mesmo tempo que $\beta_1 = 1$. Para resolver esse problema, a estatística F modificada por Graybill (1976) testa simultaneamente se $\beta_0 = 0$ ao mesmo tempo em que $\beta_1 = 1$ através da hipótese $H_0: \beta' = [0 \ 1]$.

Além do teste F, é importante avaliar a precisão do método alternativo em relação ao método padrão, por meio da quantificação do erro médio. Querendo observar se o erro é significativo, se faz o uso da estatística t. Neste caso, o t calculado (t do erro médio) sendo menor que o t tabelado para n-1 graus de liberdade, aceita-se a hipótese ($H_0: \bar{e} = 0$) de que o erro médio é igual a 0. Com base nessas informações, seguiu-se a regra decisória para testar a hipótese de identidade entre dois métodos (Quadro 3).

Quadro 3. Regras de decisões esperadas para comparação entre métodos de dosagem

Situação	F(H0)	t \bar{e}	r	Decisão
1	ns	ns	$r \geq (1 - \bar{e})$	M1 = M2
2	ns	ns	$r \leq (1 - \bar{e})$	M1 \neq M2
3	ns	*	$r \geq (1 - \bar{e})$	M1 \neq M2
4	ns	*	$r \leq (1 - \bar{e})$	M1 \neq M2
5	*	ns	$r \geq (1 - \bar{e})$	M1 \neq M2
6	*	ns	$r \leq (1 - \bar{e})$	M1 \neq M2
7	*	*	$r \geq (1 - \bar{e})$	M1 \neq M2
8	*	*	$r \leq (1 - \bar{e})$	M1 \neq M2

M1 e M2 métodos que são comparados com o teste de identidade ns e * denotam, respectivamente, não-significativo e significativo a 5 %.

Fonte: Leite & Oliveira (2002).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características dos solos

As classes texturais que predominaram foram franco – argilo - arenosa e franco–siltosa para solos tiomórficos de Brasil. A condutividade elétrica oscilou entre 1,85 e 8,36 dS m⁻¹; o pH dos solos em água entre 3,00 e 3,75; os

teores de CO entre 10,9 e 460,4 g kg⁻¹, a CTC variou entre 7,67 e 160,98 cmolc dm⁻³; acidez potencial 7,4 e 144,8 cmolc dm⁻³ e o S disponível entre 311 e 6 509 mg dm⁻³ (Quadro 3).

Com relação ao solo da Colômbia, pode-se indicar que as classes texturais que predominaram foram a argila siltosa e muito argilosa. A condutividade elétrica oscilou entre 1,18 e 2,86 dS m⁻¹; o pH entre 3,48 e 4,55; CO entre 6,4 e 24,3 g kg⁻¹, a CTC variou entre 35,69 e 56,94 cmolc dm⁻³; a acidez potencial 7,1 e 29,6 cmolc dm⁻³ e o S disponível entre 1084,4 e 1289,3 mg dm⁻³ (Quadro 4).

Quadro 4. Caracterização das amostras de solos tiomórficos utilizadas na pesquisa

Identificação ^{1/}	Classe	CE	pH	pH	H+Al	CTC	CO	S	Na
		dS m ⁻¹	H ₂ O	KCl	--- cmolc dm ⁻³ ----	dag kg ⁻¹	----- mg dm ⁻³ -----		
P ₁ H1	faa	2,84	3,7	3,5	32,9	47,72	46,0	762,3	10,9
P ₁ H2	fs	8,36	3,0	3,0	144,8	160,9	6,75	14 803	197,3
P ₂ H1	faa	2,74	3,0	3,0	37	38,45	7,68	3 811	13,9
P ₂ H2	fs	5,57	3,0	3,0	99,7	102,8	31,9	5 574	403,8
P ₃ Cg	ar	5,88	3,1	3,0	7,4	7,67	1,09	650,5	70,6
P ₄ H1	faa	1,85	3,0	3,0	33,7	34,63	13,39	2 178	12,7
P ₄ H2	a	3,41	3,2	3,0	18,4	34,59	6,23	1 789	30,1
P ₅ A	fs	4,38	3,0	3,0	58	72,22	5,42	5 849	118,2
P ₅ Cg	faa	1,08	3,1	3,0	16,3	17,03	2,43	1 211	75,7
P ₆ Ap	as	1,54	4,6	3,2	7,1	39,32	0,86	1 142	16,9
P ₆ Bgy	ma	2,86	35	3,2	29,6	56,94	6,84	1 289	94,9
P ₆ CBgy	as	1,18	3,8	3,2	18,6	35,69	0,64	1 084	11,9

^{1/} P₁H1 e P₁H2/. Perfil 1, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fibrico salino. P₂H1 e P₂H2/. Perfil 2, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fibrico salino. P₃Cg/. Perfil 3, horizontes Cg, Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino). P₄H1 e P₄H2/. Perfil 4,Horizonte H1 e H2, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico. P₅A e P₅Cg/. Perfil 5, horizontes A e Cg, solo Gleissolo Tiomórfico húmico sódico. P₆Ap, P₆Bgy e P₆CBgy/. Perfil 6, horizontes Ap, Bg e CBg, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico (Sulfic Endoaquepts). ^{2/} Profundidade de amostragem. ^{3/} Horizontes. ^{4/} Classe textural. faa- franco - argilo - arenoso; fs - franco - siltosa; ar - areia; a - argila; ma - muito argiloso; as - argila siltosa. faa- Franco - Argilo - Arenoso; fs - Franco - Siltosa; ar - Areia; a - Argila; ma - Muito Argiloso; as - Argila Siltosa.

3.2. Extração do Al por diferentes métodos

A diferença entre os teores de Al extraídos pelos diferentes métodos, está associada aos tempos de agitação e repouso, além do extrator utilizado, já que estes íons pode-se encontrar formando complexos orgânicos de Al, polímeros de Al-OH ou bem como formas metaestáveis de hidróxidos de Al, que podem ser deslocados por alguns reagentes que tem maior capacidade de extração.

Os teores médios de Al extraídos dos solos pelos diferentes métodos oscilaram entre 6,32 e 40,54 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Quadro 5). Destaca-se, por exemplo, que entre os métodos com tempo de agitação de 2 horas e 50 mL de alíquota (relação solo:solução 1:10) a seqüência de quantidade de extração de Al foi a seguinte: PP1:10/ t1 > CCu1:10/ t1 > CLa1:10/ t1 > CBa1:10/ t1 > AA1:10/ t1 > Aca1:10/ t1, corroborando a maior capacidade de extração de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 mol L^{-1} pH 10, conforme indicado por Kaiser & Zech, (1996).

Quadro 5. Teor médio, menor, maior, desvio padrão e coeficiente de variação dos teores de Al trocável e ativo extraído com 12 métodos para solos Tiomórficos

	CK	Aca	Cba	AA	Ccu	Cl	PP	CK	Aca	Cba	PP	Aca
	1:10/t1	1:10/t1	1:10/t1	1:10/t1	1:10/t1	1:10/t1	1:10/t1	1:15/t2	1:15/t2	1:15/t2	1:15/t2	1:10/t2
----- Al ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) -----												
Média	18,25	6,82	16,96	15,48	24,27	22,82	29,00	17,59	6,54	16,57	40,50	6,30
Menor	2,05	1,14	1,44	1,98	4,16	5,11	2,90	2,07	2,37	1,72	6,36	1,10
Maior	48,46	28,46	53,50	48,21	55,70	54,48	45,80	50,21	32,60	49,31	73,10	37,40
Desvio padrão	1,82	2,02	1,57	1,89	4,21	4,95	3,99	2,02	1,76	4,81	7,23	1,31
CV	10,01	29,61	9,27	12,26	17,37	21,70	14,50	11,48	26,81	29,05	17,80	20,70

CK1:10/t1/. KCl 1 mol L^{-1} . Aca1:10/ t1/. $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,5 mol L^{-1} pH 7. CBa1:10/ t1/. BaCl_2 0,1 mol L^{-1} ; AAa1:10/ t1/. NH_4OAc 1 mol L^{-1} pH 4,8. CCu1:10/ t1/. CuCl_2 0,5 mol L^{-1} pH 2,8. CLa1:10/ t1/. LaCl_3 0,33 mol L^{-1} pH 4,0. PPa1:10/ t1 / . $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 mol L^{-1} pH 10 com relação solo:solução 1:10 e tempo de agitação de 2 h. CK1:15/t2/. KCl 1 mol L^{-1} . Aca1:15/t2/. $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,5 mol L^{-1} pH 7. CBa1:15/t2/. BaCl_2 0,1 mol L^{-1} . PP1:15/t2 / . $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 mol L^{-1} pH 10 com relação solo:solução1:15 e tempo de agitação de 10 min e 16 h de repouso. Aca1:10/t2/. $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,5 mol L^{-1} pH 7 com relação 1:10 e tempo de agitação de 10 min e 16 h de repouso.

Quando comparados os teores médios extraídos pelos métodos com tempo de agitação de 10 min, 16 h de repouso e 75 mL de alíquota do extrator, (relação solo:solução 1:15) verifica-se novamente que o $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 mol L^{-1} pH 10 (PP1:15/t2) tem maior força de extração, com a seguinte seqüência: PP1:15/t2 > CK1:15/t2 > CBa1:15/t2 > Aca1:15/t2.

3.3. Relações entre os métodos extratores de Al

3.3.1. Teor de Al extraído com métodos que utilizam relação 1:10 e 120 min de agitação

A variação no teor menor e maior de Al extraído pelos métodos que utilizaram cloretos nos 12 solos foram as seguintes: Al_{KCl} (2,05 – 48,46 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$); $\text{Al}_{\text{BaCl}_2}$ (1,44 – 53,5 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$); $\text{Al}_{\text{CuCl}_2}$ (4,16 – 55,7 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) e $\text{Al}_{\text{LaCl}_3}$

(5,11 – 54,48 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) (Quadro 6). Para estas soluções extratoras pode-se constatar que La e Cu têm maior capacidade de deslocar o Al, possivelmente por atuar nas entrecamadas das argilas ou nos complexos Al – húmus da matéria orgânica, além dos sítios tocáveis. Quando se comparam os teores de Al extraído por estes métodos com os teores de CO, verifica-se que nos solos que têm maiores teores de CO, o CuCl_2 desloca mais Al, seguido pelos LaCl_3 , KCl e BaCl_2 .

Quadro 6. Teores de alumínio extraído dos 12 solos com sete extratores, relação solo:solução 1:10 e 120 min de agitação em solos tiomórficos do Brasil e da Colômbia

Amostra de solo	Argila	CO ^{1/}	Métodos (1:10t ^{2/})						
			KCl	BaCl ₂	CuCl ₂	LaCl ₃	Ca(OAc) ₂	NH ₄ OAc	Na ₄ P ₂ O ₇
----- dag kg ⁻¹ -----		----- Al cmol _c dm ⁻³ -----							
P ₁ H1	32	46,00	2,05	1,74	5,81	6,60	2,63	1,98	18,72
P ₁ H2	10	6,75	48,46	53,50	55,70	54,48	28,46	48,21	36,65
P ₂ H1	31	7,68	24,36	23,95	27,33	31,27	10,43	17,63	40,53
P ₂ H2	2	6,23	14,93	13,60	22,61	17,94	6,47	10,95	20,95
P ₃ Cg	27	31,90	33,55	30,02	42,06	40,44	10,02	20,56	40,23
P ₄ H1	6	13,39	18,59	14,02	26,83	23,56	4,10	13,65	42,04
P ₄ H2	58	1,09	5,36	7,24	10,14	7,23	2,22	5,45	8,03
P ₅ A	4	0,86	15,07	7,13	15,16	11,97	1,50	13,88	26,89
P ₅ Cg	26	0,64	2,92	1,44	4,16	5,11	1,14	3,42	2,99
P ₆ Ap	44	5,42	28,01	29,16	35,56	41,01	10,28	24,18	45,88
P ₆ Bgy	63	6,84	16,13	13,45	33,56	20,92	3,08	17,79	44,11
P ₆ CBgy	52	2,43	9,58	8,26	12,33	13,29	1,54	8,02	21,46

^{1/}Carbono de compostos orgânicos. ^{2/}Soluções extratoras com relação 1:10 e tempo de agitação de 2 h.

É importante ressaltar que o CuCl_2 extrai mais Al que LaCl_3 também em solos que têm baixos teores de CO, sugerindo algum tipo de solubilização de compostos amorfos, polímeros Al-hidroxi de baixo grau de cristalinidade que podem ser simultaneamente extraídas pelo extrator. O fato da extração de Al pelo LaCl_3 ter sido sempre menor, indicou que este extrator desloca as formas

mais fracamente complexadas por compostos orgânicos e também de Al que se encontra retido com baixo grau de afinidade a fases inorgânicas

Os resultados evidenciam, além do mais, que os extratores KCl e BaCl₂ foram os menos eficazes em deslocar o Al complexado nos compostos orgânicos. Juo & Kamprath (1979); Hargrove & Thomas (1984); Cronan et al. (1986) e Urrutia et al. (1995) indicam que o Al extraído com CuCl₂ (pH 4,3) é maior presumivelmente devido à despolimerização induzida pelo baixo pH do extrator e à grande afinidade do Cu pelos sítios de troca da matéria orgânica. Nesse sentido Takahashi & Dahlgren (1998) trabalhando em solos dominados por complexos de Al – húmus, indicam que a quantidade de Al extraído com KCl 1 mol L⁻¹ nem sempre reflete a quantidade de Al trocável em solos dominados por complexos Al – húmus.

Quando se comparam os teores de Al extraídos nos 12 solos (Quadro 6) pelos extratores com cloretos e o teor de Al extraído pelo Na₄P₂O₇, se observa que a solução extratora com Na₄P₂O₇ tem maior capacidade de extração de Al na maioria dos solos com alto teor de CO e argila. Isso corrobora que a maior eficácia em dissolver compostos orgânicos de maior estabilidade, como da reconhecida capacidade de extrair formas inorgânicas de Al.

Nas condições químicas dos solos tiomórficos o reagente Na₄P₂O₇ é considerado como um extrator mais eficiente na extração de Al, devido à combinação de uma solução de pH alto que é presumivelmente a responsável pela completa dissociação do Al fortemente unido aos radicais da matéria orgânica. Este extrator também é mais eficaz na remoção de espécies mais polimerizadas de Al que não são unicamente aquelas complexadas à matéria orgânica.

Drabek et al. (2003) expõem que o CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ é recomendado para extração de Al fracamente ligado a compostos orgânicos e o Na₄PO₇ 0,1 mol L⁻¹ é adequado para a extração de Al ligado fortemente a compostos orgânicos. Juo & Kamprath (1979) indicam que o NH₄OAc (pH 4,8) parece ser um extrator fraco na determinação do Al trocável e potencialmente reativo em solos ácidos, posto que extrai menor quantidade de Al que KCl 1 mol L⁻¹. Simonsson & Berggren (1998) indicam que com o método do Na₄P₂O₇ pode ser extraído uma quantidade significativa de Al, não somente atribuído a complexos orgânicos monoméricos, mais também a polímeros de compostos inorgânicos de baixo grau de cristalinidade.

3.3.2. Teor de Al extraído com métodos que utilizam relação 1:15, 10 min de agitação e 16 h em repouso, e sua comparação com o métodos de relação 1:10 e 120 min de agitação

Ao analisar a variação dos teores de Al extraídos por estes métodos, verificaram-se intervalos de extração de: Al_{KCl} (2,07 – 50,21 cmol_c); $\text{Al}_{\text{Ca}(\text{OAc})_2}$ (2,37 – 32,64 cmol_c); $\text{Al}_{\text{BaCl}_2}$ (1,725 – 49,31 cmol_c) e $\text{Al}_{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$ (6,36 – 73,12 cmol_c), observando-se que a solução extratora de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ tem a maior capacidade de extração de Al em todos os solos (Quadro 7).

A quantidade de Al extraída por $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ quando utilizada a relação 1:15 e 16 h de repouso foi maior. Tal fato pode ser explicado pelo maior tempo de contato entre o solo e a solução extratora. Indica também que o maior tempo de contato favorece a disponibilização do Al fortemente complexado na matéria orgânica e do Al inorgânico de baixa cristalinidade.

Observando-se no quadro 7 está claro que o teor de Al extraído pelo $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ excede os teores de Al extraído pelos demais métodos. A diferença nos teores de Al extraído pode ser explicada pela seletividade do extrator $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ para formas Al-húmus ou Al em compostos de baixa cristalinidade, comparado com os extratores de KCl, BaCl_2 e $\text{Ca}(\text{OAc})_2$. Takahashi et al. (1995) ressaltaram que a capacidade do $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ de extrair outras formas de Al que não são somente aquelas associadas à matéria orgânica do solo, e depende da natureza das substâncias húmicas dos solos estudados, o que pode resultar no Al sendo retido com diferente afinidade e interações químicas, provavelmente em sítios específicos da matéria orgânica (Ponette et al., 1996).

Outra interpretação dos resultados das análises, conforme argumentado por Dahlgren & Walker (1994) é que a extração do Al com KCl 1 mol L^{-1} não reflete a quantidade de Al trocável em solos dominados por cargas variáveis. Além disso, em nossa pesquisa o extrator $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi tamponado a pH 7, sendo provável a precipitação do Al. Takahashi et al. (2006) indicam que o uso de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7 durante a quantificação da CTC, pode contribuir para que o Al removido dos complexos Al- húmus de amostras de solo possam precipitar, devido ao pH da solução extrator:solo ficar maior que 5,5. Segundo Dijkstra & Fitzhugh (2003) os cátions de hidrólises ácidas complexados à matéria orgânica não são rapidamente trocáveis por reações normais de trocas.

Quadro 7. Teores de alumínio extraído dos 12 solos com sete extratores e diferentes relações solo extrator e tempo de agitação em solos tiomórficos de Brasil e Colômbia

Amostra de solo	Argila	CO ^{1/}	Métodos (1:10t1)						
			CuCl ₂ ^{2/}	LaCl ₃ ^{2/}	Na ₄ P ₂ O ₇ ^{2/}	KCl ^{3/}	BaCl ₂ ^{3/}	Ca(OAc) ₂ ^{3/}	Na ₄ P ₂ O ₇ ^{3/}
---- dag kg ⁻¹ ----		----- Al cmolc dm ⁻³ -----							
P ₁ H1	32	46,0	5,81	6,60	18,72	2,07	1,72	2,47	30,15
P ₁ H2	10	6,75	55,70	54,48	36,65	50,21	49,31	32,64	73,12
P ₂ H1	31	7,68	27,33	31,27	40,53	18,78	16,60	4,97	63,95
P ₂ H2	2	6,23	22,61	17,94	20,95	13,81	11,46	5,31	27,58
P ₃ Cg	27	31,9	42,06	40,44	40,23	32,09	30,02	6,57	52,07
P ₄ H1	6	13,39	26,83	23,56	42,04	16,87	14,63	4,11	49,15
P ₄ H2	58	1,09	10,14	7,23	8,03	6,09	5,93	5,25	9,18
P ₅ A	4	0,86	15,16	11,97	26,89	13,86	8,30	2,42	31,73
P ₅ Cg	26	0,64	4,16	5,11	2,99	2,56	1,75	2,37	6,36
P ₆ Ap	44	5,42	35,56	41,01	45,88	30,48	39,49	5,63	58,74
P ₆ Bgy	63	6,84	33,56	20,92	44,11	15,70	12,16	4,23	60,87
P ₆ CBgy	52	2,43	12,33	13,29	21,46	8,57	7,46	2,55	23,56

^{1/} Carbono de compostos orgânicos. ^{2/} Soluções extratoras com relação 1:10 e tempo de agitação de 2 h. ^{3/} Soluções extratora com relação 1:15, 10 min de agitação e 16 h de repouso.

Nestas condições de solos tiomórficos, ao comparar a extração de Al pelos métodos CCu1:10/ t1 (CuCl₂), CLa1:10/ t1(LaCl₃), PP1:10/ t1 (Na₄P₂O₇) (relação 1:10 e duas horas de agitação) com PP1:15/t2 (Na₄P₂O₇, 1:15 e 16 horas de repouso), se observa também que o método PPat2 tem maior capacidade de extração. Isso devido possivelmente à super estimativa do Al trocável, por que ocorre deslocamento do Al de compostos amorfos que não compõem a fase trocável (Quadro 7).

Kaiser & Zech (1996) afirmaram que o extrator Na₄P₂O₇ não deveria mais ser utilizado para estimar metais em complexos húmicos. Segundo esses autores, o Al associado à matéria orgânica pode ser superestimado, enfatizando que o Al extraído com Na₄P₂O₇ não pode ser atribuído unicamente à associação do elemento à fração húmica do solo.

3.4. Comparação dos métodos de extração de alumínio pelo teste de identidade e contrastes ortogonais

Inicialmente aplicou-se o teste de identidade entre métodos analíticos (Leite & Oliveira, 2002), além disso, foram realizados gráficos da relação entre os teores ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) de Al por cada dois métodos em estudo e verificada a equação que explica a relação entre dados avaliados segundo o quadro 5.

Quando analisados os 12 métodos de extração de Al no quadro 8 e as figuras 1, 2 e 3 podem se observar que se apresentaram resultados diferentes dependendo dos extratores e dos tempos de agitação. Na figura 1, o teste de identidade indicou que para a comparação dos métodos que utilizam relação solo:solução 1:10 e 2 h de agitação apenas o método CK1:10/t1 é estatisticamente igual ao método CBa1:10/ t1. Nos métodos com relação solo:solução 1:15 os resultados estatísticos indicaram que todos os métodos são diferentes entre si (Figura 2). Na comparação do método padrão CK1:15/t2 ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, relação 1:15) e os métodos que utilizam relação 1:10 e 2 h de extração, nota-se que estatisticamente este método é igual a CK1:10/t1, CBa1:10/ t1 e AA1:10/ t1 na extração de Al (Figura 3).

Com estes resultados verifica-se que para os métodos não tamponados de relação 1:10 e 2 h de agitação não se apresentou eficiência na extração de Al com o aumento do tempo de agitação, quando comparado com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ de relação 1:15 e 10 min de agitação. No entanto encontrou-se que para $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ o aumento do tempo de repouso incrementou a eficiência na extração do Al por extrair formas fortemente complexadas.

Mediante a interpretação de contrastes ortogonais para métodos que utilizam relação 1:10 e 2 h de agitação, se indica que o extrator que utiliza a solução de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extraiu mais eficientemente o Al quando comparado com os não tamponados (cloretos) e estes, maior quantidade de Al trocável que os tamponados (acetatos) e entre os acetatos o NH_4OAc extraiu maior quantidade de Al que $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ (Quadro 9). Entre os extratores com cloretos, os CuCl_2 e LaCl_3 foram os mais eficientes que as soluções de cloretos de KCl e BaCl_2 . Quando analisado o contraste sete, se determina que o extrator de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ com relação 1:15, 10 min de agitação e 16 h de repouso é mais eficiente na extração de Al que $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ com relação solo:solução 1:10 e 2 h de agitação.

Quadro 8. Resultados obtidos na comparação dos métodos analíticos de extração de alumínio com a aplicação do teste de identidade.

1/ Situação	Equações	R ²	F(H0)	t \bar{e}	r	Decisão
KCl predição Ca(OAc) ₂	$\hat{y} = 7,3305 + 1,6001x$	0,817	*	*	$r \geq (1- \bar{e})$	KCl \neq Ca(OAc) ₂
KCl predição BaCl ₂	$\hat{y} = 3,1798 + 0,8886x$	0,956	ns	ns	$r \geq (1- \bar{e})$	KCl = BaCl ₂
KCl predição NH ₄ OAc	$\hat{y} = 2,0116 + 1,0493x$	0,912	ns	*	$r > (1- \bar{e})$	KCl \neq NH ₄ OAc
KCl predição CuCl ₂	$\hat{y} = -2,0015 + 0,8344x$	0,922	*	*	$r > (1- \bar{e})$	KCl \neq CuCl ₂
KCl predição LaCl ₃	$\hat{y} = -0,9188 + 0,8400x$	0,956	*	*	$r > (1- \bar{e})$	KCl \neq LaCl ₃
KCl predição Na ₄ P ₂ O ₇	$\hat{y} = 2,6724 + 0,5691x$	0,478	*	ns	$r > (1- \bar{e})$	KCl \neq Na ₄ P ₂ O ₇
2/ Situação						
KCl predição Ca(OAc) ₂	$\hat{y} = 8,6944 + 1,3563x$	0,657	*	*	$r > (1- \bar{e})$	KCl \neq Ca(OAc) ₂
KCl predição BaCl ₂	$\hat{y} = 2,6980 + 0,8988x$	0,949	ns	*	$r > (1- \bar{e})$	KCl \neq BaCl ₂
KCl predição Na ₄ P ₂ O ₇	$\hat{y} = 2,9880 + 0,5076x$	0,640	*	*	$r > (1- \bar{e})$	KCl \neq Na ₄ P ₂ O ₇
3/ Situação						
KCl predição KCl	$\hat{y} = -0,9537 + 1,0160x$	0,98	ns	ns	$r \geq (1- \bar{e})$	KCl = KCl
KCl predição BaCl ₂	$\hat{y} = 2,0774 + 0,9149x$	0,96	ns	ns	$r \geq (1- \bar{e})$	KCl = BaCl ₂
KCl predição NH ₄ OAc	$\hat{y} = 0,6872 + 1,0922x$	0,94	ns	ns	$r \geq (1- \bar{e})$	KCl = NH ₄ OAc

1/. Métodos que utilizam relação 1:10 e tempo de agitação de 120 min. 2/. Métodos que utilizam relação 1:15, 10 min de tempo de agitação e 16 horas de repouso.3/. Relação entre o métodos padrão KCl 1 mol L⁻¹ que utiliza 1:15, com os métodos de KCl BaCl₂ e NH₄OAc de relação 1:10 e 120 min de repouso.

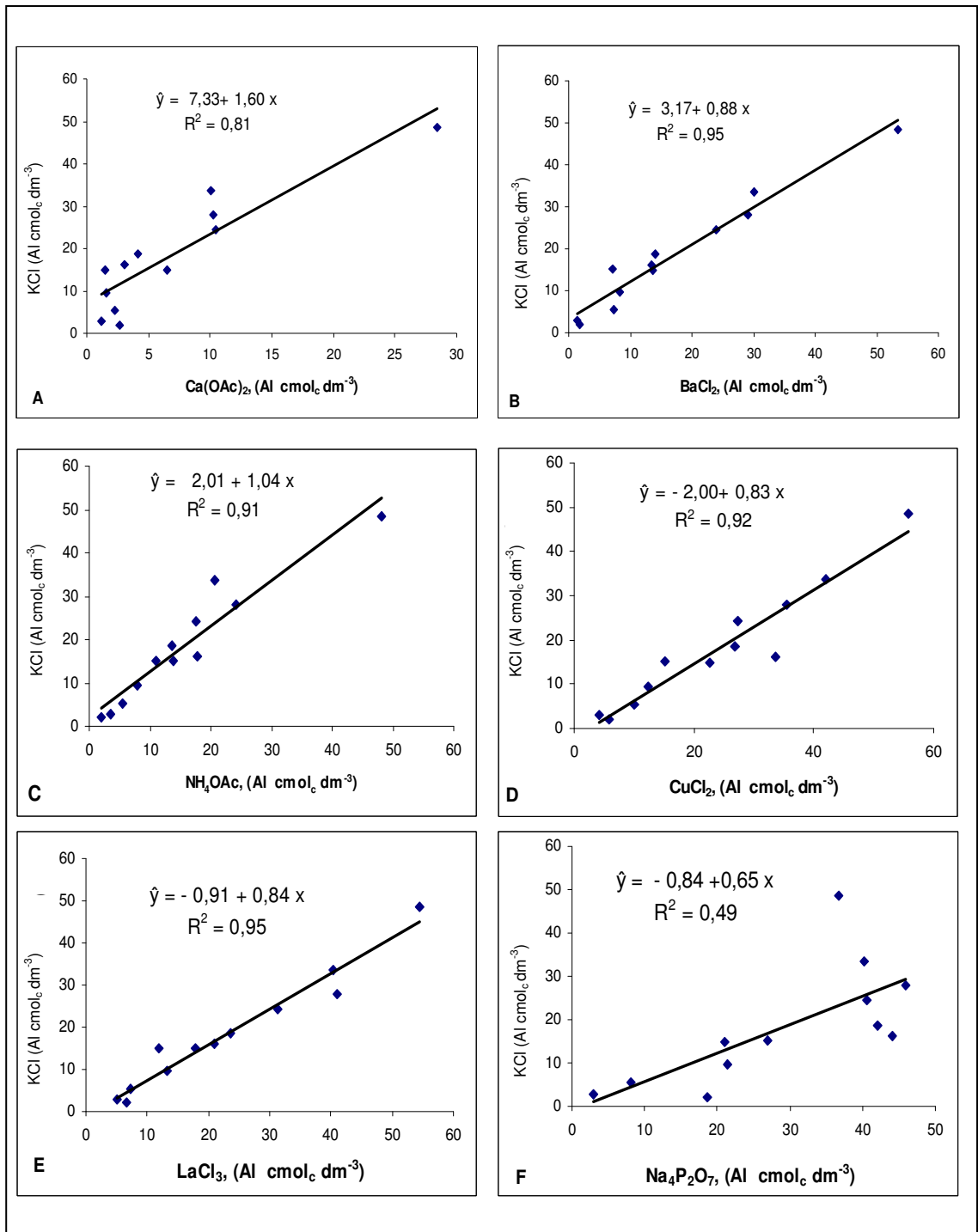


Figura1. Relações entre os teores de Al extraído com diferentes métodos, relação 1:10 e 120 min de agitação para solo tiomórficos

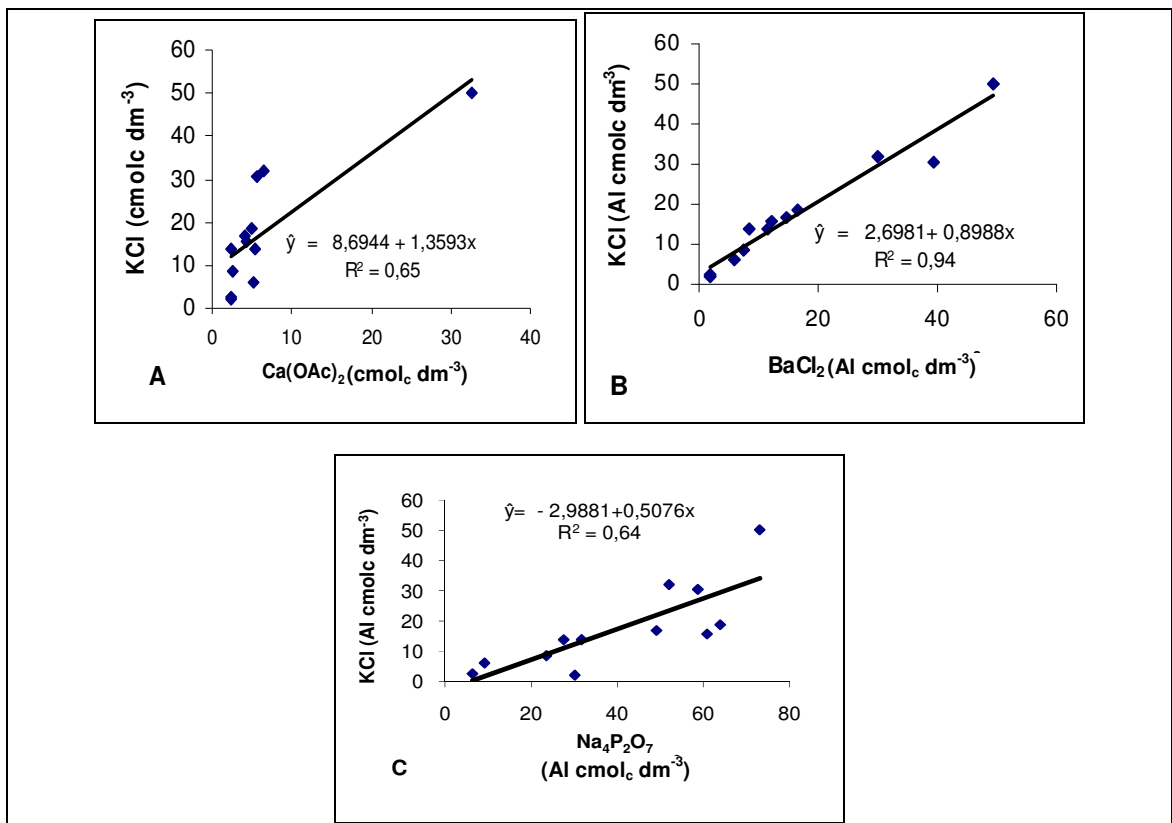


Figura 2. Relações entre os teores de Al extraído com diferentes métodos, utilizando relação 1:15, 10 min de agitação e 16 h de repouso no solo tiomórficos.

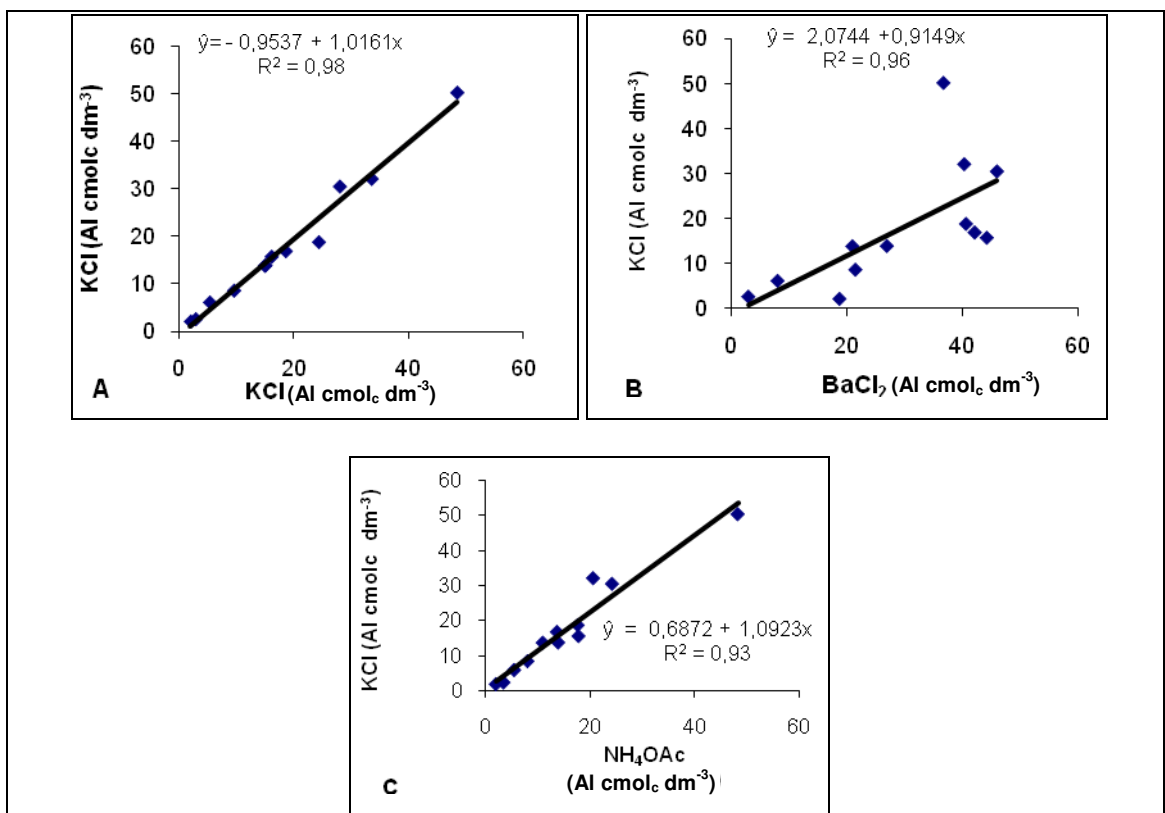


Figura 3. Relações entre os teores de Al extraído com o método padrão KCl 1 mol L⁻¹, relação 1:15, 10 min de agitação e 16 h de repouso e as soluções extratoras de BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ e NH₄OAc 1 mol L⁻¹ pH 4,8 com métodos de relação 1:10 e 120 min de agitação em solos tiomórficos.

Segundo Bertsch & Bloom (1996) a solução extratora de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, tem sido usado "seletivamente" para extrair metais associados a compostos orgânicos, mas também pode deslocar Al de compostos de baixo grau de cristalinidade.

Nos contrastes oito, nove, dez e 11 não se encontrou diferenças significativas entre os teores de Al quando utilizados os contraste médios. Com estes resultados, se verifica que os extratores KCl, BaCl_2 e $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ podem utilizar-se na extração de Al independentemente da relação solo:solução e do tempo de agitação e repouso.

Quadro 9. Contrastes médios para o teor de Al obtido por 12 métodos de extração em 12 amostras de solo tiomórficos de Brasil e Colômbia

Contraste	Valor do contraste médio
	----- $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ -----
C ₁ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vs KCl, BaCl_2 , CuCl_2 , LaCl_3 , CaOAc , NH_4OAc	-9,94**
C ₂ KCl, BaCl_2 , CuCl_2 e LaCl_3 vs CaOAc , NH_4OAc	-9,92**
C ₃ KCl, CuCl_2 vs BaCl_2 , LaCl_3	-1,37 ns
C ₄ KCl vs CuCl_2	6,01 ^o
C ₅ BaCl_2 vs LaCl_3	5,86 ^o
C ₆ NH_4OAc vs CaOAc	-8,65*
C ₇ $^2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vs $^3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	13,16**
C ₈ ^2KCl vs ^3KCl	-0,66 ns
C ₉ $^2\text{BaCl}_2$ vs $^3\text{BaCl}_2$	-0,39 ns
C ₁₀ $^2\text{CaOAc}$, $^3\text{CaOAc}$ vs $^4\text{CaOAc}$	-1,3 ns
C ₁₁ $^2\text{CaOAc}$ vs $^4\text{CaOAc}$	-0,5 ns

C1/ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vs cloreto. C2/ Cloretos vs acetato. C3/ KCl, CuCl_2 vs BaCl_2 , LaCl_3 . C4/ KCl vs CuCl_2 . C5/ BaCl_2 vs LaCl_3 . C6/ NH_4OAc vs $\text{Ca}(\text{OAc})_2$. C7/ $^{(2)}\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vs $^{(3)}\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. C8/ $^{(2)}\text{KCl}$ vs $^{(3)}\text{KCl}$. C9/ $^{(2)}\text{BaCl}_2$ vs $^{(3)}\text{BaCl}_2$. C10/ $^{(2)}\text{CaOAc}$ e $^{(3)}\text{CaOAc}$ vs $^4\text{CaOAc}$. C11/ $^{(2)}\text{CaOAc}$ vs $^{(4)}\text{CaOAc}$. C1, C2, C3, C4, C5 e C6, relação 1:10 e 120 min de agitação. $^{(2)}$ relação 1:10 e 120 min de agitação. $^{(3)}$ relação 1:15, 10 min de agitação e 16 horas de repouso. $^{(4)}$ relação 1:10, 10 min de agitação e 16 horas de repouso.

^{ns}, ^o, *, **. Não significativo, 10, 5 e 1 % de probabilidade.

Vários compostos de Al amorfos podem ter fases coloidais co-associadas com a matéria orgânica, que são liberadas através da dispersão do material orgânico durante a extração com $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, tendo o teor de Al extraído boa correlação com o teor de CO. Mas Garcia-Rodeja et al. (2004) expõem que o uso de soluções extratoras de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ para a extração de Al ligado a complexos organoaluminicos superestima os teores de Al extraídos, quando

comparados com teores extraídos pelo CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e LaCl_3 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ em solos com diferentes quantidades de argila e matéria orgânica.

Com relação a CuCl_2 a maior eficiência deste extrator no deslocamento de Al do solo foi demonstrada por Juo & Kamprath (1979) e Oates & Kamprath (1983). Isso se deve, de acordo com estes autores, ao alto poder complexante do íon Cu e à reação ácida propiciada pela adição desta solução ao solo. Estas reações químicas contribuem à liberação do Al complexado ou ligado a compostos orgânicos que fazem parte da matéria orgânica e do Al em formas amorfas ligadas à fase inorgânica do solo. Além disso, a solução de CuCl_2 e LaCl_3 solubilizam maior quantidade de Al que o extrator KCl. Resultados similares foram encontrados nesta pesquisa quando foram utilizadas e comparados os teores de Al extraídos com soluções de CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, KCl 1 mol L^{-1} e BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

É necessário indicar que, conforme alertam Bertsch & Bloom (1996) os métodos para determinação de Al não são sempre seletivos para fases específicas, embora existam algumas relações definidas operacionalmente entre o Al teoricamente trocável e extratores seletivos.

3.5. Relação entre o Al extraído pelos diferentes métodos e algumas propriedades dos solos

Inicialmente foram correlacionados os teores de Al extraídos pelos diferentes métodos de extração com as variáveis enxofre disponível (Sd), carbono orgânico (CO), densidade do solo (Ds), argila (Ar), fósforo remanescente (Prem), pH (pH), condutividade elétrica (CE), acidez potencial (H+Al), e CTC (CTC) do solo isoladas.

Verifica-se que as variáveis isoladas pH, CO, Ds, Ar e Prem não apresentaram boa correlação ($R^2 < 0,14$) com o teor de Al extraível com os métodos em estudo. O teor de enxofre disponível foi a propriedade que melhor se relacionou com os teores de Al extraídos pela maioria dos métodos com $R^2 < 0,60$). Embora esses resultados sugiram a influencia do enxofre disponível nos teores de Al extraídos dos solos tiomórficos, não se pode excluir a hipótese de que a agrupação das características físicas ou químicas possam influenciar na extração do Al.

Como os teores de Al extraídos pelos métodos apresentaram baixa correlação com as propriedades dos solos isoladas, revela-se a necessidade de pesquisar se as alterações nos teores de Al trocável extraído pelas soluções extratoras são mais bem explicadas pelo efeito mútuo das variáveis acima enumerados. Para este procedimento foi utilizada como ferramenta a regressão linear múltipla. Feita inicialmente uma correlação entre as variáveis Sd, CE, H+Al, CTC, verificando-se alta correlação entre as mesmas. Portanto foram só escolhidas para o análises da regressão as variáveis Sd, CO, Ds, Ar, Prem e pH (Quadro 10).

Quadro 10. Equações de regressão lineal múltipla de diferentes métodos de extração de Al e diferentes propriedades dos solos tiomórficos

Método	Equação	R ²
^{1/} KCl	$\hat{y} = - 86,53 + 0,0103^{**} Sd + 1,176^{**} CO + 61,98^{**} Ds + 0,443^* Ar,$	0,73
^{1/} Ca(OAc) ₂	$\hat{y} = - 51,17 + 0,0061^{**} Sd + 0,662^{**} CO + 32,393^{**} Ds + 0,269^* Ar,$	0,78
^{1/} BaCl ₂	$\hat{y} = -103,87 + 0,0116^{**} Sd + 0,584^* Ar + 69,281^{**} Ds + 0,0133^{**} CO$	0,75
^{1/} NH ₄ OAc	$\hat{y} = -78,74 + 0,0096^{**} Sd + 0,451^* Ar + 0,959^{**} CO + 54,212^{**} Ds$	0,75
^{1/} CuCl ₂	$\hat{y} = - 84,14 + 0,0106^* Sd + 0,527^* Ar + 61,90^* Ds + 1,228^* CO$	0,54
^{1/} LaCl ₃	$\hat{y} = -103,06 + 0,0115^{**} Sd + 0,564^* Ar + 75,18^{**} Ds + 1,45^{**} CO$	0,66
^{2/} KCl	$\hat{y} = - 88,16 + 0,0104^{**} Sd + 1,17^{**} CO + 61,91^{**} Ds + 0,468^* Ar$	0,70
^{2/} BaCl ₂	$\hat{y} = - 97,93 + 0,0107^{**} Sd + 0,533^* Ar + 67,885^* Ds + 1,261^* CO$	0,61
^{2/} Na ₄ P ₂ O ₇	$\hat{y} = - 117,18 + 0,01402^* Sd + 1,93^* CO + 0,759^* Ar + 92,29 Ds$	0,50
^{3/} Ca(OAc) ₂	$\hat{y} = - 67,79 + 0,0079^{**} Sd + 0,347^* Ar + 0,816^{**} CO + 41,31^{**} Ds$	0,76

^{1/} Relação solo:extrator 1:10 e tempo de agitação de 2 h; ^{2/} Relação solo:solução 1:15 e tempo de agitação 10 min, 16 h de repouso; ^{3/} Relação solo:solução 1:10 e tempo de agitação de 10 min, 16 horas de repouso. Enxofre disponível (Sd). Carbono orgânico (CO). Densidade do solo (Ds). Argila (Ar).

Quando se testou a associação entre os diferentes parâmetros dos solos e a extração do Al pelos métodos, observou-se uma elevação substancial nos coeficientes de correlação para alguns métodos em relação aos obtidos para as variáveis isoladas. O enxofre disponível, carbono orgânico, densidade do solo e argila, foram os parâmetros do solo que mais se correlacionaram com os teores de Al extraídos pelas soluções extratoras.

4. CONCLUSÕES

Das soluções extratoras testadas o $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ foi o que extraiu os maiores teores de Al nos solos tiomórficos pesquisados.

Os métodos que utilizam íons de cloreto, não tamponados como CuCl_2 e LaCl_3 conseguem extrair mais eficientemente Al dos solos tiomórficos que a soluções extratoras de acetatos tamponados.

Os extratores CuCl_2 e LaCl_3 tem maior poder de extração de Al que KCl em condições de pH muito ácido e altos teores de S e CO e è recomendado para a extração de Al de formas ativas.

O KCl é mais eficaz na extração de Al que o $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ em condições de solos tiomórficos e pode ser indicado para a extração de Al trocável.

O incremento do tempo de agitação não aumenta a eficiência na extração de Al entre as soluções não tamponadas.

Para determinação dos teores de Al trocável em solos tiomórficos se podem usar soluções de KCl 1 mol L^{-1} ou BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahern, C.R.; McLnea, A.E. & Sullivan, L.A. Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines. Queensland Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland, Australia, 2004.132p.
- Bertsch, P.M. & Bloom, P.R. Aluminum. In: SPARKS, D.L. et al. (Ed.) Methods of soil analysis. SSSA, Madison. p.517-550. 1996. (Book Series: 5).
- Bloom, P.R. & McBride, M.B. Metal ion binding with hydrogen ions in acid-wasted pea. Soil. Sci.Soc.Am. J., 43:488-493, 1979.
- Buurman, P.; Van, L.B.; Velthor, J. Manual for Soil and Water Analyses. Backhuys Publishers, Leiden. The Netherlands,1996. 314p.
- Cronan, C.S.; Walter, W.J.; Bloom, P.R. Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. Nature 324:140-143, 1986.
- Dahlgren R.A. & Walker W, J Solubility control of KCl extractable aluminum in soils with variable charge. Commun. Soil Sci. Plant Anal, 25, 2201-2214, 1994.
- Defelipo, B.V. & Ribeiro, A.C. Análise química do solo. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa,1991. 26p.

- Dijkstra, F. & Fitzhugh, R. Aluminum solubility and mobility in relation to organic carbon in surface soils affected by six tree species of the northeastern United States. *Geoderma*, 114:33-47, 2003.
- Drabek, O.; Boruvka, L.; Mladkova, L.; Kocarek, M. Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry* 97:8-15, 2003.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA–EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de classificação de solos. 2 ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos. (2006), 306p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA–EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Organizador: Fábio Cesar da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de tecnologia. (1999). 370p.
- García - Rodeja, E.; Nóvoa, J.C.; Pontevedra, X.; Martínez-Cortés, A.; Buurman, P. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, Amsterdam, v.56:155-183, 2004.
- Graybill, F.A. Theory and application of the linear model. Belmont, Duxbury Press, Belmont, CA. 1976.
- Hargrove, W.L. & Thomas, G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 48:1458-1460, 1984.
- Hargrove, W.I. & Thomas, G.W. Extraction of aluminum from aluminum organic matter complexes. *Soil Science Society of America Journal*. 45: 151 – 153, 1981.
- Hendershot, W.H. & Duguet, M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 50: 605-608, 1986.
- Hicks, W.; Bowman, G. & Fitzpatrick, R. The geochemistry of Australian tropical acid sulfate soil and their environment hazard. Symposium No 6. Paper No 238. 17th World Congress Soil Science Thailand. 2002.
- Hoef, R.G.; Walsh, L.M. & Keeney, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. *Soil Sci.Soc. Am. Proc* 37:401-411, 1973.
- Juo, A.S. & Kamprath, E.J. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Science Society of America Journal*. 43: 35–58, 1979.
- Jusop, S. & Muhrizal, S. (2002): Pyrite in acid sulfate soils: transformation and inhibition of its oxidation by application of natural materials. En: <http://www.idd.go.th/Wcss2002/papers/0097.pdf>. Consulta en febreiro de 2007.
- Kamprath, E.J. Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34, 252–254, 1970.

- Kraiser, K. & Zech, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extractions. *Soil Sci.*, 161:452-458, 1996.
- Leite, H.G. & Oliveira, H.T. Statistical procedure to test identity between analytical methods. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 37:1105-1118, 2002.
- McLean, E.O. Aluminium. In: Black C.A. (eds.) *Methods of Soil Analysis. Part 2.* ASA- SSSA, Madison: 978-998, 1965.
- McLean, E.O. Chemistry of soil aluminum. *Communication Soil Science Plant Analyses*, v.7, n.7, p.619-636, 1976.
- Noble, A.D.; Cannon, M.; Muller, D. Evidence of accelerated soil acidification under stylosanthes-dominated pastures. *Aust. J. Soil Res.* 35, 1309–1322, 1997.
- Oates, K.M. & Kamprath, E.J. Soil acidity and liming: II. Evaluation of using aluminium extracted by various chloride salts for determining lime requirements. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.47, p.690-692, 1983.
- Percival, J.; Giddens, K.; Lee, R. & Whitton, J.S. Relationships between soil solution aluminium and extractable aluminium in some moderately acid New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research* 34(5) 769–779, 1996.
- Ponette, Q.; Andre, D. & Dufey, J.E. Chemical significance of aluminium extracted from their horizons of an acid forest soil, using chloride salt solutions. *Eur J. Soil Sci.*, 47:89-95. 1996.
- Porebska, G. & Mulder, J. The chemistry of aluminium in strongly acidified sandy soil in Poland. *European Journal of Soil Science.* 47:81-87, 1996.
- Takahashi, T.; Ikeda, Y.; Fujita, K. & Nanzyo, M. Effect of liming on organically complexed aluminum of nonallophanic Andosols from northeastern Japan. *Geoderma* 130: 26-34, 2006.
- Takahashi, T.; Fukuoka, T. & Dahlgren, R.A. Aluminum solubility and release rates from soil horizons dominated by aluminum- humus complexes. *Soil Sci. Plant nutr.*, 41(1) 119-131, 1995.
- Takahashi, T. & Dahlgren, R. A. Possible control of aluminum solubility by 1 M KCl treatment in some Soil dominated by aluminum – humus complexes. *Soil Sci. Plant nutr.*, 44(1)43–51, 1998.
- Simonsson, M. & Berggren, D. Aluminium solubility related to secondary solid phase in upper B horizons with spodic characteristics, 1998.
- SSS. Soil Survey Division Staff. *Keys to soil taxonomy.* 9th edition. United States Department of Agriculture (USDA). Natural Resources Conservation Services, 2006. p.332.
- Urrutia, M.; Macías, F.; García – Rodeja, E. Evaluación del CuCl_2 y del LaCl_3 como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)* 5, 173-182, 1995.

Van Hees, P.A.; Lundstrom, U.S.; Starr, M.; Giesler, R. Factors influencing aluminium concentrations in soil solution from podzols. Geoderma, Volume 94, Number 2: 289-310, 2000.

Vettori, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7).

White, I.; Melville, M.D.; Wilson, B.; Sammut, J. Reducing acidic discharges from coastal wetlands in eastern Australia. Wetlands Ecology and Management 5: 55–72, 1997.

CAPITULO 4

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA NECESSIDADE DE CALAGEM PARA SOLOS TIOMÓRFICOS

1. INTRODUÇÃO

Os solos tiomórficos são considerados recursos de alto risco ambiental quando se apresentam condições de oxidação, devido à produção de ácido sulfúrico, presença de compostos metálicos e a disponibilização de íons em concentrações tóxicas, principais fatores limitantes para a produção agropecuária.

Atualmente, estima-se que as extensões dos solos tiomórficos no Brasil e Colômbia correspondem a 1,5 Mha. Segundo a FAO (2000) somente no Brasil há cerca de 1 Mha, distribuídos principalmente em áreas litorâneas dos Estados de Espírito Santo, Rio de Janeiro e São Paulo (Prada et al., 2004; Haenel et al., 2007). 0,5 Mha localizadas em zonas interiores de bacias hidrográficas em Colômbia são reportadas por Gómez (2006). Esses solos depois de drenados revelam condições limitantes para uso agrícola, relacionadas à acidez elevada. A alta produção de ácidos frequentemente se dá pela oxidação de diferentes sulfetos que se transformam em ácido sulfúrico e a capacidade de tamponamento do solo não é suficiente para evitar a acidificação.

Esta oxidação causa o aumento na atividade do H, e o pH diminui a valores menores que 4, ocasionando a solubilização de compostos de Fe, Al, Mn e outros metais. As altas concentrações destes metais podem ser tóxicas às plantas e à vida aquática (Hicks et al., 2002; Fanning, 2009). Trabalhos desenvolvidos por MacDonald et al. (2004) e Cook et al. (2004) em solos tiomórficos da Austrália revelam acidez potencial entre 11,5 e 100 t ha⁻¹ de H₂SO₄. Estas quantidades dependem das características químicas de cada solo, principalmente dos teores de Fe, Mn, Al, H, S, matéria orgânica e capacidade tampão da acidez dos solos (Åström, 2001).

Devido ao abaixamento do pH pela oxidação da pirita, os solos tiomórficos liberam íons Al presentes nos minerais do solo, em concentrações tóxicas para às plantas Dent (1986). Além deste íon, efeitos diretos de toxicidade podem também ser observados por Fe, Mn, H⁺ e salinidade elevada. Segundo Delhaize et al. (2007) o Al presente na solução do solo é o principal fator limitante para o crescimento das plantas em condições de solos tiomórficos. Para neutralizar a acidez trocável e elevar o pH desses solos a valores que permitam sua utilização agrícola há elevada demanda de calcário.

A aplicação de calcário a solos ácidos, tem a função de neutralizar o Al, fornecer de Ca e Mg às plantas e conseqüentemente elevar a capacidade produtiva do solo. O aumento da capacidade de troca de cátions e da disponibilidade de nutrientes se traduz em aumento de rendimento das culturas, um requisito básico para viabilizar economicamente a demanda atual de produtos alimentícios e melhorar a sustentabilidade da atividade agrícola (Ernani et al., 1998; Alcarde & Rodella, 2003),

Normalmente, a recomendação de calcário para solos tiomórficos, é fundamentada na calibração das doses de corretivo tendo presente o teor de S piritico e sua equivalência para H₂SO₄, que é convertido em equivalente de CaCO₃. Para fazer a recomendação final da dose de corretivo, essa acidez potencial, é expressa em equivalentes de CaCO₃, sendo multiplicada por um fator de 1,5. Neste método todo o S presente em compostos minerais e orgânicos é considerado como S piritico, o que pode superestimar a acidez pela oxidação dos sulfetos. Por outro lado, também pode haver subestimação da necessidade de calcário dependendo dos teores de Al, Fe, Mn, Ca, Mg e carbonatos presentes nos solos (DNRMI, 2004).

Pesquisadores como Golez (1995) e Dent (1986) estabeleceram que os solos tiomórficos necessitam entre 5 e 90 t ha⁻¹ de calcário para neutralizar toda a acidez que pode ser gerada pela completa oxidação dos sulfetos. Kochian (1995) e Ward (2002) relataram que as estratégias para incrementar a produção nos solos ácidos incluiriam a aplicação de calcário e o uso de culturas tolerantes à acidez.

No Brasil, alguns estudos têm revelado a necessidade de usar doses elevadas de calcário para neutralizar a acidez de solos tiomórficos . Souza Jr et al. (2001), citados por Mello et al. (2003) verificaram a necessidade de altas doses de calcário para a neutralização da acidez de solos tiomórficos do

Estado de Alagoas. Lani (1998) determinou uma quantidade de 50 t ha⁻¹ de calcário para elevar o pH a valores próximo a 6,0 para solos tiomórficos do Estado do Espírito Santo.

Vários métodos têm sido propostos para estimar a necessidade de calagem e as repostas das culturas, os quais incluem como variáveis o pH e o teor de Al trocável extraído por diferentes métodos (Kamprath, 1970; Noble et al., 1997). Em países como Austrália e Brasil os pesquisadores indicam que é melhor usar a combinação de variáveis químicas como Al, pH, CTC SB, MO, Prem, H+Al para estimar os requerimentos de calagem de solos ácidos (Slattery & Coventry, 1995; Nolla & Anghinoni, 2004).

Tendo em vista a escassez de pesquisas sobre a necessidade de calcário para solos tiomórficos na América do Sul, torna-se imprescindível estudar e selecionar métodos químicos de recomendação de calagem. Portanto, o foco desta pesquisa foi a busca de métodos que possam determinar com boa capacidade preditiva a quantidade de calcário necessária para correção da acidez de solos tiomórficos drenados, aspectos importantes no uso agrícola dos solos.

Assim, o trabalho objetivou verificar qual é o método de determinação de necessidade de calagem de melhor capacidade preditiva em relação ao crescimento da planta de sorgo em solos tiomórficos já drenados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em casa de vegetação e laboratórios de Química e Fertilidade de Solo do Departamento de solos da Universidade Federal de Viçosa durante o ano de 2010.

2.1. Solos

As amostras de solos foram coletadas na região do delta do Rio Doce, mais precisamente dos perfis P2, P3, P4 e P5 na fazenda Agril, em Aracruz e o P1 foi coletado na região do Vale do Suruaca, Linhares no Estado do Espírito Santo - Brasil. As amostras do perfil P6 foram coletadas no Vale do Rio Sinù em Córdoba - Colômbia. Quanto à classificação taxonômica dos perfis, esta

foi realizada Embrapa, (2006) e Sulfic Endoaquepts segundo SSS (2006) e pode ser observada no quadro 1, além de outras características.

Utilizaram-se sete amostras de solos coletadas de 0-20 e 20-40 cm de profundidade. No Estado do Espírito Santo, Brasil, foram coletadas seis amostras (de 0-20 cm nos perfis P1, P2, P4 e P5 e de 20-40 cm nos perfis P2 e P3) e no Vale do Rio Sinú em Córdoba – Colômbia, uma amostras, (20-40 cm no perfil P6). As amostras foram secas, destorroadas, moídas e posteriormente passadas por peneira com malha de 2,0 mm (TFSA) para análises químicas.

Quadro 1. Classificação, localizações e observações das localidades onde foram coletadas as amostras de solos tiomórficos

Amostra de solo	Prof. ^{1/}	Classificação	Localização		Observações
--- cm ---					
P1H1	0-20	Organossolo Tiomórfico fibrício salino	19°10' 53-57" S	39°45' 16-53" W	O "Vale do Suruaca" e a região da Fazenda Agril apresentam solos hidromórficos com ampla rede de drenagem, nessas duas áreas, sua utilização se apresenta com o uso de pastagens (brachiária) e pastagem nativo, além de pequenas áreas com eucalipto. A acumulação marinha apresenta, em sua grande maioria, cordões arenosos situados próximos do contato com os tabuleiros costeiros
P2H1	0-20	Organossolo Tiomórfico fibrício salino	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P2H2	20-40				
P3Cg	20-40	Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino)	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P4H1	0-20	Gleissolo Tiomórfico Húmico típico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P5A	0-20	Gleissolo Tiomórfico húmico sódico	19°41' 21-98" S	40° 0' 27-43" W	
P6PBgy	20-40	Gleissolo Tiomórfico Húmico típico	8° 52' 7-13" N	75° 42' 4-12" W.	A área da coleta das amostras de solo está associado com uma paisagem dominada pela sedimentação aluvial pelo vários processos que se apresentaram na formação ao vale do Rio Sinú

1/ Profundidade de amostragem.

2.2. Métodos de análise dos solos

Na fração fina (≤ 2 mm) de cada solo foram realizadas as seguintes análises: frações granulométricas e condutividade elétrica segundo métodos descritos por EMBRAPA (1999), pH quantificado em água (pH H₂O) e em KCl 1 mol L⁻¹ (pH KCl) relação solo:solução de 1:2,5. O teor de carbono de compostos orgânico (CO) foi analisado via combustão seca em analisador elementar (CHNS/O), modelo Perkin Elmer, PE-2400. A acidez potencial (H+Al) foi avaliada segundo método descrito por Defelipo e Ribeiro (1991). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método NH₄OAc 1 mol L⁻¹ a pH 7, e o S disponível, foi extraído com Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ de

P, em HOAc 2 mol L⁻¹ e determinado por turbidimetria (Hoeft et al.,1973) (Quadro 2).

Para avaliar o Al trocável foram utilizados os seguintes extratores: KCl 1 mol L⁻¹ (Buurman et al. 1996), CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 2,8 (Jou & Kamprat, 1979) e LaCl₃ 0,33 mol L⁻¹ pH 4,0 (Hargrove & Thomas, 1981). Nos extratos além do Al, foram determinados os teores de Fe e Mn.

Quadro 2. Caracterização dos solos tiomórficos utilizados no estudo

Amostra de solo ^{1/}	Classe ^{2/}	CE	pH		H+Al	CTC	CO	S	Na
			H ₂ O	KCl					
		dS m ⁻¹			--- cmolc dm ⁻³ --	dag kg ⁻¹	--- mg dm ⁻³ -----		
P ₁ H1	fs	8,36	3,0	3,0	144,8	160,9	6,75	14 803,5	197,3
P ₂ H1	faa	2,74	3,0	3,0	37,0	38,45	7,68	3811,3	13,9
P ₂ H2	fs	5,57	3,0	3,0	99,7	102,8	31,90	5 574,6	403,8
P ₃ Cg	ar	5,88	3,1	3,0	7,4	7,67	1,09	650,5	70,6
P ₄ H1	faa	1,85	3,0	3,0	33,7	34,63	13,39	2 178,6	12,7
P ₅ Ap	fs	4,38	3,0	3,0	58,0	72,22	5,42	5 849,2	118,2
P ₆ Bgy	ma	2,86	3,5	3,2	29,6	56,94	6,84	1 289,3	94,9

^{1/} P1H1. Perfil 1, horizontes H1, solo Organossolo Tiomórfico fibrico salino. P2H1 e P2H2/. Perfil 2, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fibrico salino. P3Cg/. Perfil 3, horizontes Cg, Gleissolo Tiomórfico Órtico(Salino). P4H1 . Perfil 4,Horizonte H1, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico. P5A/. Perfil 5, horizontes Ap, solo Gleissolo Tiomórfico húmico sódico. P6Bgy/. Perfil 6, horizontes Bgy, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico (Sulfic Endoaquepts). ^{2/} Horizontes. ^{3/} Classe textural. faa- franco - argilo – arenoso; fs – franco - siltosa; ar – areia; a – argila; ma - muito argiloso; as - argila siltosa. faa- Franco - Argilo – Arenoso; fs – Franco - Siltosa; ar – Areia; a – Argila; ma - Muito Argiloso; as - Argila Siltosa.

Para a avaliação dos teores de Al, Fe e Mn extraíveis, foram colocados 5 cm³ de solos e 75 mL dos extratores em erlenmeyer de 125 mL. A suspensão foi agitada por 10 min e depois deixada em repouso por 16 h, e o sobrenadante foi transferido e filtrado para outro erlenmeyer de 125 mL, para posterior análise em ICP-OES.

2.3. Tratamentos

Os tratamentos consistiram da combinação fatorial entre os sete solos e sete doses de calcário, que foram distribuídos em delineamento experimental de blocos ao acaso, com três repetições.

Para escolher as doses de calcário, foram utilizados os resultados prévios das análises químicas de caracterização dos solos (Quadro 1), calculando-se as necessidades de calagem de acordo com vários critérios (Quadro 3). Em seguida, dependendo dos resultados obtidos nestas equações foram escolhidas sete doses de calcário ($t\ ha^{-1}$) para cada solo, incluindo uma testemunha (Quadro 4).

O corretivo utilizado consistiu da mistura de carbonato de cálcio ($CaO = 54\%$) e carbonato de magnésio ($MgO = 39,3\%$) comerciais, na relação molar de 4:1.

Quadro 3. Critérios utilizados para determinar a necessidade de calcário em base a determinações químicas dos solos estudados

Métodos	Critérios
M ₁	$NC = -1,43 + 0,9237 (MO (6-pH))$
M ₂	$NC = 1,87 (MO(6-pH))^{0,731118}$
M ₃	$NC = -0,022 + 2,7425 ((H+Al) (45-V)/100)$
M ₄	$NC = 2,906 ((H+Al) (45-V)/100)^{0,80006}$
M ₅ ^{1/}	$NC = 1,5 Al_{(KCl)}$
M ₆ ^{1/}	$NC = 0,08 + 1,22 Al_{(KCl)}$
M ₇	$NC = 1,6 (6,0-pH) MOS$
M ₈ ^{1/}	$NC = 2 Al_{(KCl)}$
M ₉	$NC = 0,6T - SB$
M ₁₀ ^{2/}	$NC = 2 Al_{(Cu)}$
M ₁₁ ^{3/}	$NC = 2 Al_{(La)}$
M ₁₂ ^{4/}	$NC = 2 SCHA_{(KCl)}$
M ₁₃ ^{5/}	$NC = 2 SCHA_{(CuCl_2)}$
M ₁₄ ^{6/}	$NC = 2 SCHA_{(LaCl_3)}$

M1, M2, M3 e M4. Modelos lineares de capacidade preditiva de NC para solos ácidos, propostos por Alvarez, V. (1996). M5 Cate (1965). M6 Catani e Alonso (1969). M7 Defilipo et al. (1972). M8 Kamprah (1967). M9 Sousa et al. (1989).

^{1/} Al extraído com KCl 1 mol L⁻¹. ^{2/} Al extraído com CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹; ^{3/} Al extraído com LaCl₃ 0,33 mol L⁻¹; ^{4/} Soma de cátions de hidrólise ácida (SCHA) Al, Fe e Mn extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; ^{5/} SCHA Al, Fe e Mn extraídos com CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹; ^{6/} SCHA Al, Fe e Mn extraídos com LaCl₃ 0,33 mol L⁻¹. Os métodos M12, M13 e M14 foram propostos pelos autores.

Na primeira etapa do experimento, as doses de calcário foram adicionadas a 2,5 dm³ de cada solo, que foram incubados em sacos plásticos por 45 d. Durante este período os solos foram mantidos com umidade próxima à capacidade de campo, por meio de adições periódicas de água destilada.

Após o período de incubação, foram coletadas amostras de 0,3 dm³ de cada unidade experimental, que foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malhas de 2,0 mm. Nestas amostras foram determinadas o pH em água (1:2,5); a acidez potencial (H+Al) extraída em acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0; os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; o S disponível pelo método proposto por Hoef et al. (1973) e o P remanescente de acordo com Alvarez V. & Fonseca, (1990). Além disso, foram determinados os teores de Al trocável e ativo com KCl 1 mol L⁻¹; Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 7; BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹; NH₄OAc 1 mol L⁻¹ a pH 4,8 e CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ a pH 2,8.

Quadro 4. Doses de calcário adicionadas às amostras de solos tiomórficos

	Doses						
	----- t ha ⁻¹ -----						
P1H1	0	18,00	36,0	72	144	252,0	360
P2H1	0	5,50	11,0	22	44	77,0	110
P2H2	0	13,75	27,5	55	110	192,5	275
P3Cg	0	1,00	2,0	4	8	14,0	20
P4H1	0	5,25	10,5	21	42	73,5	105
P5A	0	4,75	9,5	19	38	66,5	95
P6Bgy	0	3,00	6,0	12	24	42,0	60

Na segunda etapa do experimento, subamostras de 2,0 dm³ dos solos incubados foram peneirados em malhas de 4,0 mm, adubadas com P, colocadas em sacolas plásticas e posteriormente em vasos plásticos com capacidade de 3,0 dm³, nos quais foram cultivadas plantas de sorgo por 35 d. Entre 25 e 30 sementes de sorgo foram semeadas em cada unidade experimental, e transcorridos 7 d da semeadura foi realizado um desbaste para deixar as 12 plantas mais uniformes em cada vaso. As unidades experimentais foram irrigadas diariamente com água destilada de modo a manter a umidade próxima à capacidade campo.

O solo de cada vaso foi adubado com 350 mg dm⁻³ de N e 280 mg dm⁻³ de K, parcelados em três vezes. As doses de fósforo aplicadas uma única vez variaram de 200 a 900 mg dm⁻³ de acordo com sua capacidade tampão de P estimada pelo fósforo remanescente (Alvarez V. & Fonseca, 1990). Além disso, foram aplicadas em cobertura e fracionadas em seis parcelas iguais as doses de micronutrientes: 0,81 mg dm⁻³ de B, 3,66 mg dm⁻³ de Mn, 4,0 mg dm⁻³ de Zn, 1,33 mg dm⁻³ de Cu, e 0,15 mg dm⁻³ de Mo.

Aos 40 d depois da semeadura coletou-se a parte aérea das plantas, sendo o material vegetal acondicionado em sacos de papel e seco em estufa com circulação de ar, à temperatura de 70 °C, até peso constante. Posteriormente foi determinada a massa de matéria seca das plantas.

Após a pesagem, a matéria seca foliar, foi moída em moinho Wiley e peneirada em malha de 0,85 mm (20 mesh), para ser analisada. O material foi submetido à digestão nítrico - perclórica, e nos extratos procederam-se às determinações de Al, Ca, Mg, K, P, Fe e Mn por ICP-OES.

Os efeitos das doses de calcário foram avaliados por meio de análise de variância e modelos de regressão. Os modelos de regressão ajustados tiveram coeficientes testados usando-se o quadrado médio do erro das análises de variância

Com base nas equações de regressão que relacionaram o pH dos solos com as doses de calcário (curvas de neutralização), estimaram-se aquelas doses necessárias para atingir pH 5,5. Estas doses de calcário foram correlacionadas com as necessidades de calcário determinadas pelos métodos químicos, para escolher os critérios ou equações que apresentam melhor correlação com a necessidade de calagem determinada pH 5,5.

Com os dados obtidos no experimento com sorgo, estimou-se a produção máxima de matéria seca total a partir das equações de regressão que relacionam a produção de matéria seca da parte aérea com as doses de calcário. Com as equações de regressão, estimaram-se as produções correspondentes a 40 e 80 % da produção máxima de matéria seca, além disso, foram determinadas as quantidades de calcário para atingir essas produções. Com as necessidades de calcário estimadas para 40 e 80 %, foram estimados também os teores das variáveis químicas. Posteriormente as doses de calcário estimadas para obter 40 e 80 % da produção máxima foram correlacionadas com as doses determinadas pelos métodos de necessidade de

calagem para escolher aqueles com melhor capacidade preditiva em relação à produções estimadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em média para os sete solos, as menores doses de calcário foram recomendadas pelos critérios $NC = 2,906 ((H+Al) (45-V) / 100)^{0,80006}$ (M4), $NC = 0,08+1,22 Al_{KCl}$ (M6), $NC = 0,6T-SB$ (M9) e $NC = 1,5 Al_{KCl}$ (M5) cujos valores médios determinado foram 29,5; 30,5; 31,53 e 37,4 t ha⁻¹ (Quadro 5). Por outro lado os métodos $NC = 2 SCHA_{La}$ (M14), $NC = 2 SCHA_{Cu}$ (M13) que levam em consideração a soma dos cátions de hidrolises ácidas (Al, Fe, Mn) extraíveis $CuCl_2$ e $LaCl_3$, apresentaram as maiores necessidades de calcário, com 115 e 111,9 t ha⁻¹ em média dos solo, respectivamente.

O método $NC = 1,6 (6,0-pH) MOS$ (M7) também estimou alta NC, com 91,1 t ha⁻¹, no entanto isto se deve à alta dose estimada para o solo P2H2 que é o solo mais rico em matéria orgânica (Quadro 2), em razão de que este método está baseado no teor de MO e pH do solo para estimativa da quantidade de calcário (Quadro 3). Os métodos $NC = 2 Al_{La}$ (M11), $NC = 2 Al_{Cu}$ (M10), $NC = 2 SCHA_{KCL}$ (M12) e $NC = 1,87 (MO(6-pH))^{0,731118}$ (M2) estimam doses intermediarias de 62,5; 66,0; 70,1 e 79,6 t ha⁻¹ respectivamente.

As diferenças observadas nas doses recomendadas pelos métodos, é consequência dos princípios utilizados para os cálculos da necessidade de calcário (NC) e das características físico-químicas e químicas dos solos, observando-se que as maiores NC foram encontradas nos solos P1H1, P2H1, P2H2, os quais apresentam os maiores teores CO e argila e o menor pH.

Estes resultados sugerem que os critérios que trabalham com saturação por bases predizem baixa quantidade de calcário para estes solos, e não é uma boa variável para estimar a NC dos solos tiomórficos. Por outro lado, os teores trocáveis e complexados dos cátions de hidrolises acida Al, Fe e Mn parecem ser mais adequados para uma estimativa de fontes de acidez potencial dos solos. Neste sentido sugere-se que a avaliação dos cátions de hidrolises acida seja feita de maneira simples, pela titulação acido-base dos extratos de KCl, $CuCl_2$ e $LaCl_3$, e sua determinação ou dosagem por espectrofotometria.

Obviamente estes resultados e considerações são válidos para solos tiomórficos que já foram completamente oxidados. Do contrário há que considerar os sulfetos que ainda não foram oxidados entre as fontes de acidez potencial.

Quadro 5. Necessidade de calagem estimada por diferentes critérios de recomendação para sete solos tiomórficos de Brasil e Colômbia

Amostra de solo	Método													
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	M ₁₀	M ₁₁	M ₁₂	M ₁₃	M ₁₄
	----- t ha ⁻¹ -----													
P ₁ H1	31,9	50,3	138,6	67,0	72,7	59,2	57,8	96,9	80,4	111,4	109,0	204,4	318,6	359,5
P ₂ H1	48,6	75,4	41,8	25,7	36,5	29,8	86,7	48,7	21,6	54,7	62,5	53,5	73,7	107,5
P ₂ H2	156,6	238,1	114,5	57,6	50,3	41,0	273,7	67,1	58,5	84,1	80,9	73,2	102,1	109,5
P ₃ Cg	5,1	9,9	8,4	7,1	8,0	6,6	11,3	10,7	4,3	20,3	14,5	13,7	35,8	20,0
P ₄ H1	58,3	90,0	39,1	24,4	27,9	22,8	103,4	37,2	19,8	53,7	47,1	37,7	75,0	54,2
P ₅ A	26,7	42,3	40,2	24,9	42,0	34,3	48,7	56,0	29,1	71,1	82,0	70,6	97,8	94,7
P ₆ Bgy	31,0	51,2	0,0	0,0	24,2	19,8	56,2	32,3	6,8	67,1	41,8	37,3	80,0	60,4
Media	51,18	79,6	54,66	29,5	37,4	30,5	91,13	49,8	31,53	66,053	62,5	70,1	111,9	115

M1/ NC=-1,43+0,9237 (MO (6-pH)); M2/ NC=1,87 (MO (6-pH))^{0,731118}; M3/ NC=-0,022+2,7425 ((H+Al) (45-V)/100); M4/ NC=2,906 ((H+Al) (45-V)/100)^{0,80006}; M5/ NC=1,5 Al; M6/ NC=0,08 +1,22 Al; M7/ NC=1,6 (6,0-pH) MOS; M8/ NC=2 Al(KCl); M9/ NC= 0,6T – SB; M10/ NC=2 Al(Cu); M11/ NC=2 Al(La); M12/ NC=2 SCHA* (¹KCl); M13/ NC=2 SCHA (²CuCl₂); M14/ NC=2 SCHA (³LaCl₃). * SCHA. Soma de cátions de hidrólises ácida Al, Fe e Mn. 1/ Cátions extraídos com KCl mol L⁻¹. 2/ Cátions extraídos com CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹. 3/ Cátions extraídos com LaCl₃ 0,33 mol L⁻¹.

3.1. Produção de matéria seca

Com o incremento das doses de calcário, observam-se um incremento na massa de matéria seca da parte aérea de plantas de sorgo (Quadro 6). Este ganho em peso é devido à neutralização da acidez e dos efeitos tóxicos de elementos e da alta acidez que se originam com a oxidação dos sulfetos.

Ao considerar as mudanças químicas, como o aumento do pH entre 6,0 e 6,50 e a completa neutralização do Al presente nos solos, devido à aplicação de calcário (Quadro 8), ressalta-se que nos solos P6Bgy e P5A se apresentaram os maiores rendimentos de matéria seca com doses de 24 e 6 t ha⁻¹, sem necessidade de atingir as doses mais elevadas de calcário (Quadro 5). Estes resultados evidenciam que para o máximo incremento de matéria seca não se necessitam doses muito altas de calcário, é que dose de

calcário intermediária são adequadas e suficientes para neutralizar o Al^{3+} e elevar a disponibilidade de nutrientes principalmente Ca e Mg a um nível adequado ou satisfatório (Quadro 6).

Quadro 6. Produção de matéria seca da parte área de planta de sorgo em função das doses de calcário adicionadas em solos tiomórficos de Brasil e Colômbia, 40 e 80 % da produção máxima e doses recomendáveis (DR) para as amostras coletadas depois de 35 dias da semeadura

Amostra de solo													
P1H1		P2H1		P4H1		P2H2		P3Cg		P5A		P6Bgy	
DC	^{1/} MS	DC	MS	DC	MS	DC	MS	DC	MS	DC	MS	DC	MS
t ha ⁻¹	g/vaso	t ha ⁻¹	g/vaso	t ha ⁻¹	g/vaso	t ha ⁻¹	g/vaso	t ha ⁻¹	g/vaso	t ha ⁻¹	g/vaso	t ha ⁻¹	g/vaso
0	0	0	0	0,00	0,00	0,0	0,00	0	0,00	0,0	0,00	0	3,54
18	0	5,5	0,00	5,25	2,00	13,8	0,80	1	2,06	4,7	0,00	3	5,93
36	0	11	2,36	10,5	4,60	27,5	2,23	2	4,20	9,5	0,35	6	15,05
72	0	22	5,82	21,0	10,30	55,0	6,39	4	13,70	19	0,71	12	19,72
144	1,68	44	9,25	42,0	14,35	110,0	10,98	8	17,00	38	4,06	24	20,64
252	2,52	77	14,82	73,5	21,98	193,0	21,43	14	23,10	66,5	4,97	42	19,73
360	6,29	110	19,89	105,0	28,23	275,0	24,05	20	26,30	95	3,93	60	18,27
Amostra de solo	Equação			R ²	^{2/} 0,4 \hat{y} máx	^{3/} 0,8 \hat{y} máx	^{4/} DR 0,4	^{5/} DR 08					
	* -----			--- *	g/vaso		t ha ⁻¹						
P1H1	-			-	-	-	-	-					
P2H1	-			-	-	-	-	-					
P2A	$\hat{y} = 0,4752 + 0,2196^{**} NC - 0,0004 NC^2$			0,98	7,92	15,83	36,30	45,62					
P4H1	-			-	-	-	-	-					
P4A	$\hat{y} = 0,9371 + 0,3805^{**} NC - 0,0011^0 NC^2$			0,99	11,17	22,35	29,63	72,62					
P2H2	$\hat{y} = -1,6125 + 0,1508^{**} NC - 0,0002^{*} NC^2$			0,98	9,82	19,64	85,49	187,53					
P3Cg	$\hat{y} = 0,3343 + 2,7554^{**} NC - 0,0741^{*} NC^2$			0,96	10,31	20,63	4,07	10,12					
P5A	$\hat{y} = -7,3988 + 2,8483^0 NC^{0,5} - 0,1699 NC$			0,95	1,60	3,21	17,88	31,25					
P6Bgy	$\hat{y} = 1,6797 + 6,3977^{**} NC^{0,5} - 0,5453^{*} NC$			0,87	8,17	16,35	1,262	9,78					

^{1/} Matéria seca da parte área coletadas depois de 35 dias; ^{2/} e ^{3/} 40 e 80 % da produção máxima de matéria seca. ^{4/} e ^{5/} NC, necessidade de calcário para 40 e 80 % da máxima produção de matéria seca. ⁰, ^{*}, ^{**} Significativos a 10, 5 e 1 %. ---- sem dados

Doses maiores de 66 t ha⁻¹ calcário podem contribuir para que ocorram desbalanços nutricionais ou antagonismos iônicos e limitar a assimilação de nutrientes. Esta hipótese pode ser analisada e corroborada com os dados de produção de matéria seca obtidos no solo P1H1, (6,29 g/vaso) no qual foram aplicadas as mais altas doses de calcário (360 t ha⁻¹), sendo que o Al trocável foi completamente neutralizado e o pH ficou próximo de 6,5, mas os rendimentos de matéria seca foram os mais baixos (Quadro 5).

Warman et al. (1996) indicam que para incrementar a produtividade das culturas em solos ácidos, a aplicação de calcário é usualmente recomendada, mas as respostas das culturas podem não ser imediatamente obtidas e Carr et al. (1991) trabalhando com calagem, reportam efeitos negativos em culturas de pastagem no ocidente de Austrália. Palko & Wepppling (1994) indicaram que as aplicações de calcário em solos e sedimentos têm que ser estudada em mais detalhes, porque a acidez dos solos tiomórficos não é neutralizada devido à crescente produção de acidez pela oxidação dos sulfetos e a pouca resistência agronômica das culturas nestas condições.

Verificou-se que as equações de regressão quadráticas e raiz quadrada apresentaram os melhores ajustes e relacionam o processo biológico de ganho de peso de matéria seca com o aumento das doses de calcário. Além disso, estimou-se que para 40 % da produção máxima de matéria seca, as quantidades de calcário ficam entre 1,26 e 85,49 t ha⁻¹ e para 80 % entre 9,78 e 187 t ha⁻¹.

3.2. Alteração das características químicas dos solos após a calagem e a incubação

3.2.1. Teores de Ca e Mg trocável

Houve incrementos dos teores dos elementos em todos os solos dependendo das doses de calcário adicionadas, variando de 10 a 96,4 cmol_c dm⁻³ para Ca e de 7,23 a 35,7 cmol_c dm⁻³ para Mg nos solos que receberam as maiores doses de calcário (Quadro 7). Nestes solos, o P1H1 apresenta os atributos típicos dos solos tiomórficos e necessita maior quantidade de calcário para neutralizar a acidez, seguido pelo solo P2H2.

Nos solos P2H1 e P3Cg, com altos teores de areia e baixo poder tampão, os teores ficaram entre 5,3 e 31,1 cmol_c dm⁻³ para Ca entre 0,84 e 19,25 cmol_c dm⁻³ para Mg, explicado pelas menores doses de calcário aplicadas nestes solos. Campanharo et al. (2007), encontraram acréscimo significativo nos teores de Ca e Mg trocável em solos em função da aplicação de calcário dolomítico. Segundo Shamsuddin et al. (1991) a presença de grandes quantidades de Ca no solo reduz o efeito tóxico de altos teores de Al.

Quadro 7. Teores de Ca e Mg trocáveis e suas equações em função das doses de calcário adicionadas em solos tiomórficos de Brasil e Colômbia

Amostra de solo ^{1/}																				
P1H1			P2H1			P4H1			P2H2			P3Cg			P5A			P6Bgy		
DC	Ca	Mg	DC	Ca	Mg	DC	Ca	Mg	DC	Ca	Mg	DC	Ca	Mg	DC	Ca	Mg	DC	Ca	Mg
t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻¹		t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻¹		t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻¹		t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻¹		t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻¹		t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻¹		t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻¹	
0	10,2	7,23	0	5,3	1,99	0	5,0	1,33	0	5,7	3,21	0	5,3	0,84	0	7,7	2,5	0	26,6	2,5
18	30,9	19,1	5,5	10,8	4,03	5,25	8,9	2,65	13,8	11,4	4,82	1	6,9	0,99	4,75	20,0	5,65	3	32,1	5,65
36	36,7	22,5	11	14,7	6	10,5	13,9	5,1	27,5	28,2	11,4	2	7,5	1,31	9,5	24,6	8,41	6	33,6	8,41
72	53,9	27,9	22	21,8	9,59	21	19,3	7,71	55	40,8	15,3	4	7,9	2,08	19	32,8	12,3	12	39,0	12,3
144	86,2	32,3	44	31,0	12,5	42	23,7	9,01	110	44,7	18,2	8	10,2	2,71	38	37,8	15,9	24	41,5	15,9
252	92,5	33,9	77	31,7	14,4	73,5	25,7	10,7	193	62,4	24,4	14	11,4	3,44	66,5	45,9	23,7	42	50,8	23,7
360	96,4	35,7	110	34,1	19,3	105	31,1	15,4	275	64,2	30,9	20	13,3	4,71	95	52,0	28	60	56,8	28
Amostra de solo			Equações de Ca						R ²	Equações de Mg						R ²				
P1H1			$\hat{y} = 15,83 + 0,6073^{**} NC - 0,00109^{**} NC^2$						0,98	$\hat{y} = 7,34 + 3,08533^{**} NC^{0,5} - 0,0853^{**} NC$						0,99				
P2H1			$\hat{y} = 7,19 + 0,6758^{**} NC - 0,00403^{**} NC^2$						0,96	$\hat{y} = 1,61 + 1,35933^{**} NC^{0,5} + 0,0265^{**} NC$						0,98				
P4H1			$\hat{y} = 7,32 + 0,4875^{**} NC - 0,00261^{**} NC^2$						0,94	$\hat{y} = 1,17 + 1,03177^{**} NC^{0,5} + 0,0278^{**} NC$						0,96				
P2H2			$\hat{y} = 9,50 + 0,4857^{**} NC - 0,00106^{**} NC^2$						0,94	$\hat{y} = 2,54 + 1,31236^{**} NC^{0,5} + 0,0225^{**} NC$						0,97				
P3Cg			$\hat{y} = 5,96 + 0,5806^{**} NC - 0,01108^{**} NC^2$						0,97	$\hat{y} = 0,75 + 0,28236^{**} NC^{0,5} + 0,1306^{**} NC$						0,98				
P5A			$\hat{y} = 13,85 + 0,8651^{**} NC - 0,00506^{**} NC^2$						0,94	$\hat{y} = 2,18 + 1,71999^{**} NC^{0,5} + 0,0996^{**} NC$						0,99				
P6Bgy			$\hat{y} = 28,98 + 0,6862^{**} NC - 0,00380^{**} NC^2$						0,97	$\hat{y} = 5,58 + 1,09276^{**} NC^{0,5} + 0,0672^{**} NC$						0,97				

1/. Amostras de solos coletadas depois de 45 d da aplicação dos tratamentos.

** Significativos a 1 %.

Os dados foram ajustados pelos modelos de regressão quadrática para Ca e raiz quadrática para Mg, (Quadro 6). Com o uso destas regressões e estimando a necessidade de calcário para 40 e 80 % da produção máxima de matéria seca, foram obtidos os teores de Ca e Mg para obter estas produções. Nesse sentido para Ca foram estimados teores maiores de $8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e Mg maiores de $2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, teores que são suficientes para suprir as necessidades nutricionais das culturas que possam se estabelecer nessas condições.

3.2.2. Efeito do calcário sobre pH

Os maiores valores de pH, foram obtidos nos solos onde foram aplicadas as maiores doses de calcário (Quadro 8), mas a variabilidade entre solos tamponados e poucos tamponados é pequena. Andreotti, et al. (2001) indicam que os efeitos benéficos da calagem no desenvolvimento das culturas são devidos à elevação do pH do solo, reduções do teor de Al trocável, elevação dos teores de Ca e Mg disponíveis e aumento da disponibilidade de P para as plantas.

Nos solos P1H1 e P2H2 foram necessárias entre 275 e 360 t ha^{-1} de calcário para aumentar o pH de 2,3 a valores próximos de pH 6,5. Esta calagem excessiva ou muito elevada leva a situação onde os altos teores de Ca e Mg resultantes da dissolução do calcário ocasionam um incremento da atividade destes cátions, dificultando a absorção do K, principalmente no início do ciclo, quando o sistema radicular é muito pequeno. Entre os efeitos negativos da supra-calagem tem-se principalmente a precipitação de vários nutrientes do solo, como o fósforo, zinco, cobre, manganês e ferro, sendo recomendada suas aplicações na forma foliar.

O modelo de regressão quadrático é o que melhor se ajustou com o incremento do pH pela aplicação de calcário nos solos tiomórficos. De acordo com as equações de regressão (Quadro 8), estima-se doses de calcário entre 7,03 e 156 t ha^{-1} para obter pH 5,0 e entre 9,36 e 190 t ha^{-1} para atingir pH 5,5. Os solos que necessitam maior quantidade de calcário para atingir pH de 5 e 5,5 são P1H1 e P2H2 os quais apresentam teores elevados de Al, carbono de compostos orgânico e portanto, maior acidez potencial. Assim, solos com valores de pH similares podem ter diferentes fontes de acidez ligadas às fases

orgânicas e inorgânicas, sendo necessário a aplicação de diferentes doses de calcário para neutralizar a acidez; ou seja, o poder tampão de acidez é muito variável nos solos tiomórficos, por suas características químicas.

Quadro 8. Valores e equações de pH ajustadas em função das doses de calcário adicionadas em solos tiomórficos de Brasil e Colômbia

Amostra de solo ^{1/}													
----- P1H1 -----		----- P2H1 -----		----- P4H1 -----		----- P2H2 -----		----- P3Cg -----		----- P5A -----		----- P6Bgy -----	
DC	pH	DC	pH	DC	pH	DC	pH	DC	pH	DC	pH	DC	pH
t ha ⁻¹	1:2,5	t ha ⁻¹	1:2,5	t ha ⁻¹	1:2,5	t ha ⁻¹	1:2,5	t ha ⁻¹	1:2,5	t ha ⁻¹	1:2,5	t ha ⁻¹	1:2,5
0	2,31	0	2,56	0	2,87	0	2,39	0	2,86	0	2,65	0	3,41
18	2,44	5,5	2,95	5,25	3,18	13,8	2,90	1	3,08	4,75	2,71	3	3,53
36	2,82	11	3,27	10,5	3,59	27,5	3,80	2	3,38	9,5	2,86	6	3,74
72	3,26	22	4,30	21	4,85	55	5,10	4	3,96	19	3,12	12	4,21
144	5,05	44	5,88	42	5,71	110	6,04	8	5,53	38	3,92	24	4,96
252	6,15	77	6,20	73,5	6,20	193	6,33	14	5,97	66,5	5,03	42	5,76
360	6,52	110	6,43	105	6,41	275	6,51	20	6,20	95	5,96	60	5,96
Amostr de solo	Equações		R ²	NC		pH ^{4/}	pH ^{5/}						
				pH 5,0 ^{2/}	pH 5,5 ^{3/}								
				----- t ha ⁻¹ -----									
P1H1	$\hat{y} = 2,07116 + 0,023733^{**} NC - 0,00003^{**} NC^2$		0,98	153	190,2								
P2H1	$\hat{y} = 2,49232 + 0,092488^{**} NC - 0,00052^{**} NC^2$		0,98	33,5	42,8	5,16	5,62						
P4H1	$\hat{y} = 2,87137 + 0,087671^{**} NC - 0,00050^{**} NC^2$		0,97	29,4	39,0	5,46	6,47						
P2H2	$\hat{y} = 2,59206 + 0,041886^{**} NC - 0,00010^{**} NC^2$		0,96	68,8	87,8	6,17	6,81						
P3Cg	$\hat{y} = 2,72054 + 0,406251^{**} NC - 0,01168^{**} NC^2$		0,98	7,0	9,3	4,07	5,64						
P5A	$\hat{y} = 2,55934 + 0,034902^{**} NC + 0,00001^{*} NC^2$		0,99	56,9	66,5	3,18	3,66						
P6Bgy	$\hat{y} = 3,31535 + 0,084940^{**} NC - 0,00067^{**} NC^2$		0,99	24,6	35,8	3,42	4,08						

1/. Amostras de solos coletadas depois de 45 dias da aplicação dos tratamentos. ^{2/} e ^{3/} NC estimada para atingir pH de 5 e 5,5. ^{4/} e ^{5/} pH estimado com 40 e 80 % da NC para obter a máxima produção de matéria seca.

*, ** Significativos a 5 e 1 %.

Com o uso das regressões ajustadas para a produção de matéria seca em função da necessidade de calcário foram estimadas doses entre 1,26 e 85,4 t ha⁻¹ para obter 40 % da produção máxima. Com estas quantidades o pH dos solos atinge valores entre 3,18 a 6,17. Para 80 % da produção máxima as doses foram entre 9,78 e 187,5 t ha⁻¹, atingindo-se valores de pH entre 3,66 e 6,8.

3.2.3. Disponibilidade de enxofre

O teor de S disponível diminuiu como conseqüência do aumento das doses de calcário adicionadas, sendo esta tendência relacionada às características químicas dos solos. Os teores de S variaram entre 15,765 e

0,529 g dm⁻³ nos solos sem adição de calcário e entre 1,441 e 0,471 g dm⁻³ nos tratamentos com maiores doses de calcário (Quadro 9).

Quadro 9. Teores e equações de S disponível ajustadas em função das doses de calcário adicionadas em solos tiomórficos de Brasil e Colômbia

Amostra de solo ^{1/}													
P1H1		P2H1		P4H1		P2H2		P3Cg		P5A		P6Bgy	
DC	^{2/} S	DC	S	DC	S	DC	S	DC	S	DC	S	DC	S
t ha ⁻¹	g dm ⁻³	t ha ⁻¹	g dm ⁻³	t ha ⁻¹	g dm ⁻³	t ha ⁻¹	g dm ⁻³	t ha ⁻¹	g dm ⁻³	t ha ⁻¹	g dm ⁻³	t ha ⁻¹	g dm ⁻³
0	15,765	0	3,534	0	1,912	0	5,666	0	0,529	0	6,046	0	1,247
18	13,610	5,5	2,201	5,25	1,475	13,8	3,596	1	0,504	4,75	5,945	3	1,022
36	12,758	11	1,596	10,5	1,085	27,5	1,937	2	0,539	9,50	5,286	6	0,942
72	9,161	22	1,053	21,0	0,855	55	9,610	4	0,567	19,0	3,813	12	0,784
144	4,587	44	0,805	42,0	0,598	110	8,520	8	0,573	38,0	2,960	24	0,781
252	1,672	77	0,751	73,5	0,542	193	0,712	14	0,589	66,5	2,208	42	0,672
360	1,145	110	0,728	105	0,471	275	0,674	20	0,607	95,0	1,441	60	0,675

Solo	Equações	R ²	S disponível	
			NC 0,4 ŷ máx	NC 0,8 ŷ máx
g dm ⁻³				
P1H1	$\hat{y} = (0,112971 + 0,00024^{**} \text{ NC})^{-1/0,22465^{**}}$	0,98	-	-
P2H1	$\hat{y} = (0,004069 + 0,00021^{**} \text{ NC})^{-1/0,67643^{**}}$	0,91	0,730	0,581
P4H1	$\hat{y} = (0,021486 + 0,00029^{**} \text{ NC})^{-1/0,52187^{**}}$	0,92	0,826	0,425
P2H2	$\hat{y} = (0,135934 + 0,00115^{**} \text{ NC})^{-1/0,23091^{**}}$	0,94	0,533	0,091
P3Cg	$\hat{y} = (0,130647 - 0,00031^{**} \text{ NC})^{-1/0,32441^{**}}$	0,81	0,546	0,571
P5A	$\hat{y} = (0,423189 + 0,00076^{**} \text{ NC})^{-1/0,09862^{**}}$	0,97	4,443	3,518
P6Bgy	$\hat{y} = (0,109592 + 0,00036^{**} \text{ NC})^{-1/0,31849^{**}}$	0,79	1,021	0,937

^{1/} Amostras de solos coletadas depois de 45 dias da aplicação dos tratamentos. ^{2/} O S disponível foi extraído com Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ de P, em HOAc 2 mol L⁻¹ e expressado em g dm⁻³ devido à magnitude dos dados encontrados. S estimado com 40 e 80 % da NC para obter a máxima produção de matéria seca. ** Significativos a 1 %.

Esta diminuição pode estar diretamente relacionada com a precipitação de diferentes compostos de sulfatos, sendo o gesso (CaSO₄H₂O) o principal mineral que pode se formar em solos tiomórficos. Nestas condições com a aplicação de calcário incrementam-se os teores de Ca que ao formar um par iônico precipita o sulfatos como CaSO₄. Banata et al. (2006) indicaram que em solos com altos teores de S e diferentes teores de Ca, pode ocorrer a precipitação destes elementos na forma de CaSO₄.

Segundo Seth & Crawford (2000) a aplicação de calagem e outros agentes neutralizantes com Ca têm o potencial para precipitar gesso, e reduzir os teores de S. Kashir & Yanful (2000) indicaram que o tratamento mais comum para incrementar o pH e neutralizar a acidez do solo é o uso de calcário, com o qual se precipitam compostos amorfos de óxidos e hidróxidos de Fe, Al. Além da formação de cristais de gesso se pode apresentar.

Baseados nas equações ajustadas (Quadro 9) determinou-se que o modelo de regressão que melhor explica os processos químicos de decréscimo de S disponível com a aplicação de calcário nos solos tiomórficos é: $\hat{y} = (a+b*NC)^{-1/c}$.

Com as quantidades de calcário necessárias para atingir 40 e 80 % da produção máxima, e utilizando as equações ajustadas de S, se determinou que os teores de S apresentaram um decréscimo de entre 26 e 86%, e entre 76 e 98 % para atingir 40 e 80 % da produção máxima. No entanto no solo P3Cg apresentou um incremento nos teores de S disponível entre 8 e 13 %, explicado pela possível liberação de S dos compostos minerais e orgânicos. Neste solo foram aplicadas baixas doses de calcário, devido às características químicas e baixo poder tampão de acidez.

3.2.4. Teores de Al trocável e de acidez potencial

Ao observar os teores do Al trocável verifica-se que este cátion foi completamente neutralizado com a aplicação da quarta dose de calcário em todos os solos (Quadro 10). Por outro lado, ressalta-se que o solo P1H1 necessita maior quantidade de calcário para neutralizar este cátion limitante, devido aos altos teores de Al presente nos solos, além da alta capacidade tampão de alguns solos. Esta neutralização do Al pode se explicar pelo processo de solubilização da calcita, que incrementa o pH da solução do solo e conseqüentemente o Al, Fe, Mn precipitam. Bache (1984) explica que quando o pH do solo é incrementado pela aplicação de calcário, o Al é precipitado como $Al(OH)_3$ e o Ca ocupa os sítios de troca que se geram a partir das cargas dependentes do pH.

Ritsema & Groenenberg (1993) expõem que a neutralização da acidez ativa dos solos se podem controlar com a aplicação de calcários nos solos tiomórficos. A dissolução do calcário gera reações de troca de cátions e precipitam o Al e Fe a pH próximos a 7. Segundo Hammarstrom et al. (2003) quando se aplica calcário nos solos se formam precipitados de oxihidróxidos de Al e Fe, além disso, existe precipitação dos sulfatos em forma do mineral gesso.

O modelo de regressão que explica o decréscimo de Al é $\hat{y} = (a+b*NC)^{-1/c}$. Com o uso destas regressões ajustadas para a determinação da necessidade

de calagem, se encontrou que os teores de Al se podem reduzir entre 0,139 e 5,37 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ para 40 % e entre 0 e 1,691 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ para 80 % da produção máxima de matéria seca, exceto no solo P5A onde os teores de Al ficam em 7,65 e 13,48 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$.

As doses de calcário aplicadas nos diferentes solos permitiram reduzir em mais de 95 % a acidez potencial dos solos (H +Al), obtendo-se teores entre 1,7 e 3,0 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ nos tratamentos com maiores doses de calcário (Quadro 10). No entanto, os teores de H+Al permanecem mais elevados nos solos P2H2 e P6Bgy de maior capacidade tampão. A redução na acidez potencial está diretamente relacionada com os processos químicos de precipitação dos principais elementos de hidrólises ácida presentes nos solos tiomórficos. Segundo Neal et al. (1990) quando se incrementa a alcalinidade nos solos tiomórficos se apresenta mudança no pH pela precipitação do Al trocável que precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Conforme pode ser observado no quadro 10, o modelo de regressão que melhor se ajustou ao decréscimo de H+Al quando aplicadas as doses de calcário nos solos tiomórficos é $\hat{y} = (a+b*NC)^{-1/c}$. Mediante as equações ajustadas para a determinação da necessidade de calagem, se encontrou que os teores de H+Al se podem reduzir entre 33 e 84 % para 40% e entre 51 e 97 % para 80 % da produção máxima de matéria seca.

3.3. Necessidade de calagem para atingir pH 5 ou 5,5

Com as equações de regressões quadráticas do quadro 8, estima-se que as quantidades de calcário necessárias para elevar o pH dos solos a 5,0; variaram entre 7,04 t ha^{-1} no solo P3Cg da localidade Linhares e 153 t ha^{-1} de calcário no solo da localidade Suruaca em Espírito Santo – Brasil. Já para atingir pH de 5,5 necessitam-se entre 9,36 e 190,25 t ha^{-1} de calcário nos solos das mesmas localidades (Quadro 11). Esta diferença na quantidade de calcário pode se explicar pelas características de tamponamento nos solos P1H1 e P3Cg que apresentam alto teor de argila, de matéria orgânica, acidez potencial e alto teor de Al trocável.

Quadro 10. Teores de Al e H +Al equações ajustadas em função das doses de calcário adicionadas em solos tiomórficos de Brasil e Colômbia

Amostra de solo ^{1/}																					
P1H1			P2H1			P4H1			P2H2			P3Cg			P5A			P6Bgy			
DC	Al ^{2/}	H+Al	DC	Al	H+Al	DC	Al	H+Al	DC	Al	H+Al	DC	Al	H+Al	DC	Al	H+Al	DC	Al	H+Al	
t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻³	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	t ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³
0	41,3	97,0	0	10,6	36,3	0	8,9	31,2	0	22,1	70,3	0	0,7	8,7	0	27,5	58,0	0	6,2	29,5	
18	35,9	76,2	5,5	8,7	31,3	5,25	4,9	24,3	13,8	13,5	54,1	1	0,4	7,1	4,75	23,9	52,8	3	4,6	26,1	
36	30,1	63,5	11	4,6	26,2	10,5	1,6	24,2	27,5	1,9	37,6	2	0,2	6,7	9,5	21,4	48,4	6	2,8	23,3	
72	17,6	41,4	22	0,5	16,4	21	0,4	14,1	55	0,6	16,8	4	0,2	5,8	19	13,4	42,7	12	0,8	19,5	
144	0,5	11,1	44	0,4	6,5	42	0,2	6,2	110	0,3	7,1	8	0,1	2,0	38	4,2	24,0	24	0,6	12,2	
252	0,0	3,2	77	0,0	4,6	73,5	0,0	4,7	193	0,0	4,9	14	0,0	1,8	66,5	0,0	10,3	42	0,0	5,9	
360	0,0	1,7	110	0,0	3,0	105	0,0	3,6	275	0,0	3,4	20	0,0	1,7	95	0,0	4,2	60	0,0	4,8	

Amostra de solo	Equações de Al	R ²	NC (Al ^{3/})		Equações de H + Al	R ²	NC (^{4/} H+Al)		
			0,4 ŷ máx	0,8 ŷ máx			0,4 ŷ máx	0,8 ŷ máx	
			----- cmol _c dm ⁻¹ -----					----- cmol _c dm ⁻¹ -----	
P1H1	ŷ=(0,8339 +0,000570** NC)	0,97	-	-	ŷ= (0,7104+ 0,000715** NC)	0,95	-	-	
P2H1	ŷ=(0,9612+ 0,001289** NC)	0,96	0,62	0,29	ŷ= (0,5017 + 0,003683** NC)	0,99	10,8	8,2	
P4H1	ŷ=(0,9655+ 0,002129** NC)	0,98	0,16	0,08	ŷ= (0,3018 + 0,004242** NC)	0,97	11,5	4,1	
P2H2	ŷ=(0,9332 +0,001168** NC)	0,96	0,22	0,01	ŷ= (0,4485 + 0,002168** NC)	0,99	11,3	2,3	
P3Cg	ŷ=(1,4045 +1,079757** NC)	0,98	0,13	0,06	ŷ= (0,3956 + 0,026995** NC)	0,95	4,9	2,5	
P5A	ŷ=(0,9188 +0,001021** NC)	0,98	13,4	7,65	ŷ= (0,8331 + 0,000905** NC)	0,98	39,1	28,4	
P6Bgy	ŷ=(0,9686 +0,002379** NC)	0,98	5,37	1,69	ŷ= (0,5887 + 0,003600** NC)	0,99	28,1	20,3	

^{1/} Amostras de solos coletadas depois de 45 dias da aplicação dos tratamentos. ^{2/} Al determinado por espectrofotometria de emissão em IPC-OAS. ^{3/} e ^{4/} Teores de Al e H+Al estimados com 40 e 80 % da NC para obter a máxima produção de matéria seca. ^{ns}, *, **. Não significativo e significativo a 5 e 1 %.

Quadro 11. Quantidade de calcário necessária para atingir pH 5,0 ou 5,5 para solos tiomórficos

pH	Amostra de solo						
	- P1H1--	- P2H1 -	- P4H1 -	- P2H2 -	- P3Cg -	- P5A -	- P6Bgy -
	----- t ha ⁻¹ -----						
5	153,00	33,5	29,40	68,8	7,04	56,9	24,60
5,5	190,25	42,8	39,02	87,9	9,36	66,5	35,87

3.4. Correlações entre diferentes métodos químicos de avaliação da necessidade de calcário pela curva de incubação

A comparação permite determinar quais quantidades de calcário estimadas pelos diferentes métodos se correlacionam melhor com as quantidades estimadas por equações para atingir pH de 5,5 com base nas equações do quadro 7.

A necessidade de calcário estimada pelos métodos (M₄): $NC = 2,906 ((H+Al) (45-V)/100)^{0,80006}$; (M₅): $NC = 1,5 Al_{KCl}$; (M₆): $NC = 0,08+1,22Al_{KCl}$; (M₈): $NC = 2 Al_{KCl}$ e (M₉): $NC = 0,6T-SB$ se correlacionaram com a necessidade de calcário estimada a pH de 5,5 com coeficientes de correlação maiores que 0,87 ($r > 0,87^{**}$), mas com tendência de subestimar as doses de calcário entre 19 e 57 % do estimado para atingir pH de 5,5. Por outro lado, os métodos baseados nos cátions de hidrólise ácida (M₁₃): $NC = 2 SCHA_{Cu}$ e (M₁₄): $NC = 2 SCHA_{La}$ com $r = 0,97^{**}$, superestimam a necessidade de calcário entre 65 e 70 % com relação à quantidade de calcário para alcançar pH de 5,5 (Figura 1).

Atribui-se em parte, a subestimação das quantidades de calcário, aos baixos teores de Al extraído pelo KCl 1 mol L⁻¹ em condições de solos tiomórficos com altos teores de matéria orgânica, além do baixo índice de saturação por bases presente nestas condições. Takahashi & Dahlgren (1998) indicam que a extração com KCl 1 mol L⁻¹ nem sempre reflete o teor de Al trocável em solos em que predominam os complexos Al - húmicos.

A superestimativa da necessidade de calcário dos métodos esta diretamente relacionada com os extratores CuCl₂ e LaCl₃ utilizadas para a extração de Al, Fe e Mn, devido à alta afinidade do Cu e La pelo sítios de troca,

ou pelo deslocamento dos íons de Al, Fe e Mn que se encontram em compostos orgânicos. Além disso, pode apresentar-se também deslocamento de compostos amorfos de baixo grau de cristalinidade presentes nestes solos, indicando que é possível que exista uma super estimação dos cátions de hidrolises ácidas.

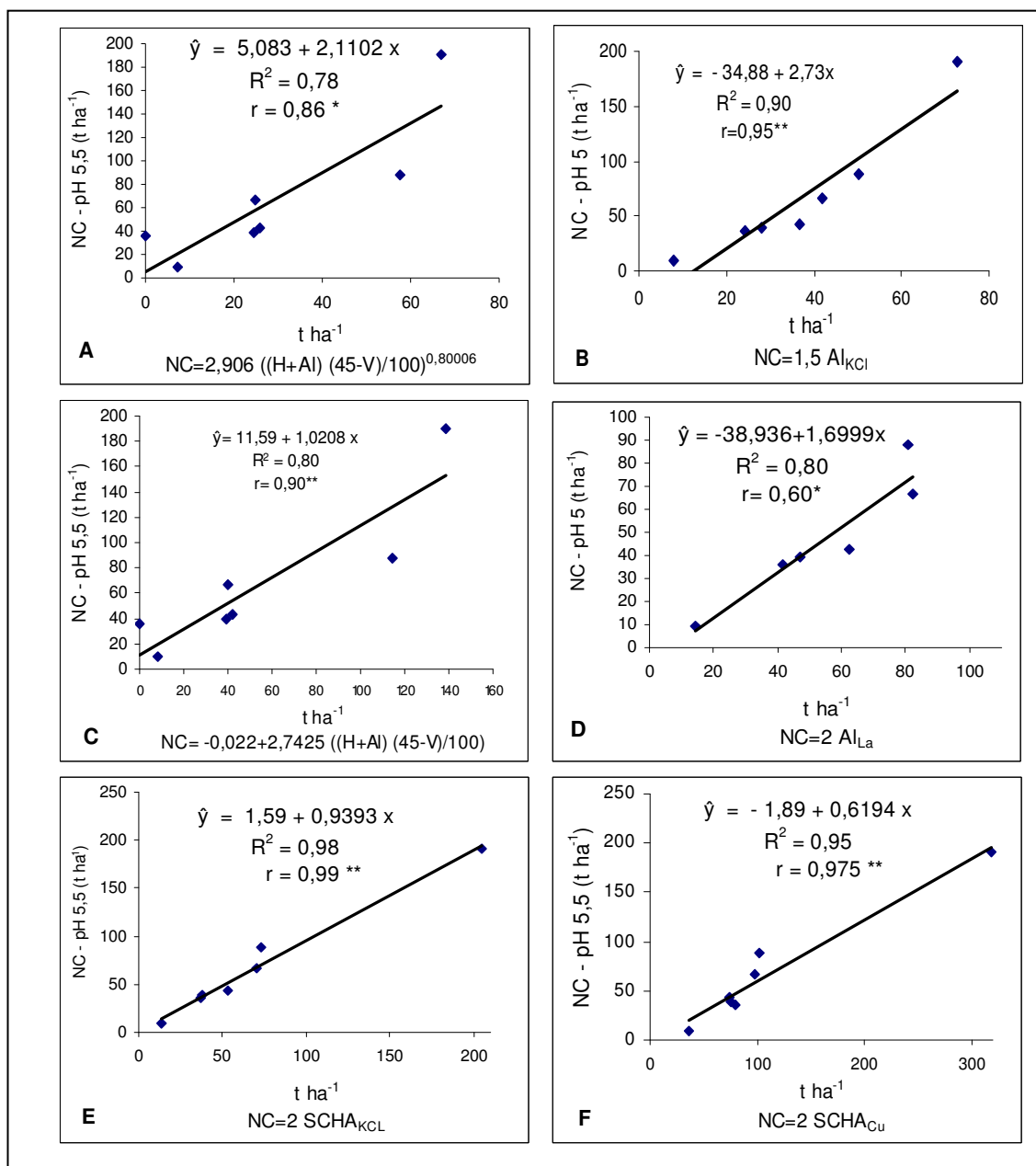


Figura 1. Relações entre as necessidades de calcário estimadas por diferentes métodos e necessidade de calcário estimadas por equações para atingir pH 5,5.

Urrutia et al. (1995) e Bertsch & Blomm (1996) afirmaram que o Al extraído com CuCl₂ é maior devido á grande afinidade do Cu pelos sítios de

troca da matéria orgânica, e pode ser parcialmente extrator inorgânico de hidróxi-polímeros de Al. Estes autores corroboraram que para uma baixa carga de ocupação dos sítios de troca por Al em turfa humificada, tanto CuCl_2 e LaCl_3 extraíram quantidades similares de Al da matéria orgânica, sendo esta extração próxima de 100 % da fração totalmente complexada.

Os métodos para determinar necessidade de calcário que melhor correlacionaram com a necessidade de calcário determinada a pH 5,5 foram: (M_3): $\text{NC} = -0,022 + 2,7425 (H+Al) (45-V)/100$; (M_{11}): $\text{NC} = 2 \text{Al}_{\text{La}}$ e (M_{12}): $\text{NC} = 2 \text{SCHA}_{\text{KCl}}$ com coeficientes maiores de 0,89 ($r > 0,89^{**}$). A quantidade média de calcário estimada para atingir pH de 5,5 foi $67,39 \text{ t ha}^{-1}$ e para os métodos M_3 , M_{11} e M_{12} foram 54,65; 62,54 e $70,05 \text{ t ha}^{-1}$ respectivamente. Apresentando-se subestimação de 19 e 8 % e supra estimacão de 3 %, com relação à quantidade de calcário estimada para atingir pH 5,5 (Figura 1).

3.5. Correlações entre diferentes métodos químicos de avaliação da necessidade de calcário, e a necessidade de calcário para atingir 80 % da produção máxima de matéria seca

A quantidade média de calcário estimada para obter 80 % da produção máxima de matéria seca e sua correlação com a quantidade de calcário estimada pelos métodos químicos apresentou uma ampla variação.

Os métodos M_4 : $\text{NC} = 2,906 ((H+Al) (45-V)/100)^{0,80006}$ e M_9 : $\text{NC} = 0,6T - \text{SB}$ com $r > 0,93^{**}$, estimaram em média dos solos 23,28 e $23,38 \text{ t ha}^{-1}$ de calcário, no entanto, a quantidade média de calcário estimada para obter 80 % da produção máxima de matéria seca de sorgo nos solos foi $59,49 \text{ t ha}^{-1}$. Estes resultados verificam que se apresentou uma subestimam da quantidade de calcário em mais de 50 % (Figura 2).

Por outro lado, os métodos (M_2): $\text{NC} = 1,87 (\text{MO} (6\text{-pH}))^{0,731118}$ e (M_7): $\text{NC} = 1,6 (6,0\text{-pH}) \text{MOS}$ com $r = > 0,92^{**}$, e quantidade de calcário estimadas de 84,5 e $96,68 \text{ t ha}^{-1}$ superestimam a necessidade de calcário entre 42 a 62 % com relação à quantidade de calcário estimada para obter 80 % da produção máxima de matéria seca (Figura 2).

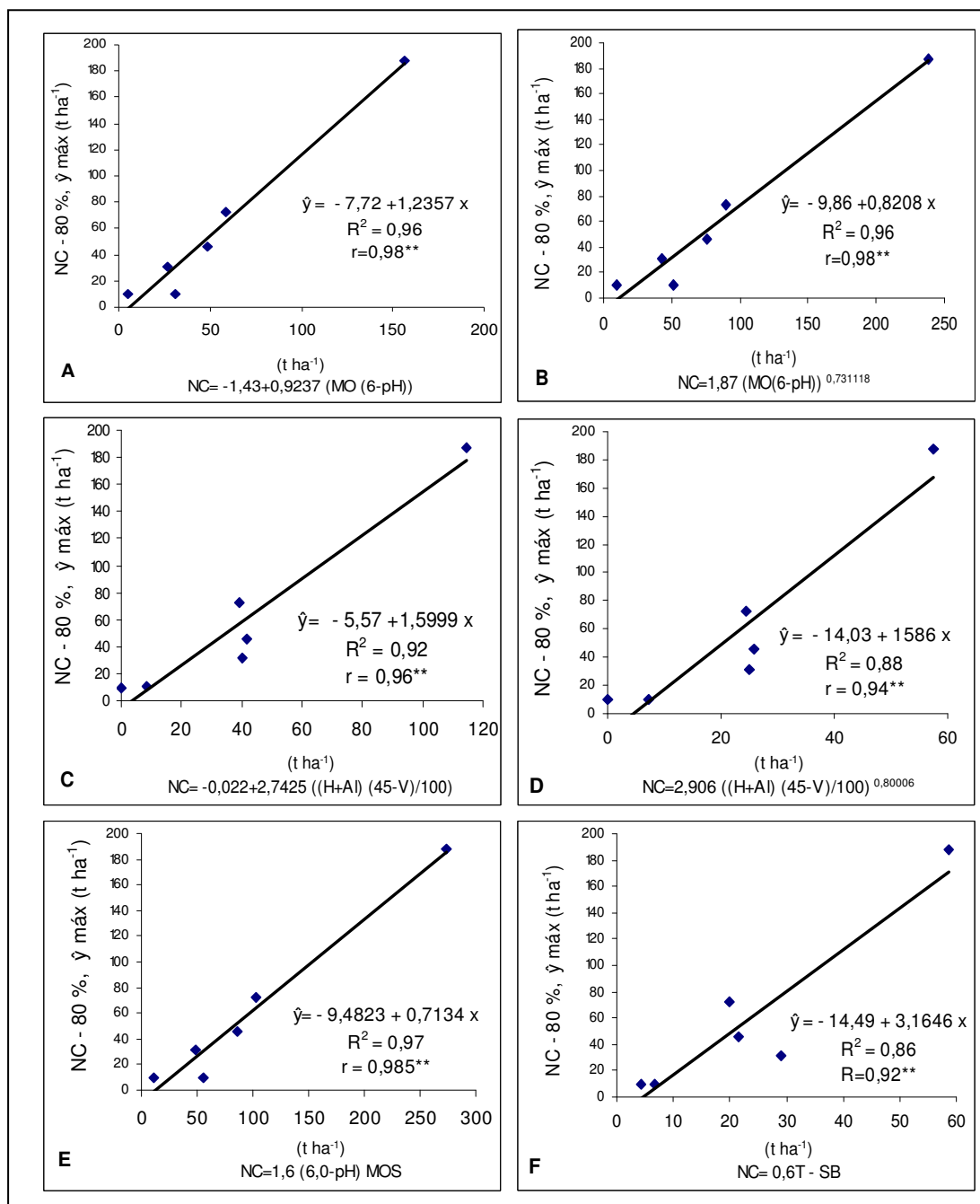


Figura 2. Relações entre as necessidades de calcário estimadas pelos métodos químicos e as recomendadas para atingir 80 % da produção de matéria seca.

Os métodos para determinar necessidade de calcário que melhor correlacionaram com a quantidade de calcário estimada para obter 80 % da produção máxima de matéria seca de sorgo foram: (M₁): NC = -1,43+0,9237 (MO (6-pH)) e (M₃): NC = -0,022+2,7425 ((H+A) (45-V)/100) com coeficientes $r > 0,89^{**}$. A quantidade média de calcário estimada por estes métodos foram de 54,39 e 40,67 t ha⁻¹ e para obter 80 % da produção foi 59,49 t ha⁻¹

respectivamente. Apresentando uma subestimação de 9 e 32 % da quantidade de calcário.

Então se ressalta com estes resultados, que os métodos que melhor correlações apresentaram para prever quantidade de calcário nestas condições de solos tiomórficos foram $NC = -1,43+0,9237(MO(6-pH))$ e $NC = -0,022+2,7425 ((H+Al) (45-V)/100)$.

4. CONCLUSÕES

As doses de calcário utilizado em todos os solos tiomórficos permitiram atingir o pH próximo de 5,5 neutralizando o Al trocável.

Os teores de S disponível e H+Al se reduzem em mais de 80 % com a NC estimada para 80 % da produção de matéria seca.

Os métodos químicos que determinam quantidade de calcário que melhor se relacionam com a quantidade de calcário estimada para atingir pH de 5,5 são $NC = -0,022+2,7425 (H+Al) (45-V)/100$, $NC = 2 Al_{La}$ e $NC = 2 SCHA_{KCl}$.

A quantidade de calcário estimada para atingir 80 % da produção máxima de matéria seca que apresentam a melhor relação com os métodos químicos foram o $NC = -1,43+0,9237(MO(6-pH))$ e $NC = -0,022+2,7425 ((H+Al) (45-V)/100)$, para os quais se necessitam avaliar os teores de matéria orgânica, pH, H+Al saturação de bases.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcarde, A. & Rodella, A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G. et al. (Ed.) Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa: Sociedade brasileira de ciência do solo. p.291-334 p. 2003.
- Alvarez, V. V.H. Correlação e calibração de métodos de análise de solos. In: Alvarez, V., V.H.: Fontes, L.E.F & Fontes, MP.F., eds. O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do sol, 1996.p. 615 646.
- Alvarez V., V.H. & Fonseca, D.M. Definição de doses de fósforo para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfato e para ensaios de casa de vegetação. R. Bras. Ci. Solo, 14: 49–55 p. 1990.

- Andreotti, M.; Souza, E. C. A. de; Crusciol, C. A. C. Componentes morfológicos e produção de matéria seca de milho em função da aplicação de calcário e zinco. *Scientia agrícola*, v. 58, n.2, p. 321-327, abr/jun. 2001.
- Åström, M. Effect of widespread severely acidic soils on spatial features and abundance of trace elements in streams. *Journal of Geochemical Exploration*, 73, 181–19p. 2001.
- Bache, B. W. The role of calcium in buffering soils. *Plant, Cell and Environment*. 7: 391-395p. 1984.
- Banata, K.M.; Howarib, F.M.; Abdullahc, M.B. Mineralogy and hydrochemical characteristics of the late marshes and swamps of Hor Al Hammar, Southern Iraq. *Journal of Arid Environments* 65: 400–419p. 2006.
- Bertsch, P.M. & Bloom, P.R. Aluminum. In: SPARKS, D.L. et al. (Ed.) *Methods of soil analysis*. SSSA, Madison. 517-550p. 1996. (Book Series: 5).
- Buurman, P.; Van, L.B, and Velthor, .J *Manual for Soil and Water Analyses*. Backhuys Publishers, Leiden. The Netherlands 314 p, 1996.
- Campanharo, M.; Andrade, M.; Araújo DO Nascimento, C.; Freire, F.; Tenório, J. Avaliação de métodos de necessidade de calagem no Brasil. *Revista caatinga*, v.20, n.1, 97-105p. 2007.
- Cate, R. Sugestões para adubação com base na análise de solo. Raleigh, North Caroline State University, International Soil Test Project, 1965. 16p.
- Catani, R.A. & Alonso, O. Avaliação da exigência de calcário do solo. *An. ESALQ*, 26:141-156, 1969.
- Carr, S.J., Ritchie, G.S.P., Porter, W.M. A soil test for aluminum toxicity in acidic subsoils of yellow earths in western Australia. *Aust. J. Agric. Res.* 42, 875–892p. 1991.
- Cook, F.; Dobos, S.; Carlin G.; & Millar G. Oxidation rate of pyrite in acid sulfate soils: in situ measurements and modeling. *En: Australian Journal of Soil Research*. Volume 42 (6):499–507p. 2004.
- Defelipo, B.V. & Ribeiro, A. C. *Análise química do solo*. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 26p. 1991.
- Defelipo, B.V.; Braga, J.M. & Spies, C. Comparação ente métodos de determinação da necessidade de calcário de solos de Minas Gerais> *Experientiae*, 13:111-136, 1982.
- Delhaize, E., Gruber, B.D., Ryan, P.R. The roles of organic anion permeases in aluminum resistance and mineral nutrition. *FEBS Lett.* 581, 2255–2262 p. 2007.
- Dent, D. Acid sulphate soils: a baseline for research and development. *Int. Inst. For Land Reclamation and Improvement*, 1986. 203p. (Public, 39)

- DNRMI (Department of Natural Resources, Mines, Indoorroopilly) Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines, Quesland. (2004). 132p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPEQUARIA–EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de classificação de solos. 2 ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos. (2006), 306 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPEQUARIA–EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Organizador: Fábio Cesar da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de tecnologia. (1999), 370p.
- Ernani, P.; Nascimento, J.; Oliveira, L. Increase of grain and green matter of corn by liming. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 22, n.2, p. 275-280p. 1998.
- FAO. PROSOIL. ALG. Soil problem in the World. Technical Inform. Disponible em Internet < <http://www.fao.org>. (2000).
- Fanning, D. Acid sulfate soils of the U.S Mid Atlantic /Chesapeake Bay region. 18th World Congress of Soil Science [em linea]. (2009): [citado setembro 2009]. Disponível em internet: http://www.sawgal.umd.edu/mapss/WCSS_Guidebook.pdf .
- Gómez, M. I. Génesis De Suelos Sulfatados Ácidos Y Su Relación Con El Manejo Agrícola. Distrito De Riego Del Alto Chicamocha -Departamento De Boyacá. Tesis de Maestría. Universidad Nacional De Colômbia. Facultad de Agronomía, 2006. 214 p
- Golez, N.V. Formation of acid sulfate soil and its implications for brackishwater ponds. *Aquacultural Engineering*. 14:297–316 p. 1995.
- Hammarstrom, J.M., Sibrell, P.L., & Belkin, H.E. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 18: 1705–1721p. 2003.
- Haenel, F.; Vidal, P.; Macías, F.; Gherardi, B. & Otero, X. Solos sob vegetação de restinga na ilha do Cardoso (sp). I - caracterização e classificação. *R. Bras. Ci. Solo*. 31: 1563-1580p. 2007.
- Hargrove, W.L.; Thomas, G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 48:1458- 1460 p. 1984.
- Hicks, W.; Bowman, G. & Fitzpatrick, R. The geochemistry of Australian tropical acid sulfate soil and their environment hazard. Symposium No 6. Paper No 238. 17th World Congress Soil Science Thailand. 2002.
- Hoelt, R.G.; Walsh, L.M. & Keeney, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. *Soil Sci.Soc. Am. Proc* 37:401-411p. 1973.
- Juo, A.S. & Kamprath, E.J. Copper chloride as an extractant for estimating the

- Kamprath, E.J. Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34, 252–254p. 1970.
- Kamprath, E.J. Soil acidity and response to liming. Raleigh, North Carolina State University. Agricultural Experiment State, 1967. 21p. (Technical Bulletin, 4).
- Kashir, M. & Yanful, E.K. Compatibility of slurry wall backfill soils with acid mine drainage. *Advances in Environmental Research*, 4: 252-268p. 2000.
- Kochian, L. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plant. *Annu rev plant physiol plant mol biol*; 46: 237-260p. 1995.
- Lani, J.L. Deltas dos rios Doce e Itapemirim; solos, com ênfase nos Tiomórficos, água e impacto ambiental do uso. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 169p. (Tese de Doutorado).
- MacDonald, B; White, I.; Keene, A.; Melville.; M. y Reynolds, J. Acidity, metals and acid sulfate soils. 3rd Conference SuperSoil Australian - New Zealand Soils. Published on CDROM. Website www.regional.org.au/au/asssi/.(2004).
- Mello, J.W.V.; Dias, L.E; Correa M.L.T. Drenagem acida: avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. *Tópicos Ci. Solo.* 3:401–430p. 2003.
- Neal, C.; Robson, A.J.; Smith, C.J. Acid neutralization capacity variations for Hafren forest streams: inferences for hydrological processes. *J Hydrol.*121:85-101p. 1990.
- Noble, A.; Cannon, M.; Muller, D. Evidence of accelerated soil acidification under stylosanthes-dominated pastures. *Aust. J. Soil Res.* 35, 1309–1322p. 1997.
- 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.97-111p. 2004.
- Palko, J. & Weppling, K. Lime requirement experiments in acid sulphate soils. *Acta Agriculturae Scandinavica*, Section B, 149–156p. 1994.
- Prada, R. M.; Gamero, P.; Torrado, V. & Ferreira, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio iriri no canal de bertioga (Santos, Sp). *R. Bras. Ci. Solo*, 28:233-243p. 2004.
- Ritsema, C.J. & Groenenberg, J.E. Pyrite oxidation, carbonate weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulfate soil. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 968-976p. 1993.
- Seth, R. & Crawford, E. The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 15:27–34p. 2000.

- Shamshuddin, J.; Fauziah, I. Che. & Sharifuddin, H.A.H.. Effects of limestone and gypsum application to a Malaysian Ultisol on soil solution and yields of maize and groundnut. *Plant and Soil* 137:45-52p.1991.
- Slattery, W.J.; Morrison, G.R. & Coventry, D.R. Liming effects on soil exchangeable and soil solution cations of four soil types in north-eastern Victoria. *Aust. J. Soil Res.* 33, 277–295 p. 1995.
- Sousa, D.M.G.; Miranda ,L.N.; Lobato, E. & Castro, L.H.R. Métodos para determinar as necessidades de calagem em solos dos Cerrados. *R.Bras.Ci.Solo*, 13:193-198, 1989.
- SSS. Soil Survey Division Staff. Keys to soil taxonomy. 9th edition. United States Department of Agricultura (USDA). Natural Resources Conservation Services, 2006. p.332.
- Takahashi T, & Dahlgren R, A. Possible control of aluminum solubility by 1 M KCl treatment in some Soil dominated by aluminum – humus complexes. *Soil Sci. Plant nutr.*, 44(1)43– 1p. 1998.
- Urrutia, M.; Macías, F.; García – Rodeja, E. Evaluación del CuCl_2 y del LaCl_3 como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana (Biologia)* 5, 173 -182p. 1995.
- Ward, N.; Sullivan, L.; Bush, R. Sulfide oxidation and acidification of acid sulfate soil materials treated with CaCO_3 and seawater-neutralised refinery residue. *Australian journal of soil research*; 40:1057–1067p. 2002.
- Warman, P.R.; Harnish, B.; Muizellar, T. A lime requirement test for maritime Canada, and response time and effect of liming source on soil pH. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27, 1427–1436p. (1996).

CONCLUSÃO GERAL

1. A maioria dos solos tiomórficos estudados apresentou altos teores de areia, baixo teor de argila dispersa em água e baixa densidade. Quimicamente, apresentaram teores elevados de Al trocável, acidez potencial e de carbono de compostos orgânico que contribuem com a acidificação destes ecossistemas.

A mineralogia das frações argila e areia mostraram a presença marcante de argila caulinita, quartzo e mica nos solos tiomórficos de Brasil. Nos solos da Colômbia se apresentam vermiculita e illita, e na areia encontro-se quartzo e mica.

2. Com o uso do teste de identidade foram encontradas diferenças significativas entre as substâncias tensoativas goma arábica com tween e álcool polivinílico com tween 80, mas os resultados estimados pelo teste de t indicam que as substâncias tensoativas apresentam efeitos semelhantes.

Quando comparadas às substâncias tensoativas, se encontrou que goma arábica apresentou resultados semelhantes aos obtidos com a substância tensoativa de álcool polivinílico.

Pode-se concluir que a substância tensoativa goma arábica apresentou o melhor desempenho em termos operacionais, mas também é possível o uso de álcool polivinílico para a dosagem na quantificação de $S-SO_4^{2-}$.

3. Das soluções extratoras testadas o $Na_4P_2O_7$ foi o que extraiu os maiores teores de Al nos solos tiomórficos pesquisados.

Os extratores CuCl_2 e LaCl_3 tem maior poder de extração de Al que KCl em condições de pH muito ácido e altos teores de S e CO e è recomendado para a extração de Al presente nas formas ativas.

Em condições de solos tiomórficos o KCl é mais eficaz na extração de Al que o $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ e pode ser indicado para a extração de Al trocável.

Para determinação dos teores de Al trocável em solos tiomórficos se podem usar soluções de KCl 1 mol L^{-1} e BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4. Os métodos químicos que determinam quantidade de calcário que melhor correlacionam com a quantidade de calcário estimada para atingir pH de 5,5 são: $\text{NC} = -0,022+2,7425 \text{ (H+Al) (45-V)/100}$, $\text{NC} = 2 \text{ Al}_{\text{La}}$ e $\text{NC} = 2 \text{ SCHA}_{\text{KCl}}$.

A quantidade de calcário estimada para atingir 80 % da produção máxima de matéria seca que apresentam a melhor correlação com os métodos químicos foram o $\text{NC} = -1,43+0,9237(\text{MO}(6-\text{pH}))$ e $\text{NC} = -0,022+2,7425 \text{ ((H+Al) (45-V)/100)}$, para os quais se necessitam avaliar os teores de matéria orgânica, pH, H+Al saturação de bases.