

WELLDY GONÇALVES TEIXEIRA

**NOVOS MÉTODOS DE RECOMENDAÇÃO DA NECESSIDADE DE CALAGEM  
E ESPECIAÇÃO DE CÁLCIO POR ESPECTROSCOPIA XANES EM SOLOS  
DE MINAS GERAIS**

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  
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

T266n  
2017  
Teixeira, Welldy Gonçalves, 1987-  
Novos métodos de recomendação da necessidade de  
calagem e especiação de cálcio por espectroscopia Xanes em  
solos de Minas Gerais / Welldy Gonçalves Teixeira. – Viçosa,  
MG, 2017.

xiii, 126f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

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

1. Solos ácidos. 2. Calagem dos solos. 3. Calcário.  
4. Calcita. 5. Humus. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e  
Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22 ed. 631.821

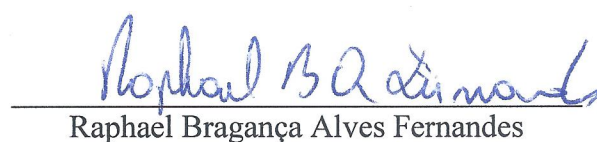
WELLDY GONÇALVES TEIXEIRA

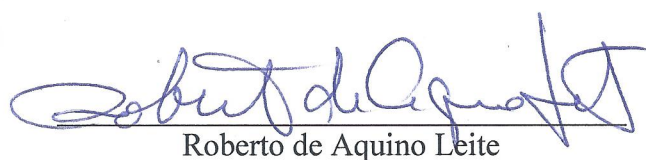
**NOVOS MÉTODOS DE RECOMENDAÇÃO DA NECESSIDADE DE CALAGEM  
E ESPECIAÇÃO DE CÁLCIO POR ESPECTROSCOPIA XANES EM SOLOS  
DE MINAS GERAIS**

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*.

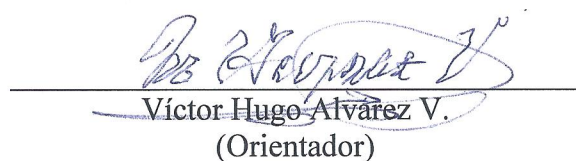
APROVADA: 30 de junho de 2017.

  
Júlio César Lima Neves  
(Coorientador)

  
Raphael Bragança Alves Fernandes

  
Roberto de Aquino Leite

  
Rogério Faria Vieira

  
Víctor Hugo Álvarez V.  
(Orientador)

A **Deus**, por me permitir realizar mais  
um sonho.

OFEREÇO.

Aos meus amados pais, **Brandina** (*in memorian*) e **Sady**  
(*in memorian*) e à minha avó **Juventina** (*in memorian*)...

...exemplos de luta, caráter, dignidade... eles me  
ensinaram as  
lições de vida mais importantes e estarão para sempre em meu  
coração.

DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade de realização do curso, e à CAPES e ao CNPq, pela concessão das bolsas de estudo.

Ao professor Víctor Hugo Alvarez V., pela valorosa orientação, pela confiança, pela amizade e por todos os ensinamentos transmitidos que me permitiram realizar este trabalho com confiança e seriedade.

Ao professor Dean Hesterberg, pela oportunidade de realizar o meu estágio na North Carolina State University, pela orientação para a realização dos experimentos e pelo intenso treinamento no processamento e interpretação dos dados de absorção de raios-X.

Aos professores Júlio César Lima Neves e Leonardus Vergütz, membros do meu comitê de orientação, pelas sugestões durante a condução deste trabalho.

Aos professores Gilberto Fernandes Corrêa (UFU) e Walter Abrahão (UFV), pela orientação na escolha e classificação dos solos.

Aos demais professores do Departamento de Solos (DPS) da UFV, por contribuírem com a minha formação acadêmica, em especial, aos professores Reinaldo Bertola Cantarutti, Raphael Bragança Alves Fernandes e João Carlos Ker.

Aos funcionários do DPS, especialmente, ao Carlos Fonseca, Jorge Orlando, Paulo, João Milagres, Cláudio, Luciana, Nayan e Carol, pelo constante apoio técnico e atendimento de todas as solicitações, além da agradável convivência.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e aos cientistas de linha Flávio Vicentin e Dalton Abdala, por todo o suporte durante a coleta dos

dados de absorção de raios-X. Aos colegas da pós-graduação Luiz Francisco, Vander, Elton e Pablo, pela colaboração durante a coleta dos dados no LNLS.

Aos colegas da pós-graduação Josimar, Miranda e Bruno Neri, pela ajuda nas coletas de solos. Aos estagiários Rodrigo, Igor, Elber, Wesley, Ana Paula e Ana Cláudia, pela ajuda na condução do experimento em casa de vegetação e análises em laboratório.

Aos amigos da pós-graduação, pelos diversos momentos de alegria durante o curso, em especial Mônica, Mayara Cazoti e Lauana. E à todos que me ajudaram das mais diversas formas, em especial Wedisson, Fernandinha, Samuel, Evair, Ivan, Aline e Anderson.

À minha irmã Welcy, pelo incentivo e motivação nos momentos difíceis. E à uma pessoa muito especial que há anos caminha do meu lado, respeitando as minhas escolhas e me apoiando incondicionalmente.

Por fim, à todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, expresse minha profunda gratidão.

## **BIOGRAFIA**

Welldy Gonçalves Teixeira, filha de Sady Gonçalves de Oliveira e Brandina Teixeira de Oliveira, nasceu em 18 de novembro de 1987, em Barra do Garças - MT. Em 2006 iniciou o curso de Agronomia pela Universidade do Estado de Mato Grosso, em Nova Xavantina-MT, onde cursou por três anos. Em 2009, transferiu o curso para a Universidade Federal de Goiás, em Goiânia-GO, concluindo-o em fevereiro de 2011. Em março do mesmo ano, iniciou o curso de Mestrado em Agronomia pela Universidade Federal de Uberlândia, em Uberlândia-MG, concluindo-o em fevereiro de 2013. Em abril do mesmo ano, iniciou o curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa-MG, concluindo-o em junho de 2017.

## EPIGRAFE

**I**t was the best of times, it was the worst of times,  
it was the age of wisdom, it was the age of  
foolishness, it was the epoch of belief, it was the  
epoch of incredulity, it was the season of Light, it  
was the season of Darkness, it was the spring of  
hope, it was the winter of despair, we had  
everything before us, we had nothing before us, we  
were all going direct to Heaven, we were all going  
direct the other way (...)

Charles Dickens,  
Um Conto de Duas Cidades, 1859

## SUMÁRIO

|   |     |
|---|-----|
| RESUMO .....  | x   |
| ABSTRACT .....  | xii |
| INTRODUÇÃO GERAL .....  | 1   |
| REFERÊNCIAS .....   | 2   |
| CAPÍTULO I  |     |
| REVISÃO DE LITERATURA .....   | 3   |
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 3   |
| 1.1 Componentes da acidez do solo .....   | 3   |
| 1.2 Correção da acidez do solo.....   | 5   |
| 1.3 Evolução das recomendações da necessidade de calagem no Brasil.....   | 6   |
| 2. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....   | 18  |
| 3. REFERÊNCIAS .....  | 19  |
| CAPÍTULO II   |     |
| MÉTODOS TRADICIONAIS E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MÉTODOS DE<br>RECOMENDAÇÃO DA NECESSIDADE DE CALAGEM PARA SOLOS DE MINAS<br>GERAIS..... | 23  |
| RESUMO .....  | 23  |
| ABSTRACT .....  | 25  |
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 27  |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS.....  | 28  |
| 2.1 Caracterização das amostras de solo .....   | 28  |
| 2.2 Tratamentos .....   | 31  |
| 2.3 Características relacionadas à acidez dos solos avaliadas após o período de<br>incubação.....                                       | 31  |
| 2.4 Taxas de recuperação de Ca e Mg pelo extrator.....  | 34  |
| 2.5 Novos métodos de recomendação .....   | 34  |
| 2.6 Correlação entre os métodos de recomendação.....  | 35  |
| 2.7 Identidade entre os métodos de recomendação .....   | 35  |
| 2.8 Escolha da necessidade de calagem a ser recomendada.....  | 36  |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 37  |
| 3.1 Características das amostras de solo.....   | 37  |
| 3.2 Necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação ....   | 41  |

|   |    |
|---|----|
| 3.3 Características relacionadas à acidez dos solos após incubação com doses de calcário estimadas pelos métodos tradicionais de recomendação ..... | 42 |
| 3.3.1 Valores de pH .....   | 42 |
| 3.3.2 Acidez trocável e acidez potencial .....  | 44 |
| 3.3.3 Teores de Ca e Mg trocáveis .....   | 47 |
| 3.4 Necessidade de calagem estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0 .....  | 47 |
| 3.5 Características dos solos associadas à necessidade de calagem estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0 .....           | 51 |
| 3.5.1 Acidez trocável e acidez potencial .....  | 53 |
| 3.5.2 Teores de Ca e Mg trocáveis .....   | 57 |
| 3.5.2.1 Taxas de recuperação de Ca e Mg pelo extrator.....  | 57 |
| 3.5.3 Teores de micronutrientes .....   | 60 |
| 3.6 Novos métodos de recomendação .....   | 65 |
| 3.7 Correlação entre os métodos de recomendação.....  | 68 |
| 3.8 Identidade entre os métodos de recomendação .....   | 72 |
| 3.9 Escolha da necessidade de calagem a ser recomendada.....  | 74 |
| 4. CONCLUSÕES .....   | 79 |
| 5. REFERÊNCIAS .....  | 80 |

### CAPÍTULO III

|   |     |
|---|-----|
| ESPECIAÇÃO DE CÁLCIO POR ESPECTROSCOPIA XANES EM SOLOS ÁCIDOS CORRIGIDOS..... | 84  |
| RESUMO .....  | 84  |
| ABSTRACT .....  | 86  |
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 88  |
| 2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO .....  | 90  |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS.....  | 96  |
| 3.1 Caracterização das amostras de solo .....                                 | 96  |
| 3.2 Incubação com carbonato de cálcio.....                                    | 98  |
| 3.3 Preparo dos padrões.....  | 99  |
| 3.3.1 Cálcio adsorvido em minerais de argila e óxidos.....                    | 99  |
| 3.3.2 Cálcio adsorvido em hidróxido de Al não-cristalino.....                 | 100 |
| 3.3.3 Cálcio adsorvido em ácido húmico .....                                  | 100 |
| 3.4 Coleta dos dados.....   | 101 |
| 3.5 Análise dos dados .....   | 102 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 102 |
| 4.1 Características das amostras de solo.....                                 | 102 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.2 XANES na borda K do Ca nos padrões.....          | 105 |
| 4.3 XANES na borda K do Ca nas amostras de solo..... | 109 |
| 5. CONCLUSÕES .....                                  | 120 |
| 6. REFERÊNCIAS .....                                 | 121 |
| CONCLUSÕES GERAIS .....                              | 125 |

## RESUMO

TEIXEIRA, Welldy Gonçalves, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2017. **Novos métodos de recomendação da necessidade de calagem e especiação de cálcio por espectroscopia XANES em solos de Minas Gerais.** Orientador: Víctor Hugo Alvarez V. Coorientadores: Júlio César Lima Neves e Leonardus Vergütz.

A estimativa adequada da necessidade de calagem (NC) para um solo tem sido extensamente discutida, resultando em inúmeros métodos de recomendação propostos ao longo dos anos. Diante da diversidade de métodos de recomendação em uso no país e dos relatos constantes na literatura de que o método não estimou suficientemente a NC para o solo, surge a seguinte questão: quais critérios deveriam ser considerados para o desenvolvimento de métodos de recomendação mais eficientes? Além disso, a deficiência de Ca está frequentemente associada à toxidez por Al em solos ácidos e existe muito pouca informação disponível sobre a interação entre Ca e Al nos diferentes componentes do solo ao longo de uma ampla faixa de pH após a aplicação de doses crescentes de calcário. Para tentar responder questões pertinentes como essas, foram conduzidos dois estudos distintos que são apresentados no segundo e terceiro capítulos deste trabalho, além de uma revisão de literatura sobre os componentes da acidez do solo e a evolução dos métodos de recomendação da NC no Brasil, apresentada no primeiro capítulo. O primeiro estudo teve como objetivos reavaliar os métodos tradicionais de recomendação da NC utilizados no Brasil e desenvolver novos métodos para estimar a NC para solos do Estado de Minas Gerais. Vinte e quatro amostras de solos ácidos foram incubadas com calcário dolomítico, cujas doses foram determinadas por sete métodos tradicionais de recomendação. Esses métodos são baseados nos seguintes critérios: acidez trocável, saturação por bases, acidez trocável e teores de Ca e Mg (duas versões propostas para o Estado de Minas Gerais), pH em solução tampão SMP, acidez potencial e teor de matéria orgânica. Além disso, foram incluídos o tratamento controle (sem correção) e duas doses adicionais para melhor constituir o espaço experimental. Os resultados obtidos pelo procedimento de incubação foram utilizados para construir as curvas de neutralização. As equações de regressão calculadas a partir das curvas de neutralização foram usadas para determinar a quantidade de calcário necessária para atingir  $pH_{H_2O}$  5,8 ( $NC_{5,8}$ ) ou 6,0 ( $NC_{6,0}$ ). Funções relacionando a NC determinada por incubação ( $NC_{5,8}$  e  $NC_{6,0}$ ) com  $\Delta pH$  ( $pH_{H_2O}$  desejado -  $pH_{H_2O}$  inicial) multiplicado pelo teor de matéria orgânica ou pelo teor de acidez potencial de 17 solos consistiram nos novos métodos de recomendação da NC desenvolvidos neste estudo. Os resultados deste estudo revelaram que o método da

acidez trocável subestima a NC e os demais métodos tradicionais de recomendação superestimam a NC, conforme determinada pelo método de incubação padrão para atingir pH 5,8 ou 6,0. A NC estimada pelos novos métodos de recomendação coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0, assim como a NC estimada pelo método SMP coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 6,0. Os novos métodos são melhores que os métodos tradicionais de recomendação, exceto o método SMP, pois estimam com exatidão a quantidade de calcário necessária para atingir o valor de pH desejado. A NC estimada pelos novos métodos de recomendação pode ser selecionada por meio de um algoritmo, que busca a mínima NC para atender as exigências nutricionais da planta (Ca + Mg) sem exceder o teor de acidez potencial, o que poderia aumentar excessivamente o pH do solo. O segundo estudo teve como objetivos determinar as mudanças na especiação de Ca em solos ácidos corrigidos com doses crescentes de calcário utilizando espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES); verificar se a desidratação por aquecimento a 120 °C provoca mudanças no ambiente de ligação molecular do Ca em diferentes componentes da matriz do solo e determinar as espécies dominantes de Ca em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil. Três amostras de solos ácidos foram incubadas com doses crescentes de calcário para atingir níveis de pH entre o pH natural do solo e pH > 8 (calagem em excesso). Padrões de Ca para as análises dos dados de XANES incluíram: CaCO<sub>3</sub> puro (calcita), sulfato de cálcio, apatita (fosfato de cálcio), cloreto de cálcio, formas orgânicas de Ca (Ca-celulose e Ca-oxalato), Ca adsorvido à matéria orgânica natural do solo (Ca-ácido húmico e Ca-turfa) e Ca adsorvido em fases minerais (Ca-montmorilonita, Ca-caulinita, Ca-goethita, Ca-baierita e Ca-hidróxido de Al não cristalino). Os resultados deste estudo revelaram que as formas orgânicas de Ca, Ca adsorvido aos óxidos de alumínio e Ca adsorvido à matéria orgânica natural são as espécies de Ca dominantes ao longo de toda a faixa de pH dos solos (4,4 a 8,2). A maior parte do Ca adicionado pela calagem é adsorvida principalmente aos óxidos de alumínio e à matéria orgânica natural do solo. Nenhuma mudança clara na especiação de Ca com o aumento do pH foi revelada pelas análises de ajuste de combinação linear, mas calcita não dissolvida proveniente de doses excessivas de calcário foi a espécie dominante em pH > 8. O aquecimento a 120 °C alterou a configuração de ligação do Ca na montmorilonita, mas não provocou mudança espectral aparente nas outras espécies de Ca. Em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil (5,8 ou 6,0), as formas orgânicas de Ca e Ca adsorvido à matéria orgânica natural, seguido de Ca adsorvido aos óxidos de alumínio são as espécies de Ca dominantes.

## ABSTRACT

TEIXEIRA, Welldy Gonçalves, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2017. **New lime requirement methods and calcium speciation by XANES spectroscopy in soils from Minas Gerais State.** Advisor: Víctor Hugo Alvarez V. Co-advisors: Júlio César Lima Neves and Leonardus Vergütz.

The suitable evaluation of lime requirement (LR) for a given soil has been discussed extensively, resulting in numerous LR methods that have been suggested over the years. Given the diversity of LR methods that are currently in use in Brazil along with many literature reports revealing that the method failed to determine the LR needed on the soil, the following question arises: which criteria should be considered when developing more efficient LR methods? Furthermore, Ca deficiency is often associated with Al toxicity in acid soils and there is very little information available regarding how Ca and Al interact on different soil components across a wide pH range following progressive liming. In an attempt to address these very pertinent questions, two distinct studies were conducted, which are presented in the second and third chapters of this work, as well as a literature review on the soil acidity components and evolution of LR methods in Brazil, presented in the first chapter. The first study aimed to re-evaluate traditional LR methods used in Brazil and develop new methods to predict LR in soils from Minas Gerais State. Twenty four acid soil samples were incubated with amounts of dolomitic limestone (with 92 % relative total neutralizing power) as determined by seven traditional LR methods. These methods are based on the following criteria: exchangeable acidity, base saturation, exchangeable acidity and Ca and Mg levels (two versions to the Minas Gerais State), SMP buffer pH, potential acidity and organic matter content. In addition, a control treatment (no amendments added) and two additional lime rates were included to better form the experimental space. Results obtained from the incubation procedure were used to construct neutralization curves. The regression equations that were calculated from these neutralization curves were used to determine the amount of lime needed to achieve  $\text{pH}_w$  5.8 ( $\text{LR}_{5.8}$ ) or 6.0 ( $\text{LR}_{6.0}$ ). Functions relating the incubation LRs ( $\text{LR}_{5.8}$  and  $\text{LR}_{6.0}$ ) with  $\Delta\text{pH}$  (target  $\text{pH}_w$  - initial  $\text{pH}_w$ ) multiplied by either organic matter content or potential acidity of 17 soils consisted in the new LR methods developed in this study. Results from this study revealed that the exchangeable acidity method underestimates the LR and the other traditional LR methods overestimate the LR, as determined by the standard incubation method to achieve pH 5.8 or 6.0. LR predicted by the new methods was coincident to the incubation LR to achieve pH 5.8 or 6.0, as well

as the LR predicted by the SMP method was coincident to the incubation LR to achieve pH 6.0. The new methods were found to be better than the traditional LR methods, except the SMP method, as they accurately predict the amount of lime needed to achieve the desired target pH. The LR predicted by the new methods can be selected by using an algorithm, which seeks the minimum LR to meet the plant nutrient requirements (Ca + Mg) and avoid exceeding in amount the potential acidity, what could excessively increase the soil pH. The second study aimed to determine changes in Ca speciation on limed acid soils with increasing lime rates by using X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy; verify whether the dehydration by heating at 120 ° C can potentially change the molecular binding environment of Ca on different soil matrix components and determine the dominant Ca species at pH values considered suitable for most crops in Brazil. Three acidic soil samples were incubated with increasing lime rates to achieve pH levels between the native soil pH to pH > 8 (excess liming). Ca standards for the XANES data analysis included: pure CaCO<sub>3</sub> (calcite), calcium sulphate, apatite (calcium phosphate), calcium chloride, organic forms of Ca (Ca-cellulose and Ca-oxalate), Ca sorbed on soil natural organic matter (Ca-humic acid and Ca-peat) and Ca sorbed on mineral phases (Ca-montmorillonite, Ca-kaolinite, Ca-goethite, Ca-bayerite and Ca-non-crystalline Al-hydroxide). Results from this study revealed that organic forms of Ca, Ca sorbed on aluminum oxides and Ca sorbed on natural organic matter are the dominant Ca species across the entire pH range (4.4 to 8.2). Most Ca added by liming is mainly sorbed on aluminum oxides and soil natural organic matter. No clear change in Ca speciation with increasing pH was revealed by the linear combination fitting analysis, but undissolved calcite from excessive liming was the dominant Ca species at pH > 8. Heating to 120 °C changed the binding configuration of Ca in montmorillonite, but no apparent spectral change was found in the other Ca species. At pH values suitable for most crops in Brazil (5.8 or 6.0), organic forms of Ca and Ca sorbed on natural organic matter, followed by Ca sorbed on aluminum oxides are the dominant Ca species.

## INTRODUÇÃO GERAL

A acidez do solo é um dos fatores mais limitantes à produção agrícola mundial. Essa limitação afeta atualmente quase a metade das terras agricultáveis em todo o mundo, principalmente aquelas localizadas em regiões tropicais, sendo mais frequente nos Latossolos e Argissolos da América do Sul e nos Latossolos da África (NARRO et al., 2001). No continente sul-americano, 85 % dos solos são ácidos e aproximadamente 850 Mha desta área está subutilizada (FAGERIA; BALIGAR, 2001). No Brasil, aproximadamente 205 Mha ou 23 % dos solos estão em áreas de Cerrado, dos quais 46 % são Latossolos, 15 % são Argissolos e 15 % são Neossolos, todos com baixa fertilidade natural, alta saturação por  $Al^{3+}$  e alta capacidade de fixação de P (FAGERIA; BALIGAR, 2008).

A correção da acidez do solo a níveis que permitam maior eficiência das adubações e, conseqüentemente, a produção adequada das plantas, foi fundamental para o desenvolvimento da agricultura brasileira e elevação do país a uma posição competitiva no cenário agrícola mundial. Essa prática está fundamentada no conceito de NC (NC), definida como a quantidade de corretivo necessária para aumentar o pH do solo a partir de uma condição ácida inaceitável para um valor considerado ótimo para o uso desejado do solo (McLEAN, 1970). A NC também é definida como a quantidade de corretivo para neutralizar a acidez do solo em nível desejado, possibilitando obter a produção de máxima eficiência econômica das culturas (SOUSA et al., 2007).

Para corrigir a acidez dos solos, o material mais utilizado é o calcário. Além de corrigir a acidez do solo, a calagem proporciona uma série de efeitos diretos e indiretos que favorecem a disponibilidade de nutrientes às plantas, os quais são amplamente reportados na literatura. O uso da dose adequada de calcário para a correção da acidez do solo é essencial não somente para o máximo retorno econômico mas também para manter o balanço adequado de nutrientes para a produção agrícola. Diversos métodos para determinar a NC já foram propostos no Brasil. No entanto, esses métodos utilizam diversos critérios em suas fórmulas de cálculo, estimando diferentes doses de calcário para o mesmo solo, as quais podem não suprir adequadamente as exigências das plantas por Ca e Mg ou elevar o pH do solo a valores excessivos, causando a indisponibilidade de micronutrientes.

Os métodos de recomendação de NC no Brasil evoluíram muito pouco nas últimas décadas e não existe um consenso na literatura sobre qual o melhor método para determinar a dose de corretivo suficiente para elevar o pH até valores mais adequados aos cultivos agrícolas.

Este trabalho é dividido em três capítulos. No capítulo I, é apresentada uma revisão de literatura sobre os componentes da acidez do solo e a evolução dos métodos de recomendação da NC no Brasil. No capítulo II, os objetivos foram reavaliar os métodos tradicionais de recomendação utilizados no país e desenvolver novos métodos para estimar a NC para solos de Minas Gerais. No capítulo III, os objetivos foram determinar as mudanças na especiação de Ca em solos ácidos corrigidos com doses crescentes de calcário utilizando espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES); verificar se a desidratação por aquecimento a 120 °C provoca mudanças no ambiente de ligação molecular do Ca em diferentes componentes da matriz do solo e determinar as espécies dominantes de Ca em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil.

## REFERÊNCIAS

FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C. Ameliorating soil acidity of tropical Oxisols by liming for sustainable crop production. **Advances in Agronomy**, v. 99, p. 345-399, 2008.

FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C. Improving nutrient use efficiency of annual crops in brazilian acid soils for sustainable crop production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, n. 7-8, p. 1303-1319, 2001.

McLEAN, E. O. Lime requirements of soils - Inactive toxic substances or favorable pH range? **Soil Science Society of America Journal**, v. 34, n. 2, p. 363-364, 1970.

NARRO, L.; PANDEY, S.; De LEÓN, C.; SALAZAR, F.; ARIAS, M. P. Implications of soil-acidity tolerant maize cultivars to increase production in developing countries. **Plant Nutrient Acquisition**, Springer, Tokyo, p. 447-463, 2001.

SOUSA, D. M. G. de; MIRANDA, L. N. de; OLIVEIRA, S. A. de. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.

# CAPÍTULO I

## REVISÃO DE LITERATURA

### 1. INTRODUÇÃO

A maioria dos solos brasileiros apresenta limitações ao crescimento e desenvolvimento das culturas em decorrência dos efeitos da acidez. A acidificação dos solos é um processo natural que pode ser acentuado pelas práticas agrícolas. Para corrigir a acidez dos solos, o calcário é o material mais utilizado. A calagem tem por objetivos corrigir a acidez do solo, diminuindo os efeitos tóxicos das altas concentrações de Al e Mn, além de fornecer Ca e Mg para as plantas. A seguir, serão apresentados os componentes da acidez do solo e um relato sobre a evolução dos métodos de recomendação da necessidade de calagem (NC) no Brasil.

#### 1.1 Componentes da acidez do solo

Do ponto de vista químico, um solo é considerado ácido sempre que apresentar o valor de pH inferior a 7,0. Em suas condições naturais, os solos podem ser ácidos em decorrência do material de origem e da intensidade de ação dos agentes de intemperismo. Quando cultivados, a acidez do solo pode ser acentuada pela perda (lixiviação, erosão) ou absorção pelas plantas de cátions de caráter básico, pela mineralização da matéria orgânica e pelo uso de fertilizantes amoniacais (HELYAR; PORTER, 1989). Considerando as fontes de acidez do solo, são três os componentes da acidez do solo: acidez ativa, acidez trocável e acidez potencial.

A acidez ativa consiste nos íons  $H^+$  (ou íons hidrônio  $H_3O^+$ ) presentes em solução após se dissociarem da superfície sólida do solo ou provirem da hidrólise de formas trocáveis e não-trocáveis de Al em solução. Essa fonte de acidez é a primeira a reagir com o corretivo de acidez adicionado ao solo. Por referir-se à atividade (concentração efetiva) do  $H^+$  na solução do solo, a acidez ativa é uma medida do fator intensidade (I). A acidez ativa é quantificada em termos de pH, definido como o logaritmo do inverso da atividade de íons  $H^+$  na solução do solo, em equilíbrio com a fase sólida, segundo a equação proposta por Peech (1965). A escala de pH varia de 0 a 14 e para determinar o pH, geralmente são utilizados métodos potenciométricos e a relação solo:solução de 1:1 ou 1:2,5. Para os solos brasileiros, as classes de interpretação para a acidez ativa, com base em critérios agronômicos, variam de “muito baixo” ( $pH < 4,5$ ) a “muito alto” ( $pH > 7,0$ ) (ALVAREZ V.

et al., 1999). Esses valores de pH referem-se à relação solo:água de 1:2,5 determinada por método potenciométrico. Quando o pH de dois solos, por exemplo, varia entre 4,0 e 4,5, pode-se dizer que apresentam pH muito baixo e, portanto, são solos muito ácidos.

Medidas do pH são feitas em água ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) ou em soluções salinas diluídas (sais de Ca e Na, em concentrações variando de 10 a 100 mmol/L), visando simular a concentração da solução do solo em condições de campo, onde a água pura não ocorre (MOTTA; MELO, 2009). A solução de  $\text{CaCl}_2$  10 mmol/L ( $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ ) é a mais utilizada, provavelmente em razão da abundância de Ca nos pontos de troca e em solução. Os valores de  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$  geralmente são superiores em 0,6 unidades em relação aos valores de  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ . Segundo Peech et al. (1953), medidas do pH em  $\text{CaCl}_2$  10 mmol/L são preferidas, uma vez que esse método minimiza o efeito de sais sobre o pH.

A acidez trocável refere-se aos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  (e outros íons de hidrólise ácida, como Fe e Mn, por exemplo) adsorvidos na superfície das partículas coloidais do solo por força de caráter eletrostático. Essa fonte de acidez adsorvida à fase sólida do solo e, em equilíbrio com a solução, caracteriza o fator quantidade (Q) e é a primeira fonte a recompor a acidez ativa quando esta reagir com o corretivo. Em solos muito ácidos ( $\text{pH} < 4$ ), o principal responsável pela acidez é o íon  $\text{H}^+$ . Já na maioria dos solos ácidos agricultáveis ( $4 < \text{pH} < 7$ ), o  $\text{Al}^{3+}$  é o principal causador da acidez. Nesses solos, a quantidade de  $\text{H}^+$  (e de outros cátions de hidrólise ácida) é tão pequena que o  $\text{Al}^{3+}$  monomérico contribui quase totalmente para a acidez trocável do solo (COLEMAN; THOMAS, 1967).

A extração da acidez trocável é feita pelo cátion de um sal neutro, não-tamponado, como KCl, NaCl ou  $\text{CaCl}_2$  (THOMAS, 1982). Mundialmente, o extrator mais utilizado é o KCl 1 mol/L. A extração dos cátions de hidrólise ácida fundamenta-se na troca iônica, em que o cátion ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) adicionado em excesso desloca os cátions de reação ácida adsorvidos aos colóides por forças eletrovalentes. Assim, a acidez quantificada no extrato da solução salina neutra corresponde à acidez trocável do solo.

A acidez potencial refere-se à acidez trocável e à acidez não-trocável do solo, que corresponde aos íons  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (e outros íons de hidrólise ácida) adsorvidos eletrostaticamente na superfície das partículas coloidais do solo, além dos íons H ligados covalentemente que se dissociam dos grupos  $-\text{OH}$  da superfície de argilominerais e óxihidróxidos e dos grupos funcionais (em geral carboxílicos e fenólicos) de compostos orgânicos. Essa fonte de acidez é determinada por uma solução salina tamponada composta por sais de ácido forte misturado a bases tamponantes, como cloreto de Ba mais trietanolamina, ou sais de ácidos fracos, como acetatos de sódio ou de cálcio. Essas soluções

extraem a acidez gerada até o seu pH de tamponamento. A solução de acetato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) 0,5 mol/L tamponada a pH 7,0 é a mais utilizada para determinar a acidez potencial do solo (VETTORI, 1969).

A acidez potencial está associada principalmente aos grupos carboxílicos da matéria orgânica que se dissociam entre o pH na condição natural do solo até o pH 7,0, ao Al complexado organicamente e aos cátions de hidróxi-Al retidos fortemente nas superfícies minerais (McBRIDE, 1994). Essa fonte de acidez é representada por H+Al ou, simplesmente, HAl, com H e Al sem sinal de carga para indicar, de modo particular para o H, a ligação covalente entre H e O nos grupos –OH da superfície de minerais e de compostos orgânicos, além de indicar as formas hidrolisadas de monômeros e polímeros de Al (SOUSA et al., 2007).

## 1.2 Correção da acidez do solo

A correção da acidez do solo é necessária para promover maior eficiência de absorção de água e nutrientes pelas plantas e obter melhores produtividades das culturas. Existem diversos materiais utilizados na correção da acidez dos solos: calcário calcítico ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomítico ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), CaO e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , escórias de siderurgia (sub-produtos da indústria do ferro e do aço) compostas principalmente por metassilicatos de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) (COLEMAN et al., 1959). No entanto, o material mais utilizado é o calcário, constituído por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) ou calcita+dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) em proporções variáveis.

Quando a quantidade de corretivo de acidez for suficiente para superar a ação tamponante dos solos devido à acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ), o pH em água atinge valores em torno de 5,5 (MOTTA; MELO, 2009). Acima de pH 5,5, a atividade do  $\text{Al}^{3+}$  é mínima e a resistência que o solo oferece à elevação do pH após a adição de base se deve principalmente à dissociação de íons  $\text{H}^+$  dos grupos  $\text{OH}^-$  expostos nas argilas e dos grupos funcionais da matéria orgânica (WUTKE, 1972). Essa resistência caracteriza o “poder tampão da acidez” do solo. Com a adição de base ou de corretivo de acidez, os íons  $\text{H}^+$  da solução do solo são neutralizados e os grupos ácidos da matéria orgânica e das argilas se ionizam, consumindo mais base à medida que os íons  $\text{H}^+$  vão sendo liberados.

A acidez potencial dos solos (HAl) é extraída com uma solução de acetato de cálcio tamponado a pH 7,0. O teor de acidez potencial do solo determinado nesse valor de pH corresponde à quantidade de base (ou corretivo de acidez) consumida para elevar o pH do solo a 7,0. Logo, qualquer método que estime a acidez potencial do solo pode ser utilizado para estimar a NC. Essa NC será estimada para atingir um pH de referência, que

corresponderá ao mesmo pH de tamponamento da solução extratora da acidez potencial do solo.

### **1.3 Evolução das recomendações da necessidade de calagem no Brasil**

Diversos métodos de recomendação já foram propostos ao longo do tempo para estimar a NC no Brasil. Esses métodos, em sua maioria, foram calibrados com o método da incubação com  $\text{CaCO}_3$ , considerado o método padrão para estimar a NC exata do solo.

O método da incubação é baseado em curvas de neutralização obtidas após a incubação de amostras de solo com doses crescentes de  $\text{CaCO}_3$ . As amostras de solo são incubadas por vários dias, com umidade não superior à capacidade de campo, até que ocorra a neutralização completa da acidez. Isso é verificado quando se obtêm um valor constante de pH da solução do solo.

Por meio das curvas de neutralização, determina-se a NC para atingir o pH desejado, ou seja, o valor de pH considerado ótimo para o desenvolvimento da cultura. Esse método também permite determinar os teores de acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) e de Ca e Mg trocáveis que seriam obtidos com a NC para atingir o pH desejado (ALVAREZ V. et al., 1990a, b).

O uso de curvas de neutralização para determinar a acidez do solo e, conseqüentemente, estimar a NC, é bastante antigo. Um dos primeiros métodos quantitativos para este fim foi proposto por Veitch (1902), antes mesmo da introdução do conceito de pH em Ciência do Solo. Esse autor obteve uma curva de neutralização com  $\text{Ca(OH)}_2$  e determinou a neutralidade da solução do solo por meio do ponto de viragem do indicador fenolftaleína. Veitch (1902) verificou que a quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  gasta até o ponto de viragem da fenolftaleína elevava o pH do solo à neutralidade, mas que a quantidade de calcário estimada pelo método era muito maior que a necessária para o bom rendimento das culturas em campo. Com o desenvolvimento de métodos para determinar o pH do solo, a estimativa da NC por meio de curvas de neutralização visando atingir o pH desejado tornou-se universalmente aceita, levando o método da incubação a ser considerado o método padrão.

Uma das limitações do método da incubação é o aumento da concentração de sais no solo decorrentes da mineralização da matéria orgânica durante o período de incubação, o que pode diminuir o pH do solo e, conseqüentemente, superestimar a NC (PAULA et al., 1991). Esse método também não considera a resposta das culturas às doses de calcário, o que impede a determinação da NC para a produção de máxima eficiência econômica (SOUSA et al., 2007). Em razão da execução demorada e do elevado custo operacional, o

uso do método da incubação não é viável em laboratório de rotina de análise de solo e, portanto, seu emprego restringe-se à trabalhos de pesquisa para calibração de métodos rápidos de laboratório para a recomendação da NC.

No Brasil, as primeiras recomendações da NC por métodos rápidos de laboratório surgiram após a apresentação de procedimentos de análise de solo durante a Primeira Reunião Brasileira de Ciência do Solo, realizada no Rio de Janeiro, em outubro de 1947. Embora não tinham como objetivo interpretar os resultados analíticos para avaliar a fertilidade do solo e nem continham referência ao método de cálculo da dose de calcário, os procedimentos de análise de solo apresentados nessa Reunião foram os precursores do estudo analítico da fertilidade do solo no país e dos métodos de recomendação da NC desenvolvidos posteriormente (WIETHÖLTER, 2000).

Até meados de 1960, não havia uma estimativa exata da NC no Brasil. Os métodos de recomendação davam indicações aproximadas sobre a quantidade de calcário e o cálculo da NC era ajustado por meio de constantes, sem especificar o pH a ser atingido. Malavolta (1967) descreveu sete métodos para determinar a NC no Brasil. Na maioria desses métodos, determinava-se o teor de acidez (troçável ou potencial) do solo e este, após ser multiplicado por constantes, correspondia à NC. Os métodos de recomendação descritos por Malavolta (1967) são apresentados a seguir:

(i) Método da acidez hidrolítica: extração da acidez potencial do solo com acetato de cálcio ou de sódio 0,1 mol/L, seguida de titulação com solução alcalina, em geral NaOH. A NC é calculada pela seguinte fórmula:

$$NC = 0,45 V_G$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); 0,45 é um fator de multiplicação para obter a NC em t/ha, considerando 1 ha = 3 Mkg de solo e  $V_G$  é o volume (mL) de solução alcalina gasto na titulação.

(ii) Método da acidez de troca: extração da acidez troçável do solo com KCl 1 mol/L, seguida de titulação com solução alcalina, em geral NaOH. A NC é calculada pela seguinte fórmula:

$$NC = (3,5 V_G) 0,15$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); 3,5 é um fator de multiplicação para obter a “acidez total”,  $V_G$  é o volume (mL) de solução alcalina gasto na titulação e 0,15 é um fator de multiplicação para obter a NC em t/ha, considerando 1 ha = 3 Mkg de solo.

(iii) Método de Vettori (1948): extração da acidez potencial do solo com acetato de cálcio 1 mol/L seguida de titulação com solução alcalina de NaOH 0,1 mol/L. A NC é calculada pela seguinte fórmula:

$$NC = (H_1 \times H_2) / (2H_1 - H_2)$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); H é o teor de acidez potencial do solo (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>) extraída com acetato de cálcio 1 mol/L tamponado em pH 7,0 na relação solo:solução extratora de 1:7,5 (H<sub>1</sub>) e 1:15 (H<sub>2</sub>).

(iv) Método de Catani e Gallo (1955): extração da acidez potencial do solo com acetato de cálcio 1 mol/L seguida de titulação com solução alcalina de NaOH 0,02 mol/L. A NC é calculada pela seguinte fórmula:

$$NC = 0,8 V_G$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); V<sub>G</sub> é o volume (mL) de solução alcalina gasto na titulação.

(v) Método aproximado de Malavolta (1967): baseado no pH do solo, como indicador da saturação por bases e na proporção de argila e no teor de matéria orgânica, como indicadores da capacidade tampão do solo. A NC era indicada em tabela para solos arenosos e argilosos de acordo com o pH e o teor de matéria orgânica do solo.

(vi) Método da curva de titulação: a amostra de solo é titulada com solução alcalina de Ca(OH)<sub>2</sub> até atingir o pH desejado, em geral 6,5. Por meio da curva de titulação obtida, expressa por uma equação de regressão entre o pH atingido e a quantidade de base adicionada, estima-se a quantidade de base necessária para atingir o pH desejado e esta é convertida, posteriormente, em NC (t/ha de CaCO<sub>3</sub>).

(vii) Método SMP (SHOEMAKER et al., 1961): baseado no decréscimo do pH de equilíbrio de uma mistura de solo com uma solução tamponada composta por bases fracas. Esse método será descrito com mais detalhes posteriormente nesta revisão.

Entre os métodos descritos por Malavolta (1967), o método de Catani e Gallo (1955) foi um dos primeiros métodos mais utilizados no Brasil para estimar a NC. Além de determinar a NC com base na acidez potencial do solo, esse método também estimava a NC para atingir um valor desejado de pH, em geral 6,5, com base na relação entre o pH e a saturação por bases do solo.

Catani e Gallo (1955) correlacionaram o pH do solo com a saturação por bases de 85 amostras de solos do Estado de São Paulo e observaram uma relação linear entre essas duas características descrita pela seguinte equação:

$$\hat{y} = 4,288 + 0,03126 x \quad R^2 = 0,8981$$

em que  $\hat{y}$  é o  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  do solo (relação 1:2,5 solo:água) e  $x$  é a porcentagem de saturação por bases. Por meio dessa equação, era possível determinar a saturação por bases atual e desejada do solo com base, respectivamente, nos valores de pH atual e desejado para o solo. Após estabelecerem a correlação entre o pH do solo e a saturação por bases, Catani e Gallo (1955) desenvolveram a seguinte fórmula para calcular a NC:

$$\text{NC} = \text{HAI} (V_2 - V_1) / (100 - V_1)$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); HAI é o teor de acidez potencial do solo ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) extraída com acetato de cálcio 0,5 mol/L tamponado em pH 7,0;  $V_2$  é a porcentagem de saturação por bases necessária para atingir o pH desejado ( $V_2 = 70\%$ ) e  $V_1$  é a porcentagem de saturação por bases atual do solo. Nesse método, a saturação por bases era estimada por meio da equação de regressão entre  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  e saturação por bases.

O método de Catani e Gallo (1955) foi criticado por apresentar variação nas estimativas da NC devido à influência de sais da solução do solo na determinação do pH em água. Esse método exigia a determinação da acidez potencial do solo por titulação, o que também foi criticado por ser uma determinação trabalhosa para análises de rotina em laboratório de fertilidade do solo.

Com o conhecimento dos efeitos prejudiciais do  $\text{Al}^{3+}$  para o desenvolvimento das plantas em regiões de clima tropical, passou-se a utilizar o teor de acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) como critério para estimar a NC no Brasil. Esse critério foi divulgado pela primeira vez no país por meio do Programa Internacional de Análise do Solo (CATE, 1965), que indicou a seguinte fórmula para estimar a NC:

$$\text{NC} = 1,5 \text{Al}^{3+}$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %) e  $\text{Al}^{3+}$  é o teor de acidez trocável do solo ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) extraída com KCl 1 mol/L. A principal limitação desse método é que a NC estimada para neutralizar a acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) pode ser insuficiente devido ao potencial do solo em liberar  $\text{H}^+$  (acidez potencial). Isso ocorre porque, além da hidrólise do  $\text{Al}^{3+}$ , a dissociação de grupos funcionais da matéria orgânica e de grupos estruturais dos argilominerais e oxihidróxidos de Fe e Al também contribui para a geração de acidez no solo.

Para corrigir essa limitação do método, foi empregado um fator de multiplicação do teor de acidez trocável, denominado “fator de calagem”. Esse fator varia de acordo com o tipo de solo, método de extração de  $\text{Al}^{3+}$  e tolerância da cultura por acidez trocável (REEVE; SUMNER, 1970). Ao longo do tempo, foram empregados diversos fatores de

calagem. Esses fatores variaram entre 1 e 3,3, com maior frequência dos fatores 1,5 e 2,0 por serem satisfatórios para reduzir a acidez trocável dos solos (MOHR, 1960; CATE, 1965; KAMPRATH, 1970; REEVE; SUMNER, 1970; KAMPRATH, 1984; WIETHÖLTER, 2000).

Embora a estimativa da NC com base no teor de acidez trocável foi divulgada por Cate (1965), esse critério difundiu-se pelo país somente após os trabalhos de Coleman et al. (1959), Kamprath (1970) e Reeve e Sumner (1970).

Coleman et al. (1958) sugeriram que as doses de calcário deveriam basear-se na acidez extraída com um sal neutro não tamponado, como o KCl 1 mol/L. Kamprath (1970) mostrou que 86 % da acidez trocável de solos da Carolina do Norte-EUA, com ampla variação na capacidade tampão, foi neutralizada com a NC estimada pela fórmula  $NC = 1,5 Al^{3+}$  e concluiu que estimar a NC para reduzir a saturação por acidez trocável era mais adequado do que para elevar o pH a um valor desejado. Reeve e Sumner (1970) concluíram que a NC para neutralizar a acidez trocável em Latossolos é muito mais econômica do que a NC para elevar o pH dos solos a 6,5 e que o teor de acidez trocável é um critério adequado para estimar a NC visando a máxima produção agrícola.

Após a publicação desses trabalhos, a recomendação da NC baseada no teor de acidez trocável foi adotada no Estado de São Paulo e na maioria dos Estados brasileiros, exceto no Rio Grande do Sul e Santa Catarina e nas regiões semi-áridas do país, cujos solos não apresentavam teores elevados de  $Al^{3+}$ .

Catani e Alonso (1969) calibraram o método baseado na neutralização da acidez trocável para elevar o pH do solo a 5,5 ( $NC_{5,5}$ ) e 5,7 ( $NC_{5,7}$ ) por meio de correlação entre a NC estimada por esse método e a NC estimada pelo método da incubação em solos do Estado de São Paulo. Esses autores obtiveram as equações a seguir e salientaram que aquela que estima a NC para atingir pH 5,5 parece ser a mais adequada.

$$NC_{5,5} = -0,36 + 1,19 Al^{3+} \quad R^2 = 0,548$$

$$NC_{5,7} = 0,08 + 1,22 Al^{3+} \quad R^2 = 0,518$$

em que  $NC_{5,5}$  e  $NC_{5,7}$  correspondem, respectivamente, à necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %) para atingir  $pH_{H_2O}$  (relação 1:2,5 solo:água) 5,5 e 5,7 e  $Al^{3+}$  é o teor de acidez trocável do solo ( $cmol/dm^3$ ) extraída com KCl 1 mol/L.

As recomendações de NC pelo método da acidez trocável eram adequadas para elevar o pH dos solos a valores suficientes para neutralizar praticamente toda a acidez trocável. No entanto, os valores de pH normalmente atingidos (5,4 a 5,6) não eram suficientes para corrigir excessos de Mn e, ainda, a NC estimada era insuficiente para

garantir o suprimento de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  para culturas mais exigentes (FREITAS et al., 1968; QUAGGIO, 1983; ALVAREZ V. et al., 1990b).

Um critério complementar foi acrescentado na fórmula de cálculo da NC baseada no teor de acidez trocável do solo. Esse critério visava elevar os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  para  $2 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ , em solos com até  $2 \text{ dag/kg}$  de matéria orgânica e para  $3 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ , em solos com mais de  $2 \text{ dag/kg}$  de matéria orgânica.

Os dois critérios passaram a ser empregados em conjunto na estimativa da NC. No Estado de São Paulo, recomendava-se a maior NC estimada entre os dois critérios e no Estado de Minas Gerais, a recomendação da NC resultava da soma das duas alternativas (neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis). Esse critério foi adotado pela Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, em sua 3ª Aproximação (CFSEMG, 1978), que propôs a seguinte fórmula:

$$\text{NC} = (2 \text{ Al}^{3+}) + [2 - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %);  $\text{Al}^{3+}$  é o teor de acidez trocável do solo ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) extraída com KCl 1 mol/L e  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são os teores trocáveis extraídos com KCl 1 mol/L.

A fórmula de cálculo da NC proposta na 3ª Aproximação do Estado de Minas Gerais foi aprimorada por Freire et al. (1984) para a cultura do cafeeiro, a partir do entendimento de que o fator usado como multiplicador do  $\text{Al}^{3+}$  ou como limite mínimo para os teores de Ca e Mg não é um fator fixo. Esses autores preconizaram a elevação dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  para  $3 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$  e recomendaram a seguinte fórmula para estimar a NC para a cultura do cafeeiro:

$$\text{NC} = (2 \text{ Al}^{3+}) + [3 - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %);  $\text{Al}^{3+}$  é o teor de acidez trocável do solo ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) extraída com KCl 1 mol/L e  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são os teores trocáveis extraídos com KCl 1 mol/L.

Com o objetivo de obter um método de recomendação com melhor capacidade preditiva e de aplicação generalizada, levou-se em consideração a capacidade tampão do solo e, para isso, incorporou-se o valor Y na fórmula de cálculo da NC. Esse método foi proposto inicialmente na 4ª Aproximação do Estado de Minas Gerais (CFSEMG, 1989) conforme a seguinte equação:

$$\text{NC} = Y \text{ Al}^{3+} + [X - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); Y é um fator de correção da acidez que varia com a capacidade tampão do solo e é estimado pela textura do solo e X corresponde às exigências da cultura por  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ).

Na fórmula de cálculo da NC proposta pela 4ª Aproximação, a capacidade tampão do solo foi estimada pela textura do solo, atribuindo-se à Y os valores 1, 2 e 3, respectivamente, para solos arenosos (< 15 % de argila), de textura média (15 a 35 % de argila) e argilosos (> 35 % de argila). Posteriormente, Paula et al. (1991) propuseram uma interpretação mais adequada para os valores de Y, os quais já não mais eram fixos, mas variavam em função do teor de argila do solo. Na interpretação desses autores, os valores de Y variavam de 0 a 1 para solos arenosos (0 a 15 % de argila), de 1 a 2 para solos de textura média (15 a 35 % de argila), de 2 a 3 para solos argilosos (35 a 60 % de argila) e de 3 a 4 para solos muito argilosos (60 a 100 % de argila).

A tolerância da cultura por acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) foi outro critério introduzido no método de cálculo da NC e, então, a Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, em sua 5ª Aproximação (ALVAREZ V.; RIBEIRO, 1999), propôs a seguinte fórmula para estimar a NC:

$$\text{NC} = \text{Y} [\text{Al}^{3+} - (\text{m}_t \text{ t} / 100)] + [\text{X} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})]$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); Y é um fator de correção da acidez do solo que varia com a capacidade tampão do solo e pode ser estimado de forma contínua pela textura ou pelo valor de P remanescente do solo;  $\text{m}_t$  é a máxima saturação por acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) tolerada pela cultura (%); t é a capacidade de troca catiônica efetiva do solo ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) e X corresponde às exigências da cultura por  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ). Atualmente, esse é o método oficial para estimar a NC no Estado de Minas Gerais e em muitos outros Estados do país, principalmente na região dos Cerrados.

Outro método atualmente utilizado no Brasil para estimar a NC é o método baseado na elevação da saturação por bases do solo a valores pré-estabelecidos para diferentes culturas. Esse é o método oficial para estimar NC no Estado de São Paulo e foi desenvolvido por Raij (1981) quase três décadas depois do método proposto por Catani e Gallo (1955), também baseado na elevação da saturação por bases do solo.

O princípio do método da saturação por bases consiste na relação existente entre o pH e a saturação por bases do solo. Essa relação se dá da seguinte forma: após a calagem, tanto o  $\text{Al}^{3+}$  quanto o  $\text{H}^+$  são neutralizados, os sítios de troca catiônica ocupados por esses cátions são preenchidos por bases trocáveis e, em consequência, ocorre elevação do pH e da saturação por bases do solo. Como o pH reflete o conteúdo de bases do solo, é de se esperar

que exista uma estreita relação entre o pH e a saturação por bases do solo. Dessa forma, ao elevar a saturação por bases a um determinado valor, corrige-se o valor de pH para uma faixa adequada ao crescimento da cultura.

As principais vantagens do método da saturação por bases são a facilidade dos cálculos, a flexibilidade de adaptação a diversas culturas e a fundamentação teórica adequada. No entanto, a determinação da acidez potencial do solo (HAI) por meio de extração com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 conferia dificuldade ao método, por ser uma determinação trabalhosa em laboratório de rotina de análise de solo. Além disso, apesar do pH ajustado a 7,0, visando extrair a maior parte da HAI (VETTORI, 1969), o ânion acetato possui baixa capacidade de tamponamento na faixa de pH entre 6,5 e 7,0 e o equilíbrio é estabelecido em um menor valor de pH (RAIJ; KUPPER, 1966), o que subestimaria os teores de acidez potencial do solo.

Raij et al. (1979) observaram alta correlação linear ( $r = -0,975$ ) entre os teores de acidez potencial extraída com acetato de cálcio 0,5 mol/L tamponado a pH 7,0 (CATANI; Gallo, 1955) e os valores do pH de equilíbrio ( $pH_{SMP}$ ) da suspensão solo:água:solução SMP (SHOEMAKER et al., 1961) em 23 amostras de solos do Estado de São Paulo. Esses autores verificaram, então, a possibilidade de estimar a acidez potencial do solo com base no  $pH_{SMP}$  e propuseram a seguinte equação:

$$HAI = 28,8 - 4,18 pH_{SMP} \quad R^2 = 0,951$$

em que HAI é o teor de acidez potencial do solo ( $cmol_c/dm^3$ ) e  $pH_{SMP}$  é o pH de equilíbrio medido em suspensão solo:água:solução tampão SMP na relação 10:20:10.

Quaggio et al. (1985) propuseram uma nova equação, desenvolvida com base em 26 amostras de solos do Estado de São Paulo, para estimar a acidez potencial dos solos desse Estado pelo  $pH_{SMP}$ :

$$HAI = e^{7,76 - 1,053 pH_{SMP}}$$

em que HAI é o teor de acidez potencial do solo ( $cmol_c/dm^3$ ) e  $pH_{SMP}$  é o pH de equilíbrio medido em suspensão solo:água:solução tampão SMP na relação 10:20:10. Essa equação permitiu estimar indiretamente a acidez potencial do solo de maneira simples e rápida, em comparação à determinação direta por extração com acetato de cálcio.

Posteriormente, Raij (1981) propôs a seguinte fórmula para o cálculo da NC:

$$NC = T (V_2 - V_1)/100$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); T é a capacidade de troca catiônica do solo determinada em pH 7,0 ( $cmol_c/dm^3$ );  $V_2$  é a porcentagem de saturação por bases desejada,  $V_1$  é a porcentagem de saturação por bases atual do solo. No

método proposto por Raij (1981), a acidez potencial do solo (HAI) utilizada no cálculo da T ( $T = SB + HAI$ ) é determinada de forma indireta, pelo  $pH_{SMP}$ , o que tornou esse método adaptável às condições de rotina dos laboratórios de análise de solos do país e viabilizou a sua utilização como o método oficial para a recomendação da NC no Estado de São Paulo.

É importante ressaltar que a relação entre pH e saturação por bases nesse método foi obtida em solos do Estado de São Paulo e, por isso, a saturação por bases não deve ser a mesma em todos os Estados ou tipos de solos do país. Na camada superficial dos solos desse Estado, Quaggio (1983) observou uma estreita correlação ( $r = 0,94^{**}$ ) entre os valores de T e o teor de matéria orgânica, o que não foi verificado entre os valores de T e os teores de argila. Esse autor concluiu que a T desses solos depende principalmente da fração orgânica e que a contribuição da fração mineral é pequena.

Logo, nos solos do Estado de São Paulo, a relação entre pH e saturação por bases está relacionada com a formação de cargas predominantemente na matéria orgânica, uma vez que a acidez potencial do solo decorre principalmente da dissociação de grupos funcionais da fração orgânica do solo. Por esta razão, os valores de saturação por bases esperada para uma cultura diferem entre os Estados e dependem dos tipos de solos utilizados para determinar a relação entre essa propriedade e o pH do solo.

Malavolta (1976) também propôs uma fórmula simples para estimar a NC para atingir determinada saturação por bases no solo:

$$NC = HAI - 0,15 T$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); HAI é o teor de acidez potencial do solo ( $\text{cmol}/\text{dm}^3$ ) extraída com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0; 0,15 é o fator que fixa a saturação por bases em 85 % ( $V = 1,0 - 0,85 = 0,15$ ) e T é a capacidade de troca catiônica do solo determinada em pH 7,0 ( $\text{cmol}/\text{dm}^3$ ).

Outro critério no qual eram baseadas as primeiras recomendações da NC no Brasil consiste no teor de matéria orgânica do solo. Esse critério foi proposto pela primeira vez para a estimativa da NC por Keeney e Corey (1963). Esses autores realizaram experimentos de incubação com solos de Wisconsin-EUA e correlacionaram a NC para elevar o pH dos solos a 6,5 com diversas propriedades do solo (matéria orgânica, pH,  $pH_{SMP}$ ,  $pH_{Woodruff}$ , proporção de argila, Al extraível e trocável). Os resultados desses experimentos indicaram que o  $pH_{SMP}$  foi a melhor característica para prever a NC e que a matéria orgânica do solo associada ao pH explicaram a maior proporção da variação da NC, enquanto a acidez trocável ( $Al^{3+}$ ) tinha pouca influência na estimativa da NC, principalmente em solos com baixo teor de  $Al^{3+}$ .

Keeney e Corey (1963) desenvolveram a seguinte equação para estimar a NC baseada no pH atual solo, pH desejado e teor de matéria orgânica:

$$NC = 1,6 (6,5 - pH) MO$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); pH é o valor de  $pH_{H_2O}$  atual do solo (relação 1:2,5 solo:água) e MO é o teor de matéria orgânica do solo (dag/kg). Para condições de campo, esses autores sugeriram que a NC estimada deveria ser multiplicada por um fator de 2 para atingir o pH desejado.

Defelipo et al. (1972) fizeram uma modificação na fórmula de Keeney e Corey (1963). Para esses autores, a NC teria que ser suficiente para assegurar a neutralização da acidez trocável e, portanto, teria que elevar o pH do solo a 6,0, uma vez que a faixa de precipitação do  $Al^{3+}$  ocorria entre pH 5 e 6. Defelipo et al. (1972) substituíram o pH 6,5 para 6,0 na fórmula de Keeney e Corey (1963) e propuseram a seguinte equação:

$$NC = 1,6 (6,0 - pH) MO$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); pH é o valor de  $pH_{H_2O}$  atual do solo (relação 1:2,5 solo:água) e MO é o teor de matéria orgânica do solo (dag/kg).

O método de recomendação proposto por Defelipo et al. (1972) superestimou a NC em 21 amostras de solos de Minas Gerais, segundo Alvarez V. et al. (1990a, b). Esses autores verificaram que o método de Defelipo et al. (1972) recomendou em média mais de 10 t/ha de calcário, o que elevou o pH dos solos a um valor médio de 6,46. Posteriormente, Alvarez V. (1996) utilizou dados de solos de cafeicultura no Estado de Minas Gerais e desenvolveu nova fórmula baseada no teor de matéria orgânica para estimar a NC para elevar o pH do solo a 6,0:

$$NC = 1,87^{**}[MO (6 - pH)]^{0,731118} \quad R^2 = 0,797$$

em que NC é a necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %); pH é o valor de  $pH_{H_2O}$  atual do solo (relação 1:2,5 solo:água) e MO é o teor de matéria orgânica do solo (dag/kg).

Nos Estados da região Sul do Brasil (Rio Grande do Sul e Santa Catarina), as primeiras recomendações da NC surgiram entre o final da década de 60 e início da década de 70, quando da criação de programas regionais que tinham como objetivo corrigir a acidez e a fertilidade dos solos dessa região. Nesses Estados, a NC é estimada com base na solução tamponada denominada SMP, cuja sigla corresponde às iniciais dos autores do método: Shoemaker, MacLean e Pratt (SHOEMAKER et al., 1961).

O uso de solução tampão para determinar a NC foi proposto inicialmente por Brown (1943). Esse autor desenvolveu uma solução composta por acetato de amônio 1 mol/L tamponada a pH 7,0 e recomendou a medida do pH de equilíbrio da suspensão solo:solução tampão na relação 1:10. A principal limitação do método de Brown (1943) era o decréscimo pouco acentuado no pH de equilíbrio após a adição da solução tampão devido ao elevado poder tamponante do acetato de amônio.

Com base no trabalho de Brown (1943), Woodruff (1948) desenvolveu uma solução composta por p-nitrofenol, acetato de cálcio 0,5 mol/L e óxido de magnésio tamponada a pH 7,0 e recomendou a medida do pH de equilíbrio na relação 5:5:10 (solo:água:solução tampão). No método de Woodruff (1948), o decréscimo do pH de equilíbrio após a adição da solução tampão era linear até pH 6,0. No entanto, esse método foi criticado por recomendar apenas a metade da NC real (determinada pelo método da incubação com  $\text{CaCO}_3$ ) para os solos de Ohio, EUA (McLEAN et al., 1960).

Shoemaker et al. (1961) desenvolveram uma solução com maior capacidade tampão (solução SMP), composta por p-nitrofenol, acetato de cálcio anidro, cloreto de cálcio dihidratado, trietanolamina e cromato de potássio, tamponada a pH 7,5. Embora o poder tamponante da solução SMP seja mais fraco que o da solução proposta por Woodruff (1948), o tamponamento da solução SMP ocorre em uma faixa mais ampla de pH (entre 4,8 e 6,8, aproximadamente) (ROSSA, 2006).

O método SMP (SHOEMAKER et al., 1961) começou a ser utilizado no Estado do Rio Grande do Sul para a recomendação da NC em 1964, após a operacionalização de um acordo entre a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a Universidade de Wisconsin, EUA (KAMINSKI et al., 2007). Em 1968, o método SMP foi adotado pela Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS), por ocasião de sua criação.

No entanto, a composição da solução SMP empregada nesses Estados é diferente da composição da solução original proposta por Shoemaker et al. (1961). Na solução SMP atualmente utilizada nos Estados da região Sul do Brasil, a relação da suspensão solo:água:solução SMP (10:10:5) é menor que na solução original (10:10:20) e, com exceção do acetato de cálcio anidro, os componentes são utilizados no dobro da concentração proposta na solução original (TEDESCO et al., 1995).

O método SMP estima a NC com base no decréscimo do pH de uma suspensão de solo:água:solução tampão SMP tamponada a pH 7,5. Após a mistura do solo com a solução tampão, quanto maior o teor de acidez potencial do solo, mais o pH da suspensão se aproxima

do pH do solo. A NC estimada por esse método está relacionada ao pH de referência, ou seja, ao valor do pH do solo mais adequado ao desenvolvimento das culturas. Para determinar a NC para elevar o pH do solo ao valor desejado (pH de referência), utiliza-se o método de incubação com  $\text{CaCO}_3$ .

A NC para elevar o pH do solo ao valor desejado, em geral 6,5, 6,0 ou 5,5, é correlacionada com o  $\text{pH}_{\text{SMP}}$  de uma série de solos da região, obtendo-se uma curva de calibração do método. Essa curva, definida por uma equação de regressão que relaciona a NC para atingir o pH desejado em função do  $\text{pH}_{\text{SMP}}$ , é utilizada para determinar a NC para cada valor de  $\text{pH}_{\text{SMP}}$ , que é apresentada em forma de tabelas.

O método SMP possui como vantagens a facilidade de execução em laboratório e a fundamentação teórica adequada, além de estimar a acidez potencial do solo por meio do  $\text{pH}_{\text{SMP}}$  conforme a seguinte equação proposta por Kaminski et al. (2002) para solos da região Sul do país:

$$\text{HAI} = e^{10,665 - 1,1483 \text{pH}_{\text{SMP}}}/10$$

em que HAI é o teor de acidez potencial do solo ( $\text{cmol}/\text{dm}^3$ ) e  $\text{pH}_{\text{SMP}}$  é o pH medido na suspensão solo:água:solução SMP (relação 10:10:5).

O método SMP também foi adaptado para os solos do Estado de São Paulo (RAIJ et al., 1979; QUAGGIO et al., 1985), conforme descrito anteriormente.

Uma das limitações do método SMP é que as tabelas de recomendação da NC devem ser preparadas para os solos da região de abrangência do método (KAMINSKI et al., 2007). Isso se dá porque a curva de calibração de uma solução tampão é função do grupo de solos utilizado na calibração do método e, portanto, é imprescindível que se utilize solos que contemplem todas as faixas de acidez ocorrentes na região.

Outra limitação do método SMP é que em solos pouco tamponados, como os solos da região Sul do país ( $< 25\%$  de argila e  $\text{pH}_{\text{SMP}} > 6,3$ ), a NC para atingir o pH desejado pode ser subestimada (KAMINSKI et al., 2007). Para esses solos, a NC para atingir o pH desejado é baseada nos teores de matéria orgânica e de acidez trocável do solo, de acordo com as equações a seguir (CQFSRS/SC, 2004):

$$\text{NC}_{5,5} = -0,653 + 0,480 \text{MO} + 1,937 \text{Al}^{3+}$$

$$\text{NC}_{6,0} = -0,516 + 0,805 \text{MO} + 2,435 \text{Al}^{3+}$$

$$\text{NC}_{6,5} = -0,122 + 1,193 \text{MO} + 2,713 \text{Al}^{3+}$$

em que  $\text{NC}_{5,5}$ ,  $\text{NC}_{6,0}$  e  $\text{NC}_{6,5}$  correspondem, respectivamente, à necessidade de calagem (t/ha de calcário com PRNT 100 %) para atingir  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  (relação 1:1 solo:água) 5,5, 6,0 e 6,5; MO

é o teor de matéria orgânica do solo (dag/kg) e  $Al^{3+}$  é o teor de acidez trocável do solo ( $cmol_c/dm^3$ ).

## 2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A calagem é a prática agrícola mais comum para corrigir a acidez dos solos. No entanto, diversidade de métodos de recomendação propostos desde o início da adoção dessa prática no país mostra que não há um consenso sobre o método de recomendação mais adequado para estimar a NC dos solos brasileiros. A seguir, é apresentada uma síntese sobre o histórico das recomendações de calagem no país.

As primeiras recomendações da NC no Brasil com base em análise de solo surgiram na década de 1950. Nessa época, as indicações da NC não eram exatas e nem havia um método de ampla utilização no país. O surgimento de programas para o estudo da fertilidade dos solos e aumento da produtividade das culturas, entre as décadas de 1950 e 1960, impulsionaram o desenvolvimento das recomendações de adubação e calagem no Brasil.

Em meados da década de 1950, a recomendação da NC era feita para elevar o pH do solo a um valor desejado, em geral 6,5. Essa recomendação era baseada na relação entre o pH e a saturação por bases do solo e foi inicialmente adotada no Estado de São Paulo. Posteriormente, a recomendação passou a ser baseada no  $pH_{SMP}$  e foi adotada, em meados da década de 1960 como o método oficial de recomendação da NC nos Estados da região Sul do país.

Com o conhecimento dos efeitos deletérios do  $Al^{3+}$  para o desenvolvimento das culturas, a NC passou a ser recomendada com o objetivo de neutralizar a acidez trocável do solo. Em meados da década de 1960, esse critério foi introduzido no Estado de São Paulo e na maioria dos Estados brasileiros, exceto nos Estados da região Sul, que utilizavam como critério o  $pH_{SMP}$  nas recomendações de calagem.

O avanço das pesquisas em fertilidade do solo revelou que o teor de acidez trocável do solo era insuficiente para suprir a demanda por  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  de culturas mais exigentes. No fim da década de 1970, a exigência nutricional da cultura passou, então, a ser considerada nos métodos de recomendação da NC do Estado de Minas Gerais. Dez anos depois, a capacidade tampão do solo foi incorporada na fórmula de cálculo da NC desse Estado, que já era baseada nos teores de acidez trocável e Ca e Mg trocáveis.

No início da década de 1980, o Estado de São Paulo começou a estimar a NC para elevar a saturação por bases a valores preestabelecidos para diferentes culturas. Atualmente,

esse é o método oficial de recomendação da NC do Estado de São Paulo e é utilizado em diversos Estados da região Sudeste e Centro-Oeste do país.

No fim da década de 1990, o método de recomendação baseado na neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis foi aprimorado, com a introdução da tolerância da cultura por acidez trocável ( $Al^{3+}$ ) em sua fórmula de cálculo. Esse método é utilizado atualmente no Estado de Minas Gerais como o método oficial de recomendação da NC e é adotado em Estados da região Sudeste, Norte e Nordeste do país, sobretudo em áreas de Cerrado.

### 3. REFERÊNCIAS

ALVAREZ V., V. H. Correlação e calibração de métodos de análise de solos. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (eds.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento Sustentado**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. p. 615-646.

ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L. E.; SANTOS, A. R. dos. Solos corrigidos com doses estimadas a partir de diferentes critérios para definir a necessidade de calagem. 1. Valores de pH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 22, 1989, Recife. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Sol, 1990a. p. 278-279.

ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L. E.; SANTOS, A. R. dos. Solos corrigidos com doses estimadas a partir de diferentes critérios para definir a necessidade de calagem. 2. Teores de  $Ca^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 22, 1989, Recife. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1990b. p. 276-277.

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. (eds.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.

ALVAREZ V., V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (eds.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 43-60.

BROWN, I. C. A rapid method of determining exchangeable hydrogen and total exchangeable bases of soils. **Soil Science**, v. 56, n. 5, p. 353-358, 1943.

CATANI, R. A.; ALONSO, O. Avaliação da exigência de calcário do solo. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, v. 26, p. 141-156, 1969.

CATANI, R. A.; GALLO, J. R. Avaliação da exigência em calcário dos solos do Estado de São Paulo, mediante correlação entre o pH e a porcentagem da saturação em bases. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 30, n. 1/3, p. 49-60, 1955.

CATE, R. **Sugestões para adubação na base de análise de solo**. Recife: North Carolina State University/International Soil Test Project, 1965. 16p.

COLEMAN, N. T.; KAMPRATH, E. J.; WEED, S. B. Liming. **Advances in Agronomy**, v. 10, p. 475-522, 1959.

COLEMAN, N. T.; THOMAS, G. W. The Basic Chemistry of Soil Acidity. **Soil Acidity and Liming**, v. 12, p.1-41, 1967.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CFSEMG (Lavras, MG). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 3ª aproximação**. Belo Horizonte, 1978. 80p.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CFSEMG (Lavras, MG). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 4ª aproximação**. Lavras, 1989. 159p.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFSRS/SC. **Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul, 2004.

FREITAS, L. M. M.; PRATT, P. F.; VETTORI, L. Testes rápidos para estimar as necessidades em calcário de alguns solos de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 3, n. 1 p.59-164, 1968.

DEFELIPO, B. V.; BRAGA, J. M.; SPIES, C. Comparação entre métodos de determinação da necessidade de calcário de solos de Minas Gerais. **Experientiae**, v. 13, n. 4, p. 111-136, 1972.

FREIRE, F. M.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V, V. H.; MELLES, C. C. A. **Calagem, gessagem e adubação do cafeeiro**. Belo Horizonte, EPAMIG, 1984. 20p.

HELYAR, K. R.; PORTER, W. M. Soil acidification, its measurements and the processes involved. **Soil Acidity and Plant Growth**, p. 61-101, 1989.

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

KAMINSKI, J.; SILVA, L. S. da.; CERETTA, C. A.; SANTOS, R. dos. Acidez e calagem em solos do sul do Brasil: Aspectos históricos e perspectivas futuras. In: CERETTA, C. A.; SILVA, L. S. da; REICHERT, J. M. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 5, p. 307-332, 2007.

KAMPRATH, E. J. Crop response to lime on soils in the tropics. **Soil acidity and liming**, n. soilacidityandl, p. 349-368, 1984.

- KAMPRATH, E. J. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 34, n. 2, p. 252-254, 1970.
- KEENEY, D. R.; COREY, R. B. Factors affecting the lime requirements of Wisconsin soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 27, n. 3, p. 277-280, 1963.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 528p.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. São Paulo: Biblioteca Agronômica Ceres, 1967. 606p.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.
- McLEAN, E. O.; SHOEMAKER, H. E.; HOURIGAN, W. R. Some effects of aluminium on lime requirement tests of soils. **Transactions 7th int. Congr. Soil Sci.**, v. 2, p. 142-151, 1960.
- MOHR, W. **A influência da acidez sobre a fertilidade do solo**. 1960. 23p.
- MOTTA, A. C. V.; MELO, V. de F. Química dos solos ácidos. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (eds.). **Química e mineralogia do solo: Parte 2-Aplicações**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 313-380.
- PAULA, M. B. de; ALVAREZ V., V. H.; NOGUEIRA, F. D. Determinação da necessidade de calagem dos solos. **Informe Agropecuário**, v. 15, n. 170, p.45-55, 1991.
- PEECH, M. Hydrogen-ion activity. **Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties**, n. methodsofsoilinlab, p. 914-926, 1965.
- QUAGGIO, J. A. Métodos de laboratório para calagem em solo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 15, 1983, Campinas. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1983. p. 33-48.
- QUAGGIO, J. A.; Van RAIJ, B.; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 16, n. 3, p. 245-260, 1985.
- RAIJ, B. van. **Avaliação de fertilidade do solo**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1981. 142p.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; ZULLO, M. A. T. O método tampão SMP para determinação da necessidade de calagem de solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, v. 38, n. 1, p. 57-69, 1979.
- RAIJ, B. van; KUPPER, A. Capacidade de troca de cátions em solos: estudo comparativo de alguns métodos. **Bragantia**, v. 25, p. 327-336, 1966.

REEVE, N. G.; SUMNER, M. E. Lime requirements of Natal Oxisols based on exchangeable aluminum. **Soil Science Society of America Journal**, v. 34, n. 4, p. 595-598, 1970.

ROSSA, U. B. **Estimativa de calagem pelo método SMP para alguns solos do Paraná**. 2006. 137f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

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

SOUSA, D. M. G. de; MIRANDA, L. N. de; OLIVEIRA, S. A. de. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.

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

THOMAS, G. W. Exchangeable Cations. In: **Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties**. Madison: ASA-SSSA, 1982. p. 159-165.

VEITCH, F. P. The estimation of soil acidity and the lime requirements of soils. **Journal of the American Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 1120-1128, 1902.

VETTORI, L. **Determinação da necessidade de cal dos solos**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1948. 19p.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, Ministério da Agricultura, 1969. 24p.

WIETHÖLTHNER, S. **Calagem no Brasil**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2000. 104p.

WOODRUFF, C. M. Testing soils for lime requirement by means of a buffered solution and the glass electrode. **Soil Science**, v. 66, n. 1, p. 53-64, 1948.

WUTKE, A. C. P.; Acidez. In: MONIZ, A. C. (ed.). **Elementos de pedologia**. São Paulo: Polígono, Ed. da Univ. de São Paulo, 1972, p. 149-165.

## CAPÍTULO II

### MÉTODOS TRADICIONAIS E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MÉTODOS DE RECOMENDAÇÃO DA NECESSIDADE DE CALAGEM PARA SOLOS DE MINAS GERAIS

#### RESUMO

A estimativa adequada da necessidade de calagem (NC) para um solo tem sido extensamente discutida desde os primeiros usos da calagem no Brasil, resultando em inúmeros métodos de recomendação propostos ao longo dos anos. Os objetivos deste estudo foram: reavaliar os métodos tradicionais de recomendação da NC utilizados no Brasil e desenvolver novos métodos para estimar a NC para solos do Estado de Minas Gerais. Os tratamentos originaram-se do fatorial  $24 \times (1 + 7 + 2)$ , constituído por 24 solos e 10 doses de calcário, dispostos em blocos completos casualizados, com quatro repetições. As unidades experimentais consistiram de sacos plásticos contendo  $0,5 \text{ dm}^3$  da fração terra fina ( $< 2 \text{ mm}$ ) de cada solo coletado na camada de 0 - 20 cm em áreas sob floresta nativa e Cerrado no Estado de Minas Gerais. Os solos foram incubados durante 60 d à 80 % da capacidade de campo com calcário dolomítico (com 92 % de poder relativo de neutralização total), cujas doses foram determinadas por sete métodos tradicionais de recomendação da NC. Além disso, foram incluídos o tratamento controle (sem correção) e duas doses adicionais para melhor constituir o espaço experimental. Os métodos tradicionais de recomendação são baseados nos seguintes critérios: acidez trocável, saturação por bases, acidez trocável e teores de Ca e Mg (duas versões propostas para o Estado de Minas Gerais), pH em solução tampão SMP, acidez potencial e teor de matéria orgânica. Ao fim do período de incubação, o  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  foi determinado numa relação 1:2,5 de solo:água utilizando água destilada. Outras características relacionadas com a acidez do solo também foram determinadas. Os resultados obtidos pelo procedimento de incubação foram utilizados para construir as curvas de neutralização. Isso foi feito por meio da relação entre o pH resultante e as doses de calcário adicionadas. As equações de regressão calculadas a partir das curvas de neutralização foram usadas para determinar a quantidade de calcário necessária para atingir  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} 5,8$  ( $\text{NC}_{5,8}$ ) ou  $6,0$  ( $\text{NC}_{6,0}$ ). Funções relacionando a NC determinada por incubação ( $\text{NC}_{5,8}$  e  $\text{NC}_{6,0}$ ) com  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  desejado -  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  inicial) multiplicado pelo teor de matéria orgânica ou pelo teor de acidez potencial de 17 solos consistiram nos novos métodos de recomendação da NC

desenvolvidos neste estudo. A NC estimada por cada um dos métodos tradicionais e novos métodos de recomendação foram relacionadas com a NC determinada por incubação por meio de análises de regressão linear. Os resultados deste estudo revelaram que o método da acidez trocável subestima a NC e os demais métodos tradicionais de recomendação superestimam a NC, conforme determinada pelo método de incubação padrão para atingir pH 5,8 ou 6,0. A NC estimada pelos novos métodos de recomendação coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0, assim como a NC estimada pelo método SMP coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 6,0. Os novos métodos são melhores que os métodos tradicionais de recomendação, exceto o método SMP, pois estimam com exatidão a quantidade de calcário necessária para atingir o valor de pH desejado. A NC estimada pelos novos métodos de recomendação pode ser selecionada por meio de um algoritmo, que busca a mínima NC para atender as exigências nutricionais da planta (Ca + Mg) sem exceder o teor de acidez potencial, o que poderia aumentar excessivamente o pH do solo.

**Palavras-chave:** dose de calcário, solos ácidos, acidez potencial, matéria orgânica.

# TRADITIONAL METHODS AND DEVELOPMENT OF NEW LIME REQUIREMENT METHODS TO SOILS FROM MINAS GERAIS STATE

## ABSTRACT

The suitable evaluation of lime requirement (LR) for a given soil has been discussed extensively since the first uses of liming in Brazil, resulting in numerous LR methods that have been developed over the years. The objectives of this study were to re-evaluate traditional LR methods used in Brazil and develop new methods to predict LR to soils from Minas Gerais State. The treatments derived from a factorial combination ( $24 \times (1 + 7 + 2)$ ) of 24 soils and 10 lime rates, arranged in a randomized complete block design with four replications per treatment. The experimental units consisted on plastic bags containing 0.5 dm<sup>3</sup> of the fine earth fraction (< 2 mm) of each soil collected in the 0 - 20 cm layer from areas under native forest and savanna (Cerrado) in the Minas Gerais State. These soils were incubated for 60 days at 80 % of field water capacity with amounts of dolomitic limestone (with 92 % relative total neutralizing power) as determined by seven traditional LR methods. In addition, a control treatment (no amendments added) and two additional lime rates were included to better form the experimental space. The traditional LR methods are based on the following criteria: exchangeable acidity, base saturation, exchangeable acidity and Ca and Mg levels (two versions to the Minas Gerais State), SMP buffer pH, potential acidity and organic matter content. At the end of the incubation period, soil pH<sub>w</sub> was determined in a 1:2.5 soil to water ratio using distilled water. Other soil acidity-related characteristics were also determined. Results obtained from the incubation procedure were used to construct neutralization curves. This was done by plotting the resultant pH due to the addition of the amounts of lime added. The regression equations that were calculated from these neutralization curves were used to determine the amount of lime needed to achieve pH<sub>w</sub> 5.8 (LR<sub>5.8</sub>) or 6.0 (LR<sub>6.0</sub>). Functions relating the incubation LRs (LR<sub>5.8</sub> and LR<sub>6.0</sub>) with ΔpH (target pH<sub>w</sub> - initial pH<sub>w</sub>) multiplied by either organic matter content or potential acidity of 17 soils consisted in the new LR methods developed in this study. LR as predicted by each traditional and new LR method was related to incubation LR through linear regression analysis. Results from this study revealed that the exchangeable acidity method underestimates the LR and the other traditional LR methods overestimate the LR, as determined by the standard incubation method to achieve pH 5.8 or 6.0. LR predicted by the new methods was coincident to the incubation LR to achieve pH 5.8 or 6.0, as well as the

LR predicted by the SMP method was coincident to the incubation LR to achieve pH 6.0. The new methods were found to be better than the traditional LR methods, except the SMP method, as they accurately predict the amount of lime needed to achieve the desired target pH. The LR predicted by the new methods can be selected by using an algorithm, which seeks the minimum LR to meet the plant nutrient requirements (Ca + Mg) and avoid exceeding in amount the potential acidity, what could excessively increase the soil pH.

**Key words:** lime rate, acid soils, potential acidity, organic matter.

## 1. INTRODUÇÃO

No Estado de Minas Gerais, especialmente na região dos cerrados, os solos predominantes são os Latossolos que, em razão de suas características físicas e topografia favoráveis, têm permitido o desenvolvimento de uma agricultura altamente tecnificada. No entanto, a deficiência generalizada de nutrientes, sobretudo de Ca, Mg e P, associada à elevada acidez presente na camada explorada pelas raízes, exigem que esses solos sejam corrigidos e adubados de maneira adequada para a obtenção de altas produtividades.

No Brasil, existem diversos métodos de recomendação da necessidade de calagem (NC). Atualmente, destacam-se três métodos, os quais buscam: i) neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg (ALVAREZ V.; RIBEIRO, 1999), ii) elevação da saturação por bases a valor adequado para a cultura (RAIJ, 1981) e iii) elevação do pH do solo até definido valor considerando a capacidade tampão da acidez do solo por meio da solução tampão SMP (SHOEMAKER et al., 1961). Esses métodos variam em seus objetivos e critérios e, por isso, recomendam diferentes doses de calcário para o mesmo solo.

Os critérios mais comuns considerados nos métodos tradicionais de recomendação de calagem no país incluem  $pH_{H_2O}$ , pH medido em solução tamponada ( $pH_{SMP}$ ), teor de acidez trocável ( $Al^{3+}$ ), teor de acidez potencial (HAl), capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (T), teores de Ca e Mg exigidos pela cultura (X), saturação por bases (V) e saturação por acidez trocável (m) ou teor de matéria orgânica. No entanto, não existe um consenso sobre qual método é o mais adequado para estimar a dose de calcário.

A estimativa da dose adequada de calcário depende das características do solo e das exigências da cultura, uma vez que são dois os objetivos fundamentais da calagem: correção da acidez, buscando diminuir os efeitos tóxicos de altas concentrações de Al e Mn e correção das deficiências de Ca e Mg. Portanto, um método adequado de recomendação deverá diminuir a acidez atual (trocável) do solo a níveis toleráveis pela cultura e, ao mesmo tempo, elevar o teor de Ca e Mg do solo a níveis que atendam às exigências da planta. O método deve ainda evitar qualquer possibilidade de supercalagem, uma vez que a calagem em excesso é tão prejudicial quanto a acidez elevada, com o agravante de ser muito mais difícil de ser corrigida. Os efeitos negativos de uma supercalagem, considerando o aspecto do estado nutricional das plantas, estão geralmente ligados a deficiências de micronutrientes catiônicos induzidas pelo alto valor de pH (ADAMS, 1984).

Diversos estudos já comprovaram que a NC estimada por certos métodos de recomendação não foi suficiente para elevar o pH do solo ao valor desejado e, assim, neutralizar a acidez trocável do solo ou suprir as exigências nutricionais das plantas por meio

da elevação da saturação por bases ao valor esperado (RAIJ et al., 1983; QUAGGIO, 1983; ALVAREZ V. et al., 1990a, b; BORGES Jr., 1998; FREITAS, 1998).

Diante da diversidade de métodos de recomendação da NC em uso no país e dos relatos constantes na literatura de que o método não estimou suficientemente a NC para o solo, surge a seguinte questão: quais critérios deveriam ser considerados para o desenvolvimento de métodos de recomendação mais eficientes? Para tentar responder essa questão, realizou-se este estudo com os seguintes objetivos: reavaliar os métodos tradicionais de recomendação utilizados no país e desenvolver novos métodos para estimar a NC para os solos de Minas Gerais.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Solos (DPS) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), no período de março a abril de 2015.

### **2.1 Caracterização das amostras de solo**

Os solos foram coletados na camada superficial (0-20 cm) em áreas sob vegetação natural de cerrado e de mata localizadas em diversos municípios do Estado de Minas Gerais (Quadro 1). Foram selecionados solos com pH em água (1:2,5) < 5,5 e ampla variação nas características químicas e de textura. Após a coleta, as amostras dos solos foram passadas em peneira de malha de 4 mm e secas ao ar. Depois de secas e homogeneizadas, retirou-se uma subamostra de cada amostra de solo, a qual foi passada em peneira com malha de 2 mm e submetida à caracterização física, química e mineralógica.

A caracterização física das amostras de solo foi realizada no Laboratório de Física do Solo do DPS/UFV. A densidade do solo foi determinada pelo método da proveta (EMBRAPA, 1997). A análise granulométrica (areia grossa, areia fina, silte e argila) foi realizada segundo Ruiz (2005), a qual foi precedida por dispersão química com NaOH 0,1 mol/L e dispersão mecânica via agitação lenta (50 rpm, 16 h). A fração areia foi separada por tamisação e as frações silte e argila foram separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (GEE; OR, 2002). A classificação textural das amostras foi realizada de acordo com Santos et al. (2015).

Quadro 1. Classificação e localização dos solos.

| N. | Classificação                         | Local                    | Codificação            | Posição Geográfica                |
|----|---------------------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 1  | Gleissolo Melânico Tb distrófico      | Lavras - MG              | GMbd_Lav               | sem informação                    |
| 2  | Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico | Rio Paranaíba - MG       | LVA <sub>d1</sub> _RP  | 19° 13' 46,3" S 46° 10' 19,5" O   |
| 3  | Latossolo Vermelho distrófico         | Conceição da Barra - MG  | LV <sub>d</sub> _CB    | 21° 13' 54,0" S 44° 27' 47,8" O   |
| 4  | Latossolo Amarelo Ácrico típico       | Araguari - MG            | LAW_Arag               | 18° 36' 3,5" S 48° 12' 23,3" O    |
| 5  | Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico | Viçosa - MG              | LVA <sub>d1</sub> _Viç | sem informação                    |
| 6  | Latossolo Vermelho-Amarelo alumínico  | Teixeiras - MG           | LVA <sub>a</sub> _Tei  | 20° 33' 54,74" S 42° 52' 21,45" O |
| 7  | Latossolo Vermelho Amarelo distrófico | Viçosa - MG              | LVA <sub>d2</sub> _Viç | sem informação                    |
| 8  | Latossolo Vermelho distrófico         | Uberlândia - MG          | LV <sub>d1</sub> _Ubl  | 18° 50' 10,4" S 48° 8' 9,9" O     |
| 9  | Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico | Viçosa - MG              | LVA <sub>d3</sub> _Viç | sem informação                    |
| 10 | Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico | Rio Paranaíba - MG       | LVA <sub>d2</sub> _RP  | 19° 13' 45,1" S 46° 11' 55,3" O   |
| 11 | Latossolo Vermelho distrófico         | Bocaiúva - MG            | LV <sub>d</sub> _Boc   | 17° 19' 15,88" S 43° 46' 25,67" O |
| 12 | Latossolo Vermelho distrófico         | Sete Lagoas - MG         | LV <sub>d</sub> _SL    | sem informação                    |
| 13 | Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico | Coimbra - MG             | PVA <sub>d</sub> _Coi  | 20° 49' 35,11" S 42° 46' 2,78" O  |
| 14 | Cambissolo Háplico Tb distrófico      | Coimbra - MG             | CX <sub>bd</sub> _Coi  | 20° 49' 53,91" S 42° 45' 39,22" O |
| 15 | Latossolo Vermelho distrófico         | Lavras - MG              | LV <sub>d</sub> _Lav   | sem informação                    |
| 16 | Latossolo Vermelho ácido              | Uberlândia - MG          | LV <sub>w</sub> _Ubl   | 18° 54,5' 8" S 48° 11' 6,9" O     |
| 17 | Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico | Senhora de Oliveira - MG | PVA <sub>d</sub> _SO   | 20° 46' 56,0" S 43° 20' 48,0" O   |
| 18 | Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico | Itutinga - MG            | LVA <sub>d</sub> _Itu  | 21° 17' 49,8" S 44° 39' 10,9" O   |
| 19 | Latossolo Amarelo distrófico          | Cataguases - MG          | LAd_Cat                | 21° 21' 13,24" S 42° 38' 17,37" O |
| 20 | Latossolo Vermelho distrófico         | Uberlândia - MG          | LV <sub>d2</sub> _Ubl  | 18° 51' 57,9" S 48° 09' 5,2" O    |
| 21 | Latossolo Amarelo distrófico          | Uberaba - MG             | LAd_Ubr                | 19° 0' 51,5" S 48° 12' 27,9" O    |
| 22 | Neossolo Quartzarênico órtico         | Itapagipe - MG           | RQo_Ita                | 19° 36' 12,1" S 49° 23' 59,7" O   |
| 23 | Latossolo Amarelo distrófico          | Varjão de Minas - MG     | LAd_VM                 | 18° 15' 34,3" S 45° 54' 3,4" O    |
| 24 | Neossolo Quartzarênico órtico         | Lavras - MG              | RQo_Lav                | sem informação                    |

A caracterização química das amostras de solo foi realizada no Laboratório de Fertilidade do Solo do DPS/UFV. O pH foi determinado em água ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ , relação solo:água 1:2,5) e em solução tampão SMP ( $\text{pH}_{\text{SMP}}$ , relação solo: $\text{CaCl}_2$ :solução-tampão 10:25:5). Utilizou-se solução de  $\text{CaCl}_2$  10 mmol/L e solução-tampão SMP proposta por Raij et al. (1979). P, K e Na foram extraídos por Mehlich-1 ( $\text{HCl}$  50 mmol/L +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12,5 mmol/L) e os micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu, foram extraídos por Mehlich-3 ( $\text{NH}_4\text{F}$  15 mmol/L +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  200 mmol/L +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  250 mmol/L +  $\text{HNO}_3$  13 mmol/L + EDTA 1 mmol/L), ambos na proporção solo:solução de 1:10. Os teores de Ca, Mg trocáveis e acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) foram extraídos por solução de  $\text{KCl}$  1 mol/L (1:10), e a acidez potencial (HA) foi extraída por  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  0,5 mol/L pH 7,0.

No extrato obtido, P foi dosado por espectrofotometria de absorção molecular (método colorimétrico), no comprimento de onda de 725 nm (BRAGA; DEFELIPO, 1974); K e Na foram dosados por fotometria de emissão em chama; os micronutrientes foram dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e Ca e Mg trocáveis foram dosados por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores de acidez trocável e acidez potencial foram dosados por titulação com  $\text{NaOH}$  0,025 mol/L (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997) padronizada com solução de biftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ), padrão primário.

Com base nos resultados obtidos pela análise do complexo sortivo, foi calculada a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T) e a efetiva (t), a saturação por bases (V) e a saturação por acidez trocável (m). O P remanescente foi determinado de acordo com Alvarez V. et. al. (2000). O teor de C de compostos orgânicos foi obtido por combustão via úmida da matéria orgânica, empregando solução de dicromato de potássio em meio ácido (WALKLEY; BLACK, 1934) e subsequente determinação do dicromato não reduzido pela titulação de oxirredução com  $\text{Fe}^{2+}$ . A conversão do teor de C de compostos orgânicos para matéria orgânica (MO) foi feita pelo fator de “Van Bemmelen” de 1,724 (100/58), assumindo-se que a matéria orgânica do solo contém aproximadamente 58 % de C.

A mineralogia da fração argila foi analisada por difratometria de raios-X (DRX), utilizando-se difratômetro PANalytical/X'Pert Pro do Laboratório de Mineralogia do DPS/UFV. Foram preparadas lâminas orientadas de argila natural utilizando-se a técnica do esfregão (THEISEN; HARWARD, 1962). O difratômetro foi equipado com tubo de Co e filtro de Ni e os difratogramas foram obtidos no intervalo de 4 a  $60^\circ 2\theta$ , com passo de  $0,017^\circ 2\theta$  e tempo de acumulação de 1 s por passo, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA..

## 2.2 Tratamentos

Os tratamentos originaram-se do fatorial 24 x (1 + 7 + 2), constituído por 24 solos e 10 doses de calcário. Os tratamentos foram dispostos em blocos casualizados, com quatro repetições, totalizando 960 unidades experimentais. As unidades experimentais corresponderam a sacos plásticos contendo 0,5 dm<sup>3</sup> de solo.

Para escolher as doses de calcário, foram utilizados os resultados das análises químicas de caracterização dos solos. Foram calculadas a NC para a cultura do milho empregando-se sete métodos tradicionais de recomendação (Quadro 2). Além da NC estimada por esses métodos, foram incluídos o tratamento controle (sem correção) e mais duas doses adicionais, escolhidas para melhor abranger o espaço experimental (Quadro 3). O corretivo utilizado consistiu de um calcário dolomítico, tipo *filler* (CaO e MgO: 340 e 130 g/kg, respectivamente; PN e PRNT: 93,10 e 92,35 %, respectivamente; Fe, Mn, Zn e Cu: 2.026, 194, 0 e 4 mg/kg, respectivamente) com acréscimo de CaCO<sub>3</sub> p.a. para obter relação molar entre Ca e Mg de 4:1. As doses de calcário foram aplicadas individualmente em cada unidade experimental. As amostras de solo foram incubadas durante 60 d, com umidade mantida em 80 % da capacidade de campo por meio de reposição periódica de água destilada. A capacidade de campo foi estimada a partir do equivalente de umidade do solo segundo a equação proposta por Ruiz et al. (2003):

$$CC = 0,081 + 0,888 EU \quad R^2 = 0,910$$

em que CC é a capacidade de campo (kg/kg) e EU é o equivalente de umidade (kg/kg).

Os sacos plásticos foram mantidos abertos durante o dia e fechados durante a noite para permitir as trocas gasosas. Aos 15, 30 e 45 d após o início da incubação, o pH do solo foi medido no tratamento controle e em quatro tratamentos com doses de calcário para monitorar a completa reação do calcário no solo. As medidas de pH ao fim do período de incubação foram utilizadas para determinar a curva de neutralização para cada solo.

## 2.3 Características relacionadas à acidez dos solos avaliadas após o período de incubação

Ao fim do período de incubação, foram coletadas amostras de todas as unidades experimentais. Essas amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2 mm para a análise das seguintes características: pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (1:2,5); Ca e Mg trocáveis e acidez trocável (Al<sup>3+</sup>), extraídos com KCl 1 mol/L; acidez potencial (HA1), extraída por Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol/L pH 7,0 e micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu), extraídos por Mehlich-3.

Quadro 2. Métodos tradicionais de recomendação da necessidade de calagem (NC)<sup>1/</sup> utilizados no estudo.

| Método             | Objetivo  | Fórmula de cálculo   | Referência                                  |
|--------------------|---|--|---|
| Al <sup>2/</sup>   | Neutralização da acidez trocável (Al <sup>3+</sup> )  | NC = 1,5 Al <sup>3+</sup>  | Cate (1965)                                 |
| V50 <sup>3/</sup>  | Elevação da saturação por bases a 50 %  | NC = (V <sub>e</sub> - V <sub>a</sub> ) T/100                        | Raij (1981)                                 |
| MG5A <sup>4/</sup> | Neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura – 5ª Aproximação | NC = Y [Al <sup>3+</sup> - (m <sub>t</sub> t/100)] + [X - (Ca + Mg)] | Alvarez V.; Ribeiro (1999)                  |
| MG4A <sup>5/</sup> | Neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis – 4ª Aproximação  | NC = Y Al <sup>3+</sup> + [X - (Ca+Mg)]                              | CFSEMG (1989)                               |
| SMP <sup>6/</sup>  | Correção da acidez para elevar o pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 com base no pH <sub>SMP</sub>   | Tabela para determinação da NC                                       | Shoemaker et al. (1961); Raij et al. (1979) |
| HAl <sup>7/</sup>  | Correção da acidez considerando o teor de acidez potencial  | NC = -0,086 + 0,7557 HAl   | Teixeira et al. (2014)                      |
| pHMO <sup>8/</sup> | Elevação do pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica  | NC = 1,6 (6 - pH) MO   | Defelipo et al. (1972)                      |

<sup>1/</sup>A NC é expressa em t/ha de CaCO<sub>3</sub> ou de calcário com PRNT = 100 %. <sup>2/</sup>Al<sup>3+</sup> = teor de acidez trocável extraída com KCl 1 mol/L. <sup>3/</sup>V<sub>e</sub> = saturação por bases esperada (V<sub>e</sub> = 50 % para milho); V<sub>a</sub> = saturação por bases atual do solo; T = CTC<sub>pH7,0</sub> = Ca+Mg+K+Na+HAl em cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>. <sup>4,5/</sup>Y = variável com a capacidade tampão do solo e estimado de acordo com o valor de P remanescente pela equação proposta por Alvarez V. e Ribeiro (1999); X = variável com os requerimentos de Ca e Mg pelas culturas (X = 2 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> para milho). <sup>4/</sup>m<sub>t</sub> = máxima saturação por Al<sup>3+</sup> tolerada pela cultura (m<sub>t</sub> = 15 % para milho); t = CTC efetiva (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>). <sup>6/</sup>relação solo:CaCl<sub>2</sub> 10 mmol/L:solução-tampão 10:25:5, com solução SMP e tabela para determinação da NC para elevar o pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 proposta por Raij et al. (1979). <sup>7/</sup>HAl = teor de acidez potencial extraído com Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol/L tamponado a pH 7,0. <sup>8/</sup>pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, relação solo:água 1:2,5; MO = teor de matéria orgânica do solo (dag/kg) determinada pelo método Walkley-Black conforme Jackson (1964).

Quadro 3. Necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação e doses adicionais de calcário aplicadas nos solos.

| Solo                   | Métodos <sup>1/</sup> |      |      |       |       |      |       | Doses adicionais <sup>2/</sup> |       |       |                  |
|------------------------|-----------------------|------|------|-------|-------|------|-------|--------------------------------|-------|-------|------------------|
|                        | Al                    | V50  | MG5A | MG4A  | SMP   | HA1  | pHMO  | C                              | A1    | A2    | A3 <sup>3/</sup> |
|                        | t/ha                  |      |      |       |       |      |       |                                |       |       |                  |
| GMbd_Lav               | 3,95                  | 5,35 | 9,31 | 11,20 | 11,60 | 8,53 | 14,52 | 0,0                            | 2,00  | 13,00 |                  |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | 0,54                  | 3,78 | 1,74 | 2,41  | 5,10  | 6,35 | 11,61 | 0,0                            | 7,50  | 9,50  |                  |
| LVd_CB                 | 0,66                  | 1,91 | 2,42 | 2,90  | 3,20  | 3,25 | 4,95  | 0,0                            | 4,00  | 6,00  |                  |
| LAw_Arag               | 0,83                  | 3,28 | 3,20 | 3,54  | 4,40  | 5,03 | 10,67 | 0,0                            | 7,00  | 9,00  |                  |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | 1,30                  | 2,77 | 2,94 | 3,79  | 3,80  | 4,88 | 7,04  | 0,0                            | 0,70  | 6,00  |                  |
| LVAa_Tei               | 2,90                  | 6,03 | 5,60 | 6,90  | 11,60 | 9,78 | 23,87 | 0,0                            | 15,00 | 20,00 |                  |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | 0,80                  | 1,52 | 2,42 | 2,90  | 1,80  | 2,68 | 2,41  | 0,0                            | 3,20  | 3,50  |                  |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | 0,33                  | 2,92 | 0,20 | 0,79  | 4,40  | 5,87 | 8,71  | 0,0                            | 6,80  | 7,70  |                  |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | 2,97                  | 5,57 | 6,39 | 7,22  | 6,70  | 8,40 | 16,54 | 0,0                            | 1,50  | 12,50 |                  |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | 1,34                  | 4,41 | 3,64 | 4,15  | 6,70  | 6,86 | 15,21 | 0,0                            | 10,50 | 13,00 |                  |
| LVd_Boc                | 2,46                  | 4,62 | 4,80 | 5,74  | 6,70  | 7,44 | 20,54 | 0,0                            | 12,00 | 16,00 |                  |
| LVd_SL                 | 1,77                  | 3,72 | 2,08 | 3,25  | 6,70  | 6,92 | 13,03 | 0,0                            | 9,00  | 11,00 |                  |
| PVAd_Coi               | 0,69                  | 1,89 | 1,18 | 1,91  | 3,80  | 3,89 | 6,00  | 0,0                            | 4,40  | 5,00  |                  |
| CXbd_Coi               | 1,70                  | 2,70 | 4,16 | 4,63  | 2,70  | 4,13 | 7,69  | 0,0                            | 0,80  | 6,00  | 5,00             |
| LVd_Lav                | 1,96                  | 3,60 | 4,26 | 4,78  | 7,60  | 5,54 | 17,83 | 0,0                            | 10,50 | 14,00 |                  |
| LVw_Ubl                | 1,12                  | 2,95 | 3,32 | 3,60  | 2,20  | 4,46 | 10,37 | 0,0                            | 6,50  | 8,50  |                  |
| PVAd_SO                | 0,31                  | 2,58 | 0,91 | 1,32  | 2,70  | 4,79 | 5,60  | 0,0                            | 3,70  | 6,50  |                  |
| LVAd_Itu               | 1,08                  | 1,20 | 1,52 | 1,96  | 1,80  | 2,66 | 3,37  | 0,0                            | 0,50  | 4,00  |                  |
| LAd_Cat                | 1,59                  | 2,34 | 2,91 | 3,19  | 3,20  | 3,70 | 7,58  | 0,0                            | 0,80  | 5,60  | 4,50             |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | 0,94                  | 1,93 | 2,45 | 2,60  | 1,40  | 2,98 | 3,91  | 0,0                            | 4,50  | 5,00  |                  |
| LAd_Ubr                | 1,50                  | 3,08 | 2,55 | 2,78  | 4,40  | 4,88 | 8,15  | 0,0                            | 0,75  | 6,50  |                  |
| RQo_Ita                | 1,23                  | 0,87 | 0,54 | 0,83  | 1,80  | 2,69 | 4,24  | 0,0                            | 3,50  | 6,00  |                  |
| LAd_VM                 | 0,51                  | 1,17 | 1,84 | 1,88  | 0,70  | 1,93 | 2,36  | 0,0                            | 2,70  | 3,00  |                  |
| RQo_Lav                | 0,70                  | 0,82 | 1,98 | 1,97  | 0,00  | 1,18 | 0,59  | -                              | 2,50  | 3,00  | 1,50             |
| Menor                  | 0,31                  | 0,82 | 0,20 | 0,79  | 0,00  | 1,18 | 0,59  |                                |       |       |                  |
| Maior                  | 3,95                  | 6,03 | 9,31 | 11,20 | 11,60 | 9,78 | 23,87 |                                |       |       |                  |
| Média                  | 1,38                  | 2,96 | 3,02 | 3,59  | 4,38  | 4,95 | 9,45  |                                |       |       |                  |
| CV (%)                 | 66,5                  | 49,7 | 67,3 | 65,0  | 69,4  | 45,0 | 64,9  |                                |       |       |                  |

<sup>1/</sup>Al: neutralização da acidez trocável; V50: elevação da saturação por bases a 50 %; MG5A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura – 5ª Aproximação; MG4A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis – 4ª Aproximação; SMP: correção da acidez para elevar o pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 com base no pH<sub>SMP</sub>; HA1: correção da acidez considerando o teor de acidez potencial; pHMO: elevação do pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica. <sup>2/</sup>Doses adicionais escolhidas para melhor abranger o espaço experimental, C = controle (sem correção), exceto para RQo\_Lav. <sup>3/</sup>em substituição à uma das duas doses iguais de NC.

As características dos solos avaliadas após o período de incubação foram submetidas à análise de variância e o efeito das doses de calcário foi avaliado por análise de regressão. Foram realizadas análises de variância individuais para cada solo, em que avaliou-

se a homogeneidade das variâncias residuais (QMR) pela relação entre o maior e o menor QMR. Quando essa relação foi menor que 4:1, as variâncias foram consideradas homogêneas e os solos foram agrupados, realizando-se uma análise de variância para cada grupo de solos. Foram obtidos quatro grupos formados pelos seguintes solos, os quais são identificados por número conforme o quadro 1: grupo 1 (solos 13, 16, 17 e 18), grupo 2 (solos 3, 4, 8, 10, 11, 12, 15, 19, 20 e 22), grupo 3 (solos 5, 6, 7, 9, 14, 21 e 24) e grupo 4 (solos 1, 2 e 23).

Os coeficientes de regressão dos modelos ajustados para as características de cada solo foram testados usando-se o QMR da análise de variância realizada para o grupo no qual o solo em questão foi inserido.

Por meio da relação entre os valores de  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  após o período de incubação e as doses de calcário, foram obtidas equações de regressão, também denominadas curvas de neutralização, para cada um dos 24 solos. Com as curvas de neutralização, que foram obtidas pelo método padrão de incubação, foram estimadas a NC para atingir pH 5,8 ( $\text{NC}_{5,8}$ ) ou 6,0 ( $\text{NC}_{6,0}$ ). Essas doses de calcário ( $\text{NC}_{5,8}$  e  $\text{NC}_{6,0}$ ) foram substituídas nas equações de regressão para  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ , acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ), acidez potencial (HAl), Ca e Mg trocáveis e micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu), estimando-se os teores associados à  $\text{NC}_{5,8}$  ou  $\text{NC}_{6,0}$ .

## 2.4 Taxas de recuperação de Ca e Mg pelo extrator

As taxas de recuperação de Ca ( $\text{trCa}$ ) e Mg ( $\text{trMg}$ ) pelo extrator KCl 1 mol/L foram calculadas para o intervalo de doses compreendido entre  $\text{NC} = 0$  t/ha e NC estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ( $\text{NC}_{5,8}$ ) ou 6,0 ( $\text{NC}_{6,0}$ ). O cálculo foi feito pela seguinte equação:

$$\text{trNu-Ext} = 100 (t\text{Nu}_{\text{drC}} - t\text{Nu}_{\text{d0}}) / \text{drC}$$

em que  $\text{trNu}_i\text{-Ext}$  é a taxa de recuperação (%) do nutriente pelo extrator;  $t\text{Nu}_{\text{drC}}$  é o teor ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) do nutriente recuperado pelo extrator na dose recomendável de calcário;  $t\text{Nu}_{\text{d0}}$  é o teor ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) do nutriente recuperado pelo extrator sem a aplicação de calcário (d0) e  $\text{drC}$  é a dose recomendável de calcário (t/ha).

- $\text{drC}$ : corresponde à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ( $\text{NC}_{5,8}$ ) ou 6,0 ( $\text{NC}_{6,0}$ ), em t/ha.

## 2.5 Novos métodos de recomendação

Os novos métodos de recomendação da NC propostos neste estudo foram desenvolvidos por meio da relação entre a NC estimada pelas curvas de neutralização obtidas

pelo método de incubação padrão para atingir pH 5,8 ou pH 6,0 com características dos solos em seu estado natural (sem correção).

## 2.6 Correlação entre os métodos de recomendação

A NC estimada pelas curvas de neutralização obtidas pelo método de incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0 foram correlacionadas com a NC estimada pelos métodos novos e tradicionais de recomendação. Por meio do coeficiente angular ( $\beta_1$ ) da equação de regressão linear, foi possível indicar se os métodos novos e tradicionais de recomendação subestimam ou superestimam a NC, quando comparados com o método padrão.

## 2.7 Identidade entre os métodos de recomendação

Para comparar os métodos de recomendação da NC, utilizou-se o teste de identidade entre métodos proposto por Leite e Oliveira (2002). Segundo os autores,  $Y_J$  e  $Y_1$  são dois vetores de dados quantitativos, em que J indica um método alternativo e 1, o método padrão. Dois métodos serão considerados estatisticamente iguais se, simultaneamente, após o ajuste de uma regressão linear,  $Y_J = \beta_0 + \beta_1 Y_1 + \varepsilon$ ,  $\beta_0 = 0$  e  $\beta_1 = 1$ , e os valores de  $r_{Y_J}$  estiverem próximos a 1. Para testar se  $\beta_0 = 0$  ao mesmo tempo em que  $\beta_1 = 1$ , o procedimento combina o teste F ( $F_{H_0}$ ) modificado por Graybill (1976), com o qual se testam, simultaneamente, os parâmetros, através da hipótese  $H_0: \beta' = [0 \ 1]$ .

Além do teste F, é importante avaliar a exatidão do método alternativo em relação ao método padrão, por meio da quantificação do erro médio ( $\bar{e}$ ). Para verificar se o erro foi significativo, faz-se uso da estatística t, de forma que, se t calculado (t do erro médio) é menor que t tabelado para n-1 graus de liberdade, aceita-se a hipótese  $H_0$  de que o erro médio é igual a 0. Deve-se ter, ainda, um coeficiente de correlação alto (próximo de 1), mas como valores elevados de r são muito relativos, haja vista a possibilidade de ocorrer elevada dispersão de  $Y_J$  em relação a  $Y_1$ , compara-se o valor de r à expressão:  $1 - |\bar{e}|$ , ou seja,  $r \geq (1 - |\bar{e}|)$ .

Assim, o método alternativo será considerado igual ao método padrão para situações em que:  $F(H_0) < F_{0,05}(2, n-2)$ ,  $\bar{e} = 0$  (não-significativo) e  $r \geq (1 - |\bar{e}|)$ . Neste estudo, considerou-se o método da incubação como método padrão, e este foi comparado aos métodos tradicionais de recomendação e aos novos métodos de recomendação propostos, os quais foram considerados como métodos alternativos.

## 2.8 Escolha da necessidade de calagem a ser recomendada

Para escolher a NC a ser recomendada entre as estimadas pelos novos métodos de recomendação, utilizou-se um algoritmo (Figura 1) que considera como melhor estimativa da NC a que satisfaça a exigência da cultura por Ca e Mg sem, contudo, recomendar doses superiores à acidez potencial do solo.

Por esse algoritmo, os limites mínimo e máximo da NC são, respectivamente, X (exigência da cultura por Ca e Mg) e HAI (teor de acidez potencial do solo). O algoritmo é composto pelas etapas descritas a seguir:

a) Compara-se a NC estimada ( $NC_E$ ) pelos métodos de recomendação com X (exigência da cultura por Ca e Mg).

b) Se  $NC_E$  não for maior ou igual a X: compara-se  $NC_E$  com HAI.

Se  $NC_E$  não for menor ou igual a HAI:  $NC_E$  será a NC recomendada ( $NC_R$ ), em t/ha.

Se  $NC_E$  for menor ou igual a HAI: HAI será a NC recomendada ( $NC_R$ ), em t/ha.

c) Se  $NC_E$  for maior ou igual a X: compara-se  $NC_E$  com HAI.

Se  $NC_E$  não for menor ou igual a HAI: HAI será a NC recomendada ( $NC_R$ ), em t/ha.

Se  $NC_E$  for menor ou igual a HAI: X será a NC recomendada ( $NC_R$ ), em t/ha.

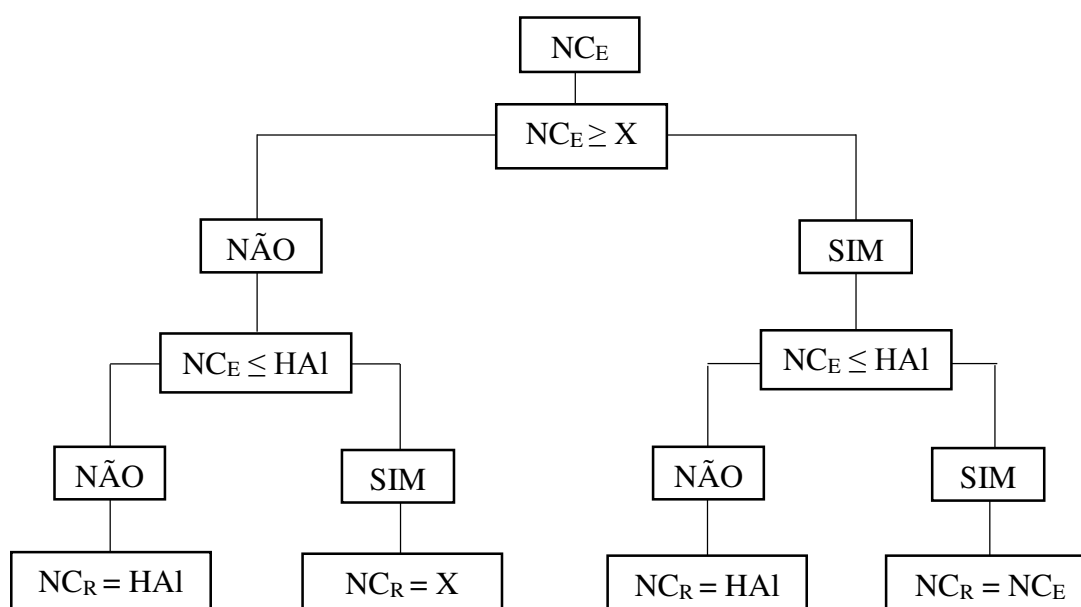


Figura 1. Fluxograma do algoritmo para escolha da necessidade de calagem (NC), em que:  $NC_E$  = NC estimada, X = exigência da cultura por cálcio e magnésio e  $NC_R$  = NC recomendada.

Para validar a escolha da NC pelo algoritmo proposto, utilizou-se a NC estimada pelos novos métodos de recomendação para os 24 solos do experimento e para outras 100 amostras de solos representativos do Estado de Minas Gerais, provenientes do Banco de Solos do Departamento de Solos da UFV.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Características das amostras de solo**

As características físicas das amostras de solos são apresentadas no quadro 4. A densidade dos solos ( $D_s$ ) variou de 0,88 a 1,55 kg/dm<sup>3</sup>, com os maiores valores nos solos mais arenosos, o que é consistente com a relação existente entre  $D_s$  e textura do solo. Com relação à textura, a fração argila mostrou-se dominante na maioria dos solos, com proporções variando de 46 a 88 % nos solos argilosos e muito argilosos. Por outro lado, a proporção de areia (areia grossa + areia fina) variou de 62 a 93 % nos solos de textura arenosa, com predomínio da classe textural franco-argilo-arenosa e presença de suas derivações menos argilosas, como franco-arenosa e areia.

Devido à diversidade do material de origem, os solos apresentaram grande variação textural. Solos originados de sedimentos argilosos ou de material proveniente do intemperismo do basalto e gnaiss tendem a ser mais argilosos do que aqueles desenvolvidos de arenito. Essas diferenças ocasionadas pelo material de origem podem ser verificadas, por exemplo, nos Latossolos Amarelos distróficos e Neossolos Quartzarênicos, os quais são arenosos pois se desenvolveram de sedimentos areníticos do Grupo Bauru. Os solos de textura argilosa e muito argilosa, como os Latossolos Vermelhos, Vermelho-Amarelos, Cambissolo e Argissolo, confirmam a potencialidade do material de origem (gnaiss, basalto e sedimentos argilosos) em fornecer quantidades substanciais de argila como produto do intemperismo. Essas diversas classes de solo refletem a diversidade geológica existente no Estado de Minas Gerais.

As características químicas dos solos, dispostos em ordem crescente de P remanescente, são apresentadas no quadro 5. Os valores de pH em água variaram de 4,12 a 5,26, classificando a acidez dos solos em muito elevada a média, segundo as classes de interpretação para a acidez ativa do solo propostas para o Estado de Minas Gerais (ALVAREZ V. et al., 1999).

Os valores do pH da solução SMP em equilíbrio com os solos variou de 4,82 a 6,78 (Quadro 5). Esses valores refletem a amplitude do poder-tampão da acidez dos solos. Os

valores de  $pH_{SMP}$  foram menores nos solos com maior teor de matéria orgânica e de acidez potencial, notadamente no Gleissolo Melânico (GMbd\_Lav) e Latossolo Vermelho-Amarelo ácrico (LVAA\_Tei), o que está de acordo com a relação entre  $pH_{SMP}$ , matéria orgânica e acidez potencial verificada em alguns estudos (QUAGGIO et al., 1985; SILVA, 2005). Quanto menor o  $pH_{SMP}$ , maior é a transferência de acidez do solo para a solução tampão, ou seja, mais ácido é o solo.

Quadro 4. Características físicas dos solos.

| Solo                   | DS <sup>1/</sup><br>kg/dm <sup>3</sup> | Textura <sup>2/</sup> |    |       |        | Classe textural <sup>3/</sup> |
|------------------------|--|-----------------------|----|-------|--------|-------------------------------|
|                        |  | AG                    | AF | Silte | Argila |                               |
| GMbd_Lav               | 0,88                                   | 25                    | 6  | 6     | 63     | Muito argilosa                |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | 0,95                                   | 8                     | 5  | 14    | 74     | Muito argilosa                |
| LVd_CB                 | 1,11                                   | 15                    | 15 | 10    | 61     | Muito argilosa                |
| LAW_Arag               | 0,99                                   | 9                     | 12 | 6     | 74     | Muito argilosa                |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | 0,98                                   | 15                    | 11 | 2     | 72     | Muito argilosa                |
| LVAA_Tei               | 0,96                                   | 14                    | 9  | 6     | 70     | Muito argilosa                |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | 1,06                                   | 45                    | 5  | 4     | 46     | Argila                        |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | 1,15                                   | 4                     | 5  | 23    | 68     | Muito argilosa                |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | 1,07                                   | 22                    | 10 | 5     | 63     | Muito argilosa                |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | 0,99                                   | 5                     | 3  | 11    | 82     | Muito argilosa                |
| LVd_Boc                | 0,97                                   | 5                     | 4  | 3     | 88     | Muito argilosa                |
| LVd_SL                 | 0,90                                   | 8                     | 4  | 4     | 85     | Muito argilosa                |
| PVAd_Coi               | 0,93                                   | 2                     | 3  | 17    | 78     | Muito argilosa                |
| CXbd_Coi               | 1,00                                   | 21                    | 10 | 8     | 60     | Muito argilosa                |
| LVd_Lav                | 1,08                                   | 7                     | 5  | 7     | 80     | Muito argilosa                |
| LVw_Ubl                | 1,02                                   | 8                     | 6  | 5     | 82     | Muito argilosa                |
| PVAd_SO                | 0,97                                   | 20                    | 9  | 9     | 63     | Muito argilosa                |
| LVAd_Itu               | 1,22                                   | 28                    | 33 | 4     | 34     | Franco-argilo-arenosa         |
| LAd_Cat                | 1,08                                   | 39                    | 6  | 1     | 55     | Argilo-arenosa                |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | 1,28                                   | 18                    | 44 | 8     | 30     | Franco-argilo-arenosa         |
| LAd_Ubr                | 1,33                                   | 38                    | 34 | 3     | 25     | Franco-argilo-arenosa         |
| RQo_Ita                | 1,37                                   | 31                    | 44 | 12    | 14     | Franco-arenosa                |
| LAd_VM                 | 1,28                                   | 31                    | 42 | 3     | 24     | Franco-argilo-arenosa         |
| RQo_Lav                | 1,53                                   | 56                    | 37 | 2     | 5      | Areia                         |

<sup>1/</sup>Densidade do solo pelo método da proveta (EMBRAPA, 1997). <sup>2/</sup>Método da pipeta (EMBRAPA, 1997). <sup>3/</sup>Santos et al. (2015).

A variação dos valores de P remanescente (2,03 a 60 mg/L) e teores de acidez potencial (1,68 a 13,06 cmol./dm<sup>3</sup>), matéria orgânica (3,78 a 122,64 g/kg) também revelaram a ampla faixa de tamponamento dos solos, com predomínio de solos mais tamponados. A acidez potencial (HA1) foi classificada como alta em 17 dos 24 solos, variando de 5,02 a

13,06 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>. Os maiores valores de acidez potencial foram observados nos solos com maior teor de matéria orgânica, o que era esperado, já que os grupos funcionais de compostos orgânicos liberam H com a elevação do pH até pH 7,0, o qual irá compor a acidez potencial do solo (SOUSA et al., 2007). Os solos de textura mais arenosa, com menores teores de acidez potencial e de matéria orgânica, tenderam a apresentar maiores valores de P remanescente. Isso está relacionado com a menor capacidade de adsorção de P desses solos, resultando em maiores valores de P remanescente na solução de equilíbrio e indicando menor capacidade tampão.

Os teores de bases trocáveis foram baixos, notadamente Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, o que resulta em valores baixos de saturação por bases (0,77 a 34,53 %) e revela o caráter distrófico dos solos ( $V \leq 50$  %), reflexo do intenso intemperismo e lixiviação de bases à que foram submetidos. Os teores de acidez trocável variaram de médio a alto na maioria dos solos, o que refletiu na alta saturação por acidez trocável ( $m > 50$  %) verificada em mais da metade dos solos e revela o seu potencial de causar toxidez por Al<sup>3+</sup> às plantas. A capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (T) variou de 1,72 a 14,06 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>, com predomínio das classes baixa e média em 16 dos 24 solos, o que reflete a mineralogia caulinitica e oxídica dos solos.

Com relação aos micronutrientes, os solos apresentaram ampla variação nos teores de Fe (43,25 a 237,20 mg/dm<sup>3</sup>), Mn (0,67 a 45,78 mg/dm<sup>3</sup>), Zn (0,15 a 1,59 mg/dm<sup>3</sup>) e Cu (0,13 a 8,54 mg/dm<sup>3</sup>), os quais distribuíram-se, com exceção do Fe, em todas as classes de interpretação propostas por Alvarez V. et al. (1999) para o Estado de Minas Gerais. Os teores de Fe foram classificados como altos ( $> 45$  mg/dm<sup>3</sup>) para todos os solos, o que pode ser explicado pelos altos teores de óxidos de ferro normalmente encontrados nos solos brasileiros. O Fe, seguido do Mn, são os micronutrientes que normalmente aparecem em maior quantidade nos solos. Na maioria dos solos, os teores de Mn e Zn encontraram-se na classe de baixa disponibilidade e os teores de Cu, na classe de média disponibilidade.

Os teores de matéria orgânica variaram de 3,78 a 122,64 g/kg. O maior valor ocorreu no Gleissolo Melânico (GMbd\_Lav), um solo com drenagem deficiente e que apresenta uma camada espessa (20 a 40 cm) de matéria orgânica mal decomposta sobre uma camada acinzentada (gleizada) resultante de ambiente de oxirredução. Na maioria dos solos, os teores de matéria orgânica classificaram-se como bom (40,1 a 70 g/kg) ou muito bom ( $> 70$  g/kg), o que coincide com a textura predominantemente muito argilosa dos solos e pode ser resultado da proteção física à matéria orgânica do solo em virtude da formação de complexos argilo-orgânicos.

Quadro 5. Características químicas dos solos.

| Solo                   | pH <sup>(1)</sup> |      | P-rem <sup>(2)</sup> | P <sup>(3)</sup>   | Ca <sup>2+</sup> <sup>(4)</sup> | Mg <sup>2+</sup> <sup>(4)</sup> | K <sup>+</sup> <sup>(4)</sup> | Na <sup>+</sup> <sup>(4)</sup> | Al <sup>3+</sup> <sup>(4)</sup> | HAl <sup>(5)</sup> | t <sup>(6)</sup> | T <sup>(7)</sup>   | V <sup>(8)</sup> | m <sup>(9)</sup> | Fe <sup>(10)</sup> | Mn <sup>(10)</sup> | Zn <sup>(10)</sup> | Cu <sup>(10)</sup> | MO <sup>(11)</sup> |
|------------------------|-------------------|------|----------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                        | H <sub>2</sub> O  | SMP  | mg/L                 | mg/dm <sup>3</sup> | cmol/dm <sup>3</sup>            |                                 |                               |                                |                                 | %                  |                  | mg/dm <sup>3</sup> |                  |                  | g/kg               |                    |                    |                    |                    |
| GMbd_Lav               | 5,26              | 4,85 | 2,03                 | 4,61               | 0,68                            | 0,00                            | 0,01                          | 0,02                           | 2,63                            | 11,41              | 3,34             | 12,12              | 5,87             | 78,73            | 81,06              | 0,98               | 0,18               | 0,97               | 122,64             |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | 4,84              | 5,47 | 5,44                 | 1,15               | 0,49                            | 0,31                            | 0,15                          | 0,01                           | 0,36                            | 8,52               | 1,33             | 9,49               | 10,21            | 27,19            | 109,78             | 3,19               | 0,57               | 0,97               | 62,54              |
| LVd_CB                 | 5,26              | 5,81 | 7,49                 | 0,79               | 0,35                            | 0,13                            | 0,09                          | 0,02                           | 0,44                            | 4,41               | 1,03             | 5,00               | 11,83            | 42,81            | 87,07              | 5,39               | 0,94               | 2,51               | 41,53              |
| LAW_Arag               | 4,50              | 5,65 | 8,51                 | 0,82               | 0,10                            | 0,03                            | 0,07                          | 0,01                           | 0,56                            | 6,77               | 0,76             | 6,98               | 3,01             | 72,56            | 77,53              | 2,55               | 0,34               | 0,82               | 44,30              |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | 4,55              | 5,74 | 8,88                 | 2,72               | 0,73                            | 0,07                            | 0,14                          | 0,08                           | 0,87                            | 6,57               | 1,89             | 7,59               | 13,48            | 45,91            | 154,74             | 2,88               | 0,46               | 0,40               | 30,22              |
| LVAa_Tei               | 4,12              | 4,82 | 8,99                 | 5,30               | 0,61                            | 0,21                            | 0,15                          | 0,03                           | 1,93                            | 13,06              | 2,93             | 14,06              | 7,09             | 65,95            | 237,20             | 4,05               | 0,76               | 0,27               | 79,35              |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | 4,91              | 6,06 | 10,87                | 1,49               | 0,54                            | 0,03                            | 0,04                          | 0,01                           | 0,53                            | 3,66               | 1,15             | 4,28               | 14,50            | 46,08            | 57,01              | 1,83               | 0,25               | 1,49               | 13,75              |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | 5,00              | 5,63 | 11,68                | 2,21               | 1,21                            | 0,59                            | 0,24                          | 0,01                           | 0,22                            | 7,88               | 2,26             | 9,93               | 20,59            | 9,60             | 70,35              | 45,78              | 1,30               | 8,54               | 54,41              |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | 4,20              | 5,32 | 11,90                | 2,93               | 0,06                            | 0,00                            | 0,02                          | 0,01                           | 1,98                            | 11,23              | 2,07             | 11,32              | 0,77             | 95,77            | 181,43             | 1,27               | 0,15               | 0,13               | 57,45              |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | 4,46              | 5,28 | 11,95                | 1,24               | 0,13                            | 0,10                            | 0,13                          | 0,01                           | 0,89                            | 9,20               | 1,26             | 9,57               | 3,86             | 70,75            | 151,20             | 1,90               | 0,54               | 1,22               | 61,74              |
| LVd_Boc                | 4,33              | 5,30 | 12,00                | 2,41               | 0,34                            | 0,28                            | 0,08                          | 0,02                           | 1,64                            | 9,95               | 2,36             | 10,68              | 6,78             | 69,40            | 133,80             | 3,59               | 0,26               | 0,28               | 76,64              |
| LVd_SL                 | 4,69              | 5,35 | 12,86                | 4,53               | 1,66                            | 0,14                            | 0,03                          | 0,02                           | 1,18                            | 9,28               | 3,02             | 11,12              | 16,55            | 39,12            | 83,73              | 18,12              | 0,57               | 0,79               | 62,17              |
| PVAd_Coi               | 4,99              | 5,73 | 13,56                | 2,13               | 0,65                            | 0,59                            | 0,21                          | 0,02                           | 0,46                            | 5,26               | 1,93             | 6,73               | 21,87            | 23,76            | 85,04              | 21,87              | 0,65               | 2,84               | 37,11              |
| CXbd_Coi               | 4,16              | 5,90 | 14,53                | 1,80               | 0,10                            | 0,01                            | 0,05                          | 0,01                           | 1,13                            | 5,57               | 1,30             | 5,74               | 2,91             | 87,17            | 109,81             | 2,37               | 0,34               | 0,72               | 26,12              |
| LVd_Lav                | 4,24              | 5,24 | 16,25                | 1,09               | 0,14                            | 0,03                            | 0,07                          | 0,01                           | 1,30                            | 7,45               | 1,55             | 7,69               | 3,18             | 84,21            | 153,85             | 4,14               | 0,41               | 1,40               | 63,30              |
| LVw_Ubl                | 4,33              | 5,97 | 16,68                | 1,29               | 0,05                            | 0,01                            | 0,04                          | 0,01                           | 0,75                            | 6,01               | 0,86             | 6,12               | 1,76             | 87,42            | 55,32              | 0,67               | 0,36               | 0,64               | 38,69              |
| PVAd_SO                | 5,26              | 5,89 | 19,69                | 7,17               | 0,63                            | 0,46                            | 0,17                          | 0,02                           | 0,21                            | 6,45               | 1,49             | 7,73               | 16,61            | 14,04            | 142,70             | 36,64              | 0,99               | 1,20               | 46,99              |
| LVAd_Itu               | 5,21              | 6,15 | 25,88                | 5,70               | 0,78                            | 0,34                            | 0,12                          | 0,00                           | 0,72                            | 3,64               | 1,96             | 4,88               | 25,36            | 36,88            | 174,42             | 10,89              | 1,59               | 1,02               | 26,49              |
| LAd_Cat                | 4,31              | 5,83 | 28,20                | 2,45               | 0,13                            | 0,09                            | 0,09                          | 0,04                           | 1,06                            | 5,02               | 1,41             | 5,36               | 6,43             | 75,50            | 124,29             | 1,35               | 0,35               | 0,33               | 27,96              |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | 4,60              | 6,18 | 30,89                | 0,63               | 0,09                            | 0,04                            | 0,06                          | 0,01                           | 0,63                            | 4,06               | 0,82             | 4,26               | 4,63             | 76,07            | 43,25              | 31,46              | 0,55               | 1,41               | 17,47              |
| LAd_Ubr                | 4,13              | 5,57 | 31,74                | 0,93               | 0,23                            | 0,09                            | 0,08                          | 0,01                           | 1,00                            | 6,57               | 1,42             | 6,99               | 5,96             | 70,64            | 162,53             | 11,72              | 0,68               | 0,59               | 27,18              |
| RQo_Ita                | 4,80              | 6,14 | 39,17                | 2,16               | 0,87                            | 0,87                            | 0,19                          | 0,01                           | 0,82                            | 3,68               | 2,76             | 5,62               | 34,53            | 29,73            | 102,05             | 13,03              | 1,29               | 0,80               | 21,97              |
| LAd_VM                 | 4,93              | 6,50 | 45,73                | 1,15               | 0,25                            | 0,01                            | 0,05                          | 0,01                           | 0,34                            | 2,67               | 0,66             | 2,99               | 10,81            | 51,11            | 66,18              | 1,30               | 0,46               | 0,59               | 13,74              |
| RQo_Lav                | 5,02              | 6,78 | 60,00                | 23,66              | 0,02                            | 0,00                            | 0,02                          | 0,01                           | 0,47                            | 1,68               | 0,50             | 1,72               | 2,24             | 92,38            | 208,75             | 1,75               | 0,68               | 0,39               | 3,78               |

<sup>(1)</sup>pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: relação solo:água 1:2,5; pH em solução-tampão SMP (RAIJ et al., 1979). <sup>(2)</sup>P remanescente (ALVAREZ V. et al., 2000). <sup>(3)</sup>Extrator Mehlich-1. <sup>(4)</sup>Extrator KCl 1 mol/L. <sup>(5)</sup>Acidez potencial extraída por acetato de cálcio 0,5 mol/L. <sup>(6)</sup>Capacidade de troca catiônica efetiva. <sup>(7)</sup>Capacidade de troca catiônica a pH 7,0. <sup>(8)</sup>Saturação por bases. <sup>(9)</sup>Saturação por acidez trocável. <sup>(10)</sup>Extrator Mehlich-3. <sup>(11)</sup>Método Walkley-Black.

Os resultados das análises de difração de raios-X (dados não apresentados) revelaram semelhança na composição mineralógica dos solos. Os principais constituintes identificados na fração argila foram caulinita e óxidos de Fe e de Al, como goethita, hematita e gibbsita, o que justifica a pobreza química desses solos para o suprimento de nutrientes.

Apesar da composição mineralógica semelhante, os solos apresentaram grande variação nas características químicas e texturais, o que reflete a diversidade de solos utilizada neste estudo. Essa variação induz os solos a comportamentos bem diferenciados quanto a importantes reações do solo e, portanto, foi fundamental para avaliar os métodos tradicionais e desenvolver novos métodos de recomendação de calagem para os diversos solos do Estado de Minas Gerais.

### **3.2 Necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação**

A NC estimada para os 24 solos pelos métodos tradicionais de recomendação é apresentada na figura 2. Em média, a menor NC foi estimada para os 24 solos pelo método baseado na neutralização da acidez trocável (CATE, 1965). Esse método recomendou, em média, 1,38 t/ha de calcário, que foi no mínimo duas vezes inferior, quando comparado às recomendações dos demais métodos. A baixa NC recomendada por esse método era esperada, uma vez que a contribuição de outras fontes de acidez do solo não são levadas em consideração no cálculo da NC.

Por outro lado, o método pHMO (DEFELIPO et al., 1972), que visa elevar o pH do solo a 6,0 e, para isso, considera o efeito da matéria orgânica sobre a capacidade tampão do solo, recomendou a maior dose de calcário. O método pHMO estimou em média 9,45 t/ha, que foi quase duas vezes superior ao estimado pelos demais métodos. Doses muito elevadas de calcário estimadas pelo método que utiliza o teor de matéria orgânica para elevar o pH do solo a 6,0 também foram verificadas por outros autores para solos de Minas Gerais (ALVAREZ V. et al.; 1990a, b; FREITAS, 1998; BORGES Jr., 1998). A NC estimada pelos demais métodos tradicionais de recomendação foram próximas entre si, aumentando na seguinte ordem: V50 = MG5A ≤ MG4A = SMP ≤ HAI.

Os métodos V50 (RAIJ, 1981) e MG5A (ALVAREZ V.; RIBEIRO, 1999) recomendaram, em média para os 24 solos, 2,96 e 3,02 t/ha de calcário, respectivamente. No entanto, quando os solos foram comparados individualmente quanto à recomendação por esses métodos (Quadro 3), o método MG5A recomendou dose de calcário maior que o método V50 para um maior número de solos, sobretudo para solos com maior saturação por acidez trocável.

O método MG4A (CFSEMG, 1989) recomendou, em média, 3,59 t/ha de calcário, dose esta que foi pouco superior à dose média de 3,02 t/ha recomendada pelo método MG5A. Os métodos SMP (SHOEMAKER et al., 1961) e HAI (TEIXEIRA et al., 2014) também apresentaram recomendações próximas entre si, as quais foram em média, 4,38 e 4,95 t/ha, respectivamente.

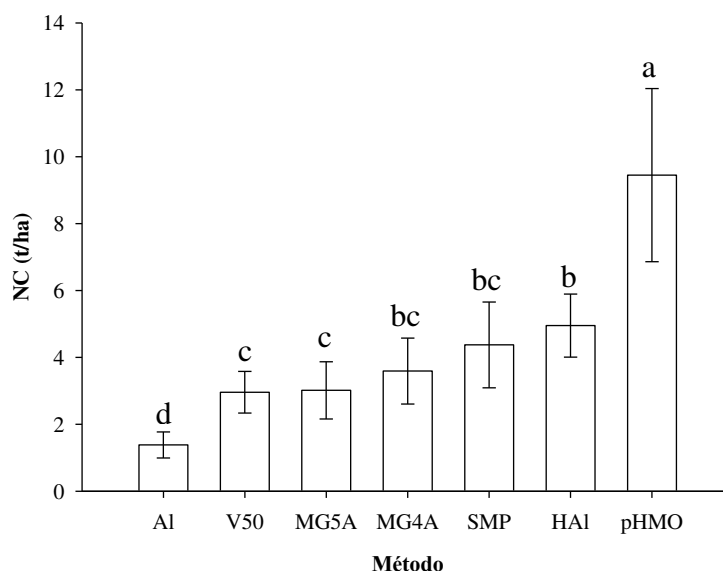


Figura 2. Necessidade de calagem (NC) estimada pelos métodos tradicionais de recomendação (AI: neutralização da acidez trocável; V50: elevação da saturação por bases a 50 %; MG5A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura; MG4A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis; SMP: correção da acidez para elevar o  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  a 6,0 com base no  $\text{pH}_{\text{SMP}}$ ; HAI: correção da acidez considerando o teor de acidez potencial; pHMO: elevação do  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica). Média de 24 solos. As linhas indicam o intervalo de confiança a 5 % de probabilidade.

### 3.3 Características relacionadas à acidez dos solos após incubação com doses de calcário estimadas pelos métodos tradicionais de recomendação

#### 3.3.1 Valores de pH

Os valores de pH medidos nos solos após o período de incubação com as doses de calcário calculadas pelos métodos tradicionais de recomendação são apresentados no quadro 6. A NC estimada pelo método baseado na neutralização da acidez trocável elevou, em média, o pH dos solos a 5,5. No entanto, em 14 dos 24 solos, o pH foi inferior a 5,5 e, em apenas dois solos, o pH foi superior a 6,0 quando a NC foi estimada por esse método.

Quadro 6. Valores de pH<sup>1/</sup> em função da necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação.

| Solo                   | Método <sup>2/</sup> |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|
|                        | Al                   | V50  | MG5A | MG4A | SMP  | HA1  | pHMO |
| GMbd_Lav               | 5,87                 | 5,83 | 5,96 | 6,07 | 6,09 | 6,06 | 6,17 |
| LVA <sub>d1</sub> _RP  | 5,05                 | 5,64 | 5,39 | 5,52 | 5,98 | 6,02 | 6,33 |
| LV <sub>d</sub> _CB    | 5,33                 | 5,29 | 5,51 | 5,57 | 5,60 | 5,81 | 5,96 |
| LAW_Arag               | 5,10                 | 5,64 | 5,83 | 5,98 | 6,05 | 6,26 | 6,74 |
| LVA <sub>d1</sub> _Viç | 5,32                 | 5,53 | 5,60 | 5,75 | 5,80 | 5,93 | 6,14 |
| LVAa_Tei               | 5,35                 | 5,62 | 5,70 | 5,82 | 6,06 | 6,12 | 6,60 |
| LVA <sub>d2</sub> _Viç | 5,63                 | 5,80 | 6,18 | 6,39 | 6,31 | 6,36 | 6,45 |
| LV <sub>d1</sub> _Ubl  | 5,44                 | 5,68 | 5,60 | 5,55 | 5,67 | 5,90 | 6,30 |
| LVA <sub>d3</sub> _Viç | 5,48                 | 5,75 | 5,89 | 6,05 | 6,19 | 6,18 | 6,62 |
| LVA <sub>d2</sub> _RP  | 5,48                 | 5,82 | 5,97 | 6,05 | 6,27 | 6,37 | 7,01 |
| LV <sub>d</sub> _Boc   | 5,20                 | 5,53 | 5,56 | 5,80 | 5,92 | 5,94 | 6,49 |
| LV <sub>d</sub> _SL    | 5,62                 | 5,91 | 5,81 | 5,85 | 6,16 | 6,27 | 6,71 |
| PVA <sub>d</sub> _Coi  | 5,65                 | 6,14 | 5,99 | 6,19 | 6,66 | 6,80 | 7,21 |
| CXbd_Coi               | 5,18                 | 5,58 | 5,93 | 6,14 | 5,58 | 6,27 | 6,59 |
| LV <sub>d</sub> _Lav   | 5,69                 | 5,94 | 6,07 | 6,12 | 6,38 | 6,39 | 7,04 |
| LV <sub>w</sub> _Ubl   | 5,19                 | 5,64 | 5,79 | 5,97 | 5,55 | 6,17 | 6,83 |
| PVA <sub>d</sub> _SO   | 5,42                 | 5,91 | 5,70 | 5,58 | 5,80 | 6,16 | 6,34 |
| LVA <sub>d</sub> _Itu  | 5,10                 | 5,29 | 5,30 | 5,41 | 5,38 | 5,59 | 5,82 |
| LAd_Cat                | 5,36                 | 5,80 | 6,04 | 6,41 | 6,41 | 6,37 | 6,97 |
| LV <sub>d2</sub> _Ubl  | 5,61                 | 5,97 | 6,09 | 6,43 | 6,30 | 6,39 | 6,84 |
| LAd_Ubr                | 5,72                 | 6,06 | 5,91 | 6,07 | 6,35 | 6,46 | 6,80 |
| RQo_Ita                | 5,66                 | 5,58 | 5,50 | 5,52 | 5,80 | 6,02 | 6,33 |
| LAd_VM                 | 6,26                 | 6,27 | 6,35 | 6,43 | 6,31 | 6,36 | 6,56 |
| RQo_Lav                | 6,35                 | 6,07 | 6,63 | 6,82 | 4,85 | 6,02 | 5,97 |
| Menor                  | 5,05                 | 5,29 | 5,30 | 5,41 | 4,85 | 5,59 | 5,82 |
| Maior                  | 6,35                 | 6,27 | 6,63 | 6,82 | 6,66 | 6,80 | 7,21 |
| Média                  | 5,50                 | 5,76 | 5,84 | 5,98 | 5,98 | 6,17 | 6,53 |
| CV (%)                 | 6,0                  | 4,3  | 5,3  | 6,0  | 6,8  | 4,1  | 5,6  |

<sup>1/</sup> relação 1:2,5 (solo:água). <sup>2/</sup>Al: neutralização da acidez trocável; V50: elevação da saturação por bases a 50 %; MG5A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura – 5ª Aproximação; MG4A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis – 4ª Aproximação; SMP: correção da acidez para elevar o pH<sub>H2O</sub> a 6,0 com base no pH<sub>SMP</sub>; HA1: correção da acidez considerando o teor de acidez potencial; pHMO: elevação do pH<sub>H2O</sub> a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica.

Esse resultado mostra que, para a maioria dos solos deste estudo, esse método não recomendou dose de calcário suficiente para neutralizar toda a acidez trocável, o que ocorre a  $\text{pH} \sim 5,5$ .

Valores de  $\text{pH}$  inferiores a 5,5 foram observados em apenas dois solos quando a NC foi estimada pelos métodos V50, MG5A e SMP; em um solo, pelo método MG4A; e em nenhum solo pelos métodos HAI e pHMO. Esses resultados indicaram que esses métodos foram eficazes para recomendar calagem para os solos do estudo, caso o objetivo fosse o de corrigir a toxidez provocada pela acidez trocável, a qual é mais provável de ocorrer em  $\text{pH} \geq 5,5$ .

Valores de  $\text{pH}$  superiores a 6,0 foram observados em cerca da metade dos solos corrigidos com NC estimada pelos métodos MG4A (12 solos) e SMP (13 solos) e, na maioria dos solos, pelos métodos HAI (19 solos) e pHMO (21 solos). Esses resultados indicaram que esses dois últimos métodos se assemelharam quando o objetivo é elevar o  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  do solo acima de 6,0, o que também corrige a toxidez provocada por  $\text{Mn}^{2+}$ . No entanto, valores de  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  superiores a 6,5 foram atingidos em 10 solos corrigidos com NC estimada pelo método pHMO, o que pode reduzir a disponibilidade dos micronutrientes catiônicos, como Cu, Fe, Mn e Zn.

Considera-se, no Brasil, que a faixa de  $\text{pH}$  entre 5,7 e 6,0 é a mais adequada para a maioria das culturas (SOUSA et al., 2007). Essa faixa foi atingida pelo maior número de solos (9 solos) quando as doses de calcário foram estimadas pelos métodos V50 e MG5A. Na literatura internacional, no entanto, a faixa de  $\text{pH}$  considerada ideal é um pouco maior: varia entre 6,0 e 6,5. Esta faixa foi atingida em 18, 12 e 11 solos corrigidos com NC estimada pelos métodos HAI, SMP e MG4A, respectivamente.

### **3.3.2 Acidez trocável e acidez potencial**

Os teores de acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) variaram entre 0,03 e 0,98  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  quando a NC foi estimada pelo método denominado AI, que se baseia unicamente na neutralização da acidez trocável (Quadro 7). Quando a NC estimada pelo método baseado na elevação da saturação por bases (V50), a acidez trocável variou de 0,0 a 0,63  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ . Os demais métodos de recomendação estimaram NC suficiente para reduzir a acidez trocável a teores  $< 0,30 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ . De modo geral, a NC estimada por todos os métodos tradicionais de recomendação foi suficiente para neutralizar a acidez trocável da maioria dos solos, que atingiu teores classificados como muito baixos segundo as classes de interpretação propostas para o Estado de Minas Gerais (ALVAREZ V. et al., 1999).

Quadro 7. Teores de acidez trocável ( $Al^{3+}$ ) em função da necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação.

| Solo      | Método <sup>1/</sup>               |       |       |       |       |       |       |
|-----------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | Al                                 | V50   | MG5A  | MG4A  | SMP   | HA1   | pHMO  |
|           | cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> |       |       |       |       |       |       |
| GMbd_Lav  | 0,98                               | 0,63  | 0,12  | 0,06  | 0,07  | 0,22  | 0,01  |
| LVAd1_RP  | 0,20                               | 0,01  | 0,04  | 0,02  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| LVd_CB    | 0,15                               | 0,04  | 0,03  | 0,01  | 0,02  | 0,01  | 0,00  |
| LAW_Arag  | 0,21                               | 0,01  | 0,01  | 0,00  | 0,01  | 0,01  | 0,00  |
| LVAd1_Viç | 0,32                               | 0,10  | 0,13  | 0,02  | 0,03  | 0,01  | 0,00  |
| LVAa_Tei  | 0,33                               | 0,05  | 0,05  | 0,04  | 0,01  | 0,01  | 0,00  |
| LVAd2_Viç | 0,09                               | 0,07  | 0,00  | 0,00  | 0,02  | 0,00  | 0,00  |
| LVd1_Ubl  | 0,08                               | 0,02  | 0,07  | 0,06  | 0,01  | 0,01  | 0,00  |
| LVAd3_Viç | 0,35                               | 0,05  | 0,02  | 0,01  | 0,02  | 0,00  | 0,00  |
| LVAd2_RP  | 0,17                               | 0,02  | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,00  | 0,01  |
| LVd_Boc   | 0,56                               | 0,15  | 0,12  | 0,05  | 0,02  | 0,03  | 0,02  |
| LVd_SL    | 0,19                               | 0,09  | 0,19  | 0,07  | 0,02  | 0,00  | 0,00  |
| PVAd_Coi  | 0,05                               | 0,01  | 0,02  | 0,01  | 0,00  | 0,01  | 0,00  |
| CXbd_Coi  | 0,13                               | 0,02  | 0,00  | 0,01  | 0,02  | 0,01  | 0,00  |
| LVd_Lav   | 0,23                               | 0,11  | 0,06  | 0,02  | 0,01  | 0,02  | 0,01  |
| LVw_Ubl   | 0,21                               | 0,02  | 0,02  | 0,01  | 0,05  | 0,00  | 0,00  |
| PVAd_SO   | 0,04                               | 0,00  | 0,02  | 0,01  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| LVAd_Itu  | 0,21                               | 0,21  | 0,14  | 0,07  | 0,11  | 0,02  | 0,01  |
| LAd_Cat   | 0,17                               | 0,02  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| LVd2_Ubl  | 0,08                               | 0,01  | 0,00  | 0,02  | 0,02  | 0,00  | 0,00  |
| LAd_Ubr   | 0,12                               | 0,03  | 0,06  | 0,05  | 0,01  | 0,01  | 0,01  |
| RQo_Ita   | 0,17                               | 0,21  | 0,28  | 0,26  | 0,05  | 0,01  | 0,00  |
| LAd_VM    | 0,03                               | 0,01  | 0,00  | 0,00  | 0,05  | 0,09  | 0,14  |
| RQo_Lav   | 0,09                               | 0,03  | 0,00  | 0,00  | 0,29  | 0,00  | 0,12  |
| Menor     | 0,03                               | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Maior     | 0,98                               | 0,63  | 0,28  | 0,26  | 0,29  | 0,22  | 0,14  |
| Média     | 0,22                               | 0,08  | 0,06  | 0,03  | 0,04  | 0,02  | 0,01  |
| CV (%)    | 93,8                               | 164,7 | 122,3 | 157,0 | 168,2 | 239,5 | 272,6 |

<sup>1/</sup>Al: neutralização da acidez trocável; V50: elevação da saturação por bases a 50 %; MG5A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura – 5ª Aproximação; MG4A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis – 4ª Aproximação; SMP: correção da acidez para elevar o  $pH_{H_2O}$  a 6,0 com base no  $pH_{SMP}$ ; HA1: correção da acidez considerando o teor de acidez potencial; pHMO: elevação do  $pH_{H_2O}$  a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica.

Os teores de acidez potencial (HA1) na maioria dos solos foram baixos (ALVAREZ V. et al., 1999) quando a NC foi estimada pelos métodos HA1 e pHMO (Quadro 8).

Quadro 8. Teores de acidez potencial (HA) em função da necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação.

| Solo                               | Método <sup>1/</sup> |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | Al                   | V50   | MG5A  | MG4A  | SMP   | HA    | pHMO  |
| cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> |                      |       |       |       |       |       |       |
| GMbd_Lav                           | 16,69                | 14,58 | 13,38 | 11,71 | 11,53 | 13,38 | 10,11 |
| LVAd <sub>1</sub> _RP              | 6,77                 | 5,44  | 6,00  | 5,58  | 4,36  | 3,63  | 1,77  |
| LVd_CB                             | 5,05                 | 4,42  | 4,18  | 3,79  | 3,89  | 3,51  | 2,88  |
| LAW_Arag                           | 5,81                 | 4,13  | 4,29  | 4,03  | 3,77  | 3,27  | 1,16  |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç             | 6,54                 | 5,54  | 5,32  | 5,04  | 4,94  | 4,31  | 3,37  |
| LVAa_Tei                           | 9,64                 | 7,78  | 7,86  | 6,88  | 4,62  | 5,48  | 1,90  |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç             | 2,69                 | 2,31  | 1,73  | 1,44  | 2,13  | 1,57  | 1,69  |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl              | 6,08                 | 4,79  | 6,01  | 5,51  | 3,91  | 3,37  | 2,39  |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç             | 8,92                 | 7,30  | 6,68  | 6,26  | 6,52  | 5,38  | 2,20  |
| LVAd <sub>2</sub> _RP              | 7,61                 | 5,34  | 5,68  | 5,42  | 3,83  | 3,67  | 1,20  |
| LVd_Boc                            | 9,61                 | 7,87  | 7,89  | 7,35  | 6,60  | 6,24  | 2,03  |
| LVd_SL                             | 7,05                 | 6,00  | 7,01  | 6,12  | 4,26  | 4,18  | 2,01  |
| PVAd_Coi                           | 3,67                 | 2,71  | 3,11  | 2,67  | 1,54  | 1,52  | 0,84  |
| CXbd_Coi                           | 3,61                 | 2,83  | 2,02  | 1,79  | 2,83  | 2,00  | 0,86  |
| LVd_Lav                            | 8,38                 | 7,18  | 6,40  | 6,22  | 4,72  | 5,78  | 1,48  |
| LVw_Ubl                            | 4,63                 | 3,57  | 3,27  | 3,01  | 3,97  | 2,61  | 0,58  |
| PVAd_SO                            | 5,08                 | 3,43  | 4,91  | 4,36  | 3,47  | 2,30  | 1,94  |
| LVAd_Itu                           | 4,18                 | 3,97  | 3,79  | 3,43  | 3,65  | 3,09  | 2,61  |
| LAd_Cat                            | 3,00                 | 2,58  | 2,32  | 2,08  | 2,08  | 1,76  | 0,60  |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl              | 2,65                 | 2,09  | 1,67  | 1,75  | 2,07  | 1,46  | 0,90  |
| LAd_Ubr                            | 4,53                 | 3,19  | 3,93  | 3,57  | 2,75  | 2,33  | 1,68  |
| RQo_Ita                            | 3,48                 | 3,83  | 3,69  | 3,52  | 2,77  | 2,21  | 1,73  |
| LAd_VM                             | 2,09                 | 1,65  | 1,22  | 1,18  | 1,63  | 1,18  | 0,92  |
| RQo_Lav                            | 1,02                 | 1,04  | 0,54  | 0,46  | 1,53  | 0,84  | 1,10  |
| Menor                              | 1,02                 | 1,04  | 0,54  | 0,46  | 1,53  | 0,84  | 0,58  |
| Maior                              | 16,69                | 14,58 | 13,38 | 11,71 | 11,53 | 13,38 | 10,11 |
| Média                              | 5,78                 | 4,73  | 4,70  | 4,30  | 3,89  | 3,54  | 2,00  |
| CV (%)                             | 57,69                | 60,31 | 59,52 | 58,10 | 54,94 | 73,01 | 93,84 |

<sup>1/</sup>Al: neutralização da acidez trocável; V50: elevação da saturação por bases a 50 %; MG5A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura – 5ª Aproximação; MG4A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis – 4ª Aproximação; SMP: correção da acidez para para elevar o pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 com base no pH<sub>SMP</sub>; HA: correção da acidez considerando o teor de acidez potencial; pHMO: elevação do pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica.

Com a NC estimada pelos demais métodos de recomendação, a acidez potencial atingiu teores classificados como médios em maior número de solos. A acidez potencial foi

inferior a 9,61  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  quando a NC foi estimada pelo método Al e foi inferior a 7,89  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  com a NC estimada pelos demais métodos de recomendação. Esse resultado não incluiu o solo GMbd\_Lav, cujos teores de HAl após a calagem estimada pela maioria dos métodos foram maiores que a acidez potencial deste solo em condições naturais (11,41  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) (Quadro 5).

### 3.3.3 Teores de Ca e Mg trocáveis

Os teores de Ca e Mg trocáveis são apresentados nos quadros 9 e 10, respectivamente. Houve incremento desses nutrientes em todos os solos, dependendo das doses de calcário adicionadas. Os teores variaram entre 0,06 e 7,81  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  para  $\text{Ca}^{2+}$  e entre 0,03 e 2,0  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  para  $\text{Mg}^{2+}$  após a incubação dos solos.

A maioria dos solos apresentaram baixos e médios teores desses nutrientes quando a NC foi estimada pelo método baseado na acidez trocável. Exceção ocorreu para os solos GMbd\_Lav e PVAd\_SO, que apresentaram teores de Ca e Mg classificados como bons quando corrigidos com doses de calcário calculadas por esse método. O método pHMO, por outro lado, recomendou NC suficiente para elevar Ca e Mg a teores classificados como bons na maioria dos solos.

A soma dos teores de Ca e Mg foi superior a 2  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  (exigência da cultura do milho por Ca + Mg) em 21 solos corrigidos com NC estimada pelos métodos pHMO e HAl e, em 15 solos, quando as recomendações foram feitas pelos métodos MG5A e V50. Os métodos MG4A, SMP e Al estimaram doses suficientes para elevar os teores de Ca + Mg para valores acima de 2  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  em 19, 18 e 7 solos, respectivamente. Esses resultados evidenciam que o método baseado na neutralização da acidez trocável também não é adequado para recomendar calagem para solos com objetivo de fornecer Ca + Mg para culturas como o milho, cujo requerimento por esses nutrientes é, no mínimo, 2,0  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ .

### 3.4 Necessidade de calagem estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0

As equações de regressão relacionando os valores de pH dos solos em função das doses de calcário são apresentadas no quadro 11. Essas equações correspondem às curvas de neutralização determinadas pelo método padrão de incubação. Com base na curva de neutralização de cada solo, estimou-se a NC necessária para atingir pH 5,8 ou 6,0.

No exemplo da curva de neutralização do solo LVw\_Ubl (Figura 3), a NC necessária para elevar o pH desse solo a 6,0 seria 3,65 t/ha de  $\text{CaCO}_3$ .

Quadro 9. Teores de Ca trocável em função da necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação.

| Solo                   | Método <sup>1/</sup>               |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                        | Al                                 | V50  | MG5A | MG4A | SMP  | HA1  | pHMO |
|                        | cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> |      |      |      |      |      |      |
| GMbd_Lav               | 2,71                               | 3,45 | 5,10 | 6,11 | 5,63 | 5,35 | 7,05 |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | 0,56                               | 2,35 | 1,16 | 1,65 | 2,64 | 3,15 | 4,78 |
| LVd_CB                 | 0,43                               | 1,12 | 1,34 | 1,58 | 1,58 | 1,79 | 2,34 |
| LAW_Arag               | 0,30                               | 1,63 | 1,62 | 1,79 | 2,10 | 2,36 | 3,89 |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | 0,91                               | 1,74 | 1,83 | 2,17 | 2,28 | 2,79 | 3,65 |
| LVAa_Tei               | 2,06                               | 3,64 | 3,04 | 3,76 | 5,77 | 4,90 | 7,81 |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | 0,64                               | 1,10 | 1,62 | 1,84 | 1,26 | 1,76 | 1,56 |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | 1,87                               | 3,29 | 1,89 | 2,12 | 3,61 | 4,17 | 4,95 |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | 1,89                               | 3,36 | 3,72 | 3,94 | 3,85 | 4,58 | 6,50 |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | 0,71                               | 2,46 | 2,01 | 2,22 | 3,51 | 3,27 | 4,92 |
| LVd_Boc                | 1,56                               | 2,59 | 2,62 | 3,10 | 3,38 | 3,65 | 6,63 |
| LVd_SL                 | 2,10                               | 2,88 | 2,21 | 2,66 | 3,82 | 3,96 | 5,34 |
| PVAd_Coi               | 0,72                               | 1,43 | 1,03 | 1,41 | 2,32 | 2,23 | 2,95 |
| CXbd_Coi               | 1,01                               | 1,61 | 2,23 | 2,35 | 1,61 | 2,18 | 3,47 |
| LVd_Lav                | 1,06                               | 1,97 | 2,03 | 2,14 | 3,42 | 2,73 | 5,30 |
| LVw_Ubl                | 0,49                               | 1,64 | 1,71 | 1,85 | 1,13 | 2,16 | 3,77 |
| PVAd_SO                | 1,46                               | 2,48 | 1,92 | 2,01 | 2,60 | 3,44 | 3,98 |
| LVAd_Itu               | 1,12                               | 1,24 | 1,46 | 1,67 | 1,41 | 1,80 | 2,10 |
| LAd_Cat                | 0,85                               | 1,31 | 1,65 | 1,74 | 1,74 | 1,92 | 3,10 |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | 0,38                               | 0,87 | 1,13 | 1,23 | 0,60 | 1,37 | 1,56 |
| LAd_Ubr                | 0,76                               | 1,47 | 1,40 | 1,45 | 1,92 | 2,11 | 3,03 |
| RQo_Ita                | 1,06                               | 0,93 | 0,71 | 0,90 | 1,43 | 1,81 | 2,24 |
| LAd_VM                 | 0,39                               | 0,73 | 0,94 | 0,85 | 0,52 | 1,04 | 1,23 |
| RQo_Lav                | 0,16                               | 0,25 | 0,74 | 0,73 | 0,06 | 0,41 | 0,12 |
| Menor                  | 0,16                               | 0,25 | 0,71 | 0,73 | 0,06 | 0,41 | 0,12 |
| Maior                  | 2,71                               | 3,64 | 5,10 | 6,11 | 5,77 | 5,35 | 7,81 |
| Média                  | 1,05                               | 1,90 | 1,88 | 2,14 | 2,42 | 2,71 | 3,85 |
| CV (%)                 | 64,0                               | 49,9 | 52,3 | 54,5 | 60,7 | 46,3 | 51,3 |

<sup>1/</sup>Al: neutralização da acidez trocável; V50: elevação da saturação por bases a 50 %; MG5A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores trocáveis de Ca e Mg, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura – 5ª Aproximação; MG4A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores trocáveis de Ca e Mg – 4ª Aproximação; SMP: correção da acidez para elevar o pH<sub>H2O</sub> a 6,0 com base no pH<sub>SMP</sub>; HA1: correção da acidez considerando o teor de acidez potencial; pHMO: elevação do pH<sub>H2O</sub> a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica.

Os valores de pH 5,8 e 6,0 foram escolhidos por serem adequados para a maioria das culturas no Brasil (SOUSA et al., 2007). Essas estimativas foram utilizadas como

referência para avaliar os métodos tradicionais de recomendação da NC utilizados neste estudo.

Quadro 10. Teores de Mg trocável em função da necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação.

| Solo                   | Método <sup>1/</sup>               |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                        | Al                                 | V50  | MG5A | MG4A | SMP  | HA1  | pHMO |
|                        | cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> |      |      |      |      |      |      |
| GMbd_Lav               | 0,65                               | 0,90 | 1,42 | 1,63 | 1,56 | 1,30 | 2,00 |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | 0,37                               | 0,81 | 0,52 | 0,68 | 0,97 | 1,14 | 1,27 |
| LVd_CB                 | 0,20                               | 0,39 | 0,44 | 0,50 | 0,57 | 0,61 | 0,77 |
| LAW_Arag               | 0,15                               | 0,49 | 0,47 | 0,51 | 0,63 | 0,67 | 0,75 |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | 0,30                               | 0,52 | 0,54 | 0,64 | 0,64 | 0,82 | 1,03 |
| LVAa_Tei               | 0,62                               | 1,09 | 1,06 | 1,29 | 1,63 | 1,52 | 1,20 |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | 0,16                               | 0,27 | 0,39 | 0,43 | 0,32 | 0,42 | 0,38 |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | 0,88                               | 1,01 | 0,88 | 0,91 | 1,41 | 1,53 | 1,61 |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | 0,53                               | 0,91 | 1,05 | 1,12 | 1,08 | 1,26 | 1,46 |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | 0,33                               | 0,89 | 0,75 | 0,82 | 1,15 | 0,99 | 0,93 |
| LVd_Boc                | 0,70                               | 1,04 | 1,06 | 1,17 | 1,26 | 1,35 | 1,64 |
| LVd_SL                 | 0,39                               | 0,63 | 0,42 | 0,57 | 0,96 | 0,97 | 1,06 |
| PVAd_Coi               | 0,56                               | 0,72 | 0,62 | 0,71 | 0,86 | 0,83 | 0,89 |
| CXbd_Coi               | 0,30                               | 0,44 | 0,61 | 0,63 | 0,44 | 0,55 | 0,58 |
| LVd_Lav                | 0,41                               | 0,65 | 0,74 | 0,79 | 1,12 | 0,94 | 1,16 |
| LVw_Ubl                | 0,17                               | 0,46 | 0,48 | 0,53 | 0,35 | 0,62 | 0,54 |
| PVAd_SO                | 1,27                               | 1,50 | 1,50 | 1,39 | 1,69 | 1,74 | 1,79 |
| LVAd_Itu               | 0,46                               | 0,49 | 0,53 | 0,58 | 0,57 | 0,64 | 0,72 |
| LAd_Cat                | 0,31                               | 0,43 | 0,49 | 0,50 | 0,50 | 0,54 | 0,46 |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | 0,19                               | 0,35 | 0,42 | 0,44 | 0,26 | 0,44 | 0,50 |
| LAd_Ubr                | 0,29                               | 0,45 | 0,46 | 0,44 | 0,63 | 0,69 | 0,79 |
| RQo_Ita                | 0,86                               | 0,84 | 0,79 | 0,82 | 0,93 | 0,98 | 1,20 |
| LAd_VM                 | 0,12                               | 0,21 | 0,28 | 0,25 | 0,17 | 0,30 | 0,34 |
| RQo_Lav                | 0,07                               | 0,09 | 0,17 | 0,15 | 0,03 | 0,11 | 0,05 |
| Menor                  | 0,07                               | 0,09 | 0,17 | 0,15 | 0,03 | 0,11 | 0,05 |
| Maior                  | 1,27                               | 1,50 | 1,50 | 1,63 | 1,69 | 1,74 | 2,00 |
| Média                  | 0,43                               | 0,65 | 0,67 | 0,73 | 0,82 | 0,87 | 0,96 |
| CV (%)                 | 67,2                               | 50,6 | 50,8 | 49,8 | 57,6 | 48,2 | 51,5 |

<sup>1/</sup>Al: neutralização da acidez trocável; V50: elevação da saturação por bases a 50 %; MG5A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores trocáveis de Ca e Mg, considerando a máxima saturação por acidez trocável tolerada pela cultura – 5ª Aproximação; MG4A: neutralização da acidez trocável e elevação dos teores trocáveis de Ca e Mg – 4ª Aproximação; SMP: correção da acidez para elevar o pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 com base no pH<sub>SMP</sub>; HA1: correção da acidez considerando o teor de acidez potencial; pHMO: elevação do pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> a 6,0 considerando o teor de matéria orgânica.

Quadro 11. Equações de regressão relacionando os valores de pH<sup>1/</sup> ( $\hat{y}$ ) medidos após 60 d de incubação com as doses de calcário (x, t/ha) e necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>).

| Solo                   | Equação   | R <sup>2</sup> | NC <sub>5,8</sub> | NC <sub>6,0</sub> |
|------------------------|---|----------------|-------------------|-------------------|
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = \bar{y} = 5,99$                            | -              | 0,00              | 0,00              |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | $\hat{y} = 4,92 + 0,2641^{**} x - 0,0113^{**} x^2$    | 0,961          | 4,03              | 5,28              |
| LVd_CB                 | $\hat{y} = 5,37 - 0,0339 x + 0,0358^{**} x^2$         | 0,929          | 3,97              | 4,70              |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = 4,92 + 0,3298^{**} x - 0,0143^{**} x^2$    | 0,968          | 3,08              | 3,95              |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | $\hat{y} = 5,13 + 0,1870^{**} x - 0,0074^{\circ} x^2$ | 0,950          | 4,32              | 6,15              |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 5,0 + 0,140^{**} x - 0,0029^{**} x^2$      | 0,962          | 6,62              | 8,72              |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | $\hat{y} = 5,64 + 0,1543^{**} x + 0,0435^{**} x^2$    | 0,858          | 0,84              | 1,61              |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 5,56 - 0,0133 x + 0,0147^{**} x^2$         | 0,820          | 4,52              | 5,94              |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | $\hat{y} = 5,37 + 0,1034^{**} x - 0,0019^{**} x^2$    | 0,795          | 4,54              | 6,99              |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | $\hat{y} = 5,15 + 0,2288^{**} x - 0,0064^{**} x^2$    | 0,963          | 3,11              | 4,21              |
| LVd_Boc                | $\hat{y} = 4,69 + 0,2274^{**} x - 0,0066^{**} x^2$    | 0,985          | 5,89              | 7,31              |
| LVd_SL                 | $\hat{y} = 5,54 + 0,1023^{**} x$                      | 0,948          | 2,54              | 4,50              |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 5,52 + 0,3841^{**} x - 0,0139^{*} x^2$     | 0,972          | 0,75              | 1,31              |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = 4,95 + 0,3122^{**} x - 0,0142^{**} x^2$    | 0,850          | 3,18              | 4,14              |
| LVd_Lav                | $\hat{y} = 5,35 + 0,1973^{**} x - 0,0056^{**} x^2$    | 0,981          | 2,45              | 3,68              |
| LVw_Ubl                | $\hat{y} = 4,83 + 0,3811^{**} x - 0,0165^{**} x^2$    | 0,953          | 2,91              | 3,65              |
| PVAd_SO                | $\hat{y} = 5,33 + 0,1961^{**} x$                      | 0,938          | 2,40              | 3,42              |
| LVAd_Itu               | $\hat{y} = 4,90 + 0,2659^{**} x$                      | 0,984          | 3,38              | 4,14              |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = 5,15 + 0,3847^{**} x - 0,0198^{**} x^2$    | 0,805          | 1,87              | 2,54              |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 5,42 + 0,3526^{**} x$                      | 0,921          | 1,08              | 1,64              |
| LAd_Ubr                | $\hat{y} = 5,45 + 0,2350^{**} x - 0,0095^{**} x^2$    | 0,936          | 1,59              | 2,62              |
| RQo_Ita                | $\hat{y} = 5,31 + 0,3405^{**} x - 0,0216^{*} x^2$     | 0,971          | 1,60              | 2,39              |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = 6,31 - 0,1365 x + 0,0982^{**} x^2$         | 0,939          | 0,00              | 0,00              |
| RQo_Lav                | $\hat{y} = 5,10 + 1,3974^{**} x - 0,2901^{**} x^2$    | 0,818          | 0,57              | 0,77              |

<sup>1/</sup>Relação 1:2,5 (solo:água). \*, \*\*: significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Com base nas curvas de neutralização dos solos, a NC variou de 0,75 a 6,62 t/ha para elevar o pH a 5,8 e de 1,31 a 8,72 t/ha para elevar o pH a 6,0. Para os solos GMbd\_Lav e LAd\_VM, a NC estimada pelas curvas de neutralização foi nula, uma vez que, para o primeiro, não houve ajuste de equação de regressão e, para o segundo, o pH do solo sem adição de calagem, estimado pela equação de regressão, já estava acima do pH desejado (5,8 ou 6,0).

As maiores necessidades de calagem foram estimadas, pelas curvas de neutralização, para os solos com maior teor de acidez potencial e de matéria orgânica, características relacionadas com solos mais tamponados. Como esperado, solos com maior capacidade tampão necessitam de maiores doses de calcário, uma vez que seus valores de pH são alterados em menor intensidade pela adição do corretivo.

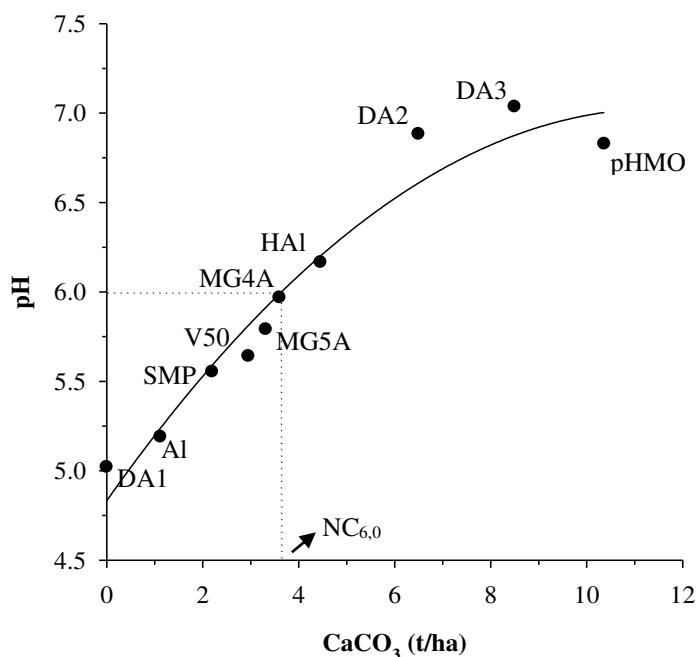


Figura 3. Curva de neutralização para o solo LVw\_Ubl obtida pela relação entre os valores de pH (1:2,5 solo:água) ( $\hat{y}$ ) medidos após 60 d de incubação e as doses de calcário (x, t/ha), com indicação dos métodos tradicionais de recomendação e doses adicionais (DA) e da necessidade de calagem estimada para atingir pH 6,0 (NC<sub>6,0</sub>).

### 3.5 Características dos solos associadas à necessidade de calagem estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0

Nesta seção serão apresentados os teores de acidez trocável ( $Al^{3+}$ ), acidez potencial (HA1), Ca e Mg trocáveis e micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu associados à NC estimada pelas curvas de neutralização obtidas pelo método padrão de incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0.

Os teores médios de cada uma dessas características, obtidos nos 24 solos com a NC estimada pelos métodos tradicionais de recomendação, são apresentados na figura 4. As linhas tracejada e contínua nos gráficos representam os teores que seriam obtidos com a NC para atingir pH 5,8 e 6,0, respectivamente.

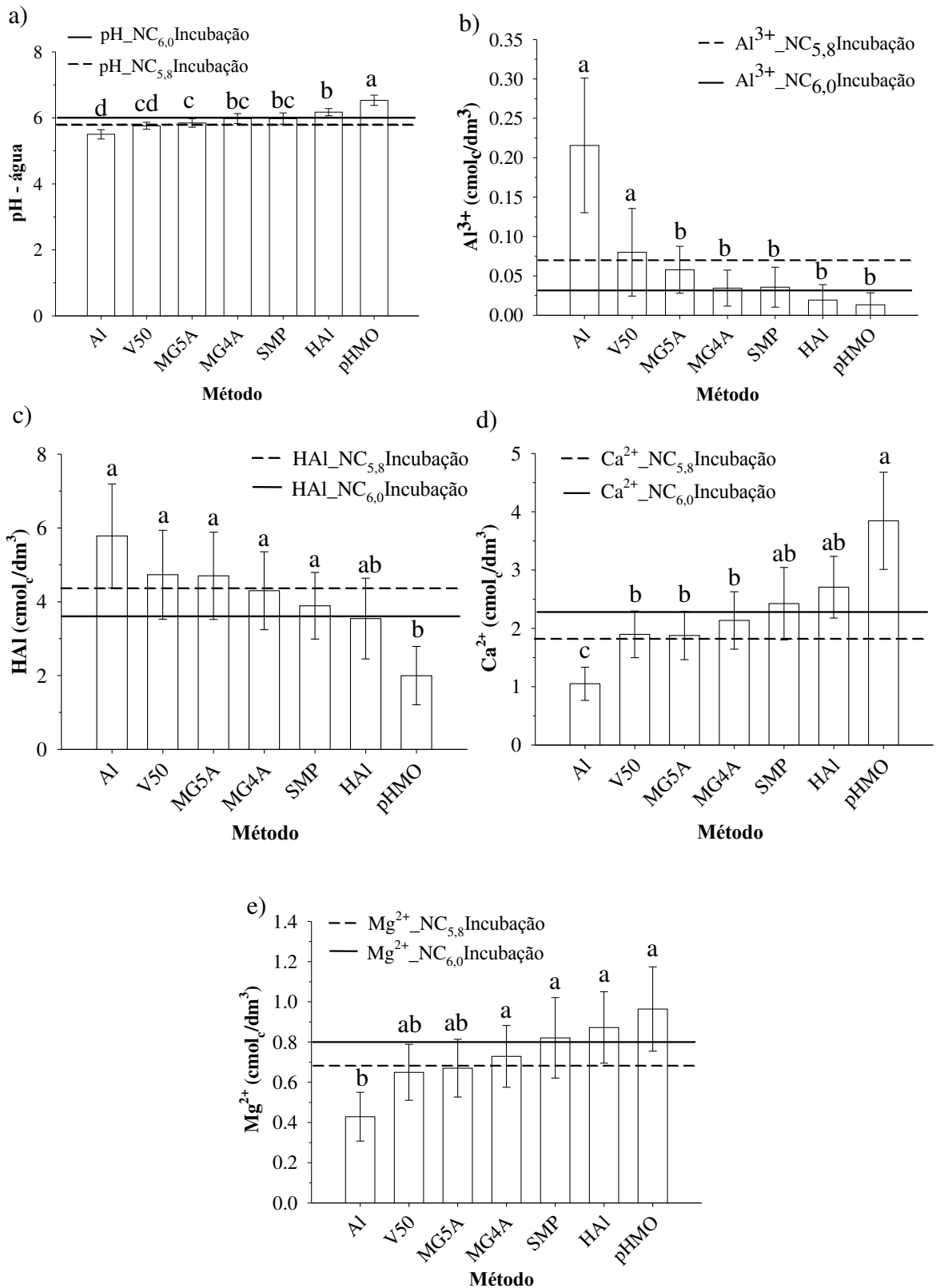


Figura 4. Teores de acidez ativa (a), trocável (b) e potencial (c) e cálcio (d) e magnésio (e) trocáveis em função da NC estimada pelos métodos tradicionais de recomendação. Média de 24 solos. As linhas verticais indicam o intervalo de confiança a 5 % de probabilidade. As linhas horizontais tracejada e contínua nos gráficos representam os teores que seriam obtidos com a NC para atingir pH 5,8 e 6,0, respectivamente.

Com exceção do método Al, baseado na neutralização da acidez trocável, os demais métodos tradicionais de recomendação estimaram NC suficiente para elevar, em média, a acidez ativa dos solos a teores iguais ou superiores aos que seriam obtidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0 (Figura 4a).

Os teores médios de acidez trocável ( $Al^{3+}$ ) dos solos foram superiores aos que foram obtidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 apenas quando as recomendações foram feitas pelos métodos Al e V50 (Figura 4b).

Com exceção do método MG5A, os demais métodos (SMP, HAl e pHMO) recomendaram NC suficiente para reduzir a acidez trocável dos solos a teores muito próximos ou inferiores aos que seriam obtidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 6,0 (Figura 4b).

Os teores médios de acidez potencial (HAl) dos solos foram superiores, quando a NC foi recomendada pelos métodos Al, V50 e MG5A, e muito próximos, quando a NC foi recomendada pelo método MG4A, aos que seriam obtidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 (Figura 4c). Os demais métodos (SMP, HAl e pHMO) recomendaram NC suficiente para reduzir a acidez potencial a teores próximos ou inferiores aos que seriam obtidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 6,0 (Figura 4c).

Os teores médios de Ca e Mg foram inferiores, quando a NC foi recomendada pelo método Al, e próximos, quando a NC foi recomendada pelos métodos MG5A e MG4A, aos que seriam obtidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 (Figuras 4d, e). Os demais métodos (SMP, HAl e pHMO) recomendaram NC suficiente para elevar os teores de Ca e Mg a teores superiores aos que seriam obtidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 6,0 (Figuras 4d, e).

Vale ressaltar que o método baseado no pH e teor de matéria orgânica (pHMO), em razão das suas recomendações excessivamente elevadas de calagem, levou a maior redução dos teores médios de acidez trocável e acidez potencial e a maior elevação dos teores médios de Ca e Mg dos solos.

### **3.5.1 Acidez trocável e acidez potencial**

Em pH 5,8, a acidez trocável atingiria teores inferiores a  $0,18 \text{ cmol}/\text{dm}^3$  na maioria dos solos, que são classificados como muito baixos segundo as classes de interpretação propostas para o Estado de Minas Gerais (ALVAREZ V. et al., 1999) (Quadro 12).

Quadro 12. Equações de regressão relacionando os teores de acidez trocável ( $\hat{y} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) com as doses de calcário ( $x$ , t/ha) e teores de  $\text{Al}^{3+}$  associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ( $\text{NC}_{5,8}$ ) ou 6,0 ( $\text{NC}_{6,0}$ ).

| Solo                   | Equação   | Espaço experimental<br>V           | R <sup>2</sup> | Al <sup>3+</sup>                |                   |
|------------------------|---|------------------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|
|                        |   |                                    |                | NC <sub>5,8</sub>               | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |   |                                    |                | — $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ — |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = 2,80 e^{-0,2667^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,05$   | $0 \leq x \leq 11,2$<br>$x > 11,2$ | 0,997          | 2,80                            | 2,80              |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,25 e^{-0,4147^{**} x^2}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$ | $0 \leq x \leq 3,8$<br>$x > 3,8$   | 0,984          | 0,00                            | 0,00              |
| LVd_CB                 | $\hat{y} = 0,25 e^{-0,8738^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,01$   | $0 \leq x \leq 2,9$<br>$x > 2,9$   | 0,996          | 0,01                            | 0,00              |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = 0,50 e^{-1,0517^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$   | $0 \leq x \leq 3,2$<br>$x > 3,2$   | 0,999          | 0,02                            | 0,01              |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,72 e^{-0,6548^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$   | $0 \leq x \leq 4,9$<br>$x > 4,9$   | 0,996          | 0,04                            | 0,01              |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 1,30 e^{-0,4880^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,01$   | $0 \leq x \leq 9,8$<br>$x > 9,8$   | 0,999          | 0,05                            | 0,02              |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,42 e^{-1,4268^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$   | $0 \leq x \leq 2,4$<br>$x > 2,4$   | 0,984          | 0,13                            | 0,04              |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 0,08 e^{-0,4098^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,01$   | $0 \leq x \leq 4,4$<br>$x > 4,4$   | 0,981          | 0,01                            | 0,01              |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | $\hat{y} = 1,78 e^{-0,5114^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$   | $0 \leq x \leq 7,2$<br>$x > 7,2$   | 0,997          | 0,17                            | 0,05              |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,61 e^{-0,9581^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,01$   | $0 \leq x \leq 3,6$<br>$x > 3,6$   | 0,999          | 0,03                            | 0,01              |
| LVd_Boc                | $\hat{y} = 1,53 e^{-0,4460^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,02$   | $0 \leq x \leq 6,7$<br>$x > 6,7$   | 0,993          | 0,11                            | 0,06              |
| LVd_SL                 | $\hat{y} = 0,71 e^{-0,6445^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$   | $0 \leq x \leq 6,7$<br>$x > 6,7$   | 0,996          | 0,14                            | 0,04              |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 0,14 e^{-1,5177^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$   | $0 \leq x \leq 1,9$<br>$x > 1,9$   | 0,996          | 0,04                            | 0,02              |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = 0,99 e^{-1,0975^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$   | $0 \leq x \leq 4,1$<br>$x > 4,1$   | 0,998          | 0,03                            | 0,01              |
| LVd_Lav                | $\hat{y} = 0,90 e^{-0,6476^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,01$   | $0 \leq x \leq 4,8$<br>$x > 4,8$   | 0,998          | 0,18                            | 0,08              |
| LVw_Ubl                | $\ln \hat{y} = -0,37 - 1,0925^{**} x$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$ | $0 \leq x \leq 3,6$<br>$x > 3,6$   | 0,999          | 0,03                            | 0,01              |

Continua

Quadro 12. Continuação.

| Solo                  | Equação  | Espaço experimental<br>V         | R <sup>2</sup> | Al <sup>3+</sup>                   |                   |
|-----------------------|--|----------------------------------|----------------|------------------------------------|-------------------|
|                       |  |                                  |                | NC <sub>5,8</sub>                  | NC <sub>6,0</sub> |
|                       |  |                                  |                | cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> |                   |
| PVAd_SO               | $\ln \hat{y} = -2,68 - 1,4749^{**} x$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$  | $0 \leq x \leq 1,3$<br>$x > 1,3$ | 0,997          | 0,00                               | 0,00              |
| LVAd_Itu              | $\ln \hat{y} = -0,55 - 0,9344^{**} x$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$  | $0 \leq x \leq 2,7$<br>$x > 2,7$ | 0,995          | 0,02                               | 0,01              |
| LAd_Cat               | $\hat{y} = 0,84 e^{-1,1937^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$    | $0 \leq x \leq 2,9$<br>$x > 2,9$ | 0,989          | 0,09                               | 0,04              |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl | $\hat{y} = 0,32 e^{-1,5522^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$    | $0 \leq x \leq 1,9$<br>$x > 1,9$ | 0,993          | 0,06                               | 0,03              |
| LAd_Ubr               | $\hat{y} = 0,01 + 0,4926^{**} e^{-x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,01$  | $0 \leq x \leq 4,4$<br>$x > 4,4$ | 0,991          | 0,11                               | 0,05              |
| RQo_Ita               | $\hat{y} = 0,51 e^{-0,9467^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$    | $0 \leq x \leq 2,7$<br>$x > 2,7$ | 0,988          | 0,11                               | 0,05              |
| LAd_VM                | $\hat{y} = 0,18 e^{-3,1274^{\circ} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$ | $0 \leq x \leq 1,2$<br>$x > 1,2$ | 0,998          | 0,18                               | 0,18              |
| RQo_Lav               | $\hat{y} = 0,29 e^{-2,5541^{**} x}$<br>$\hat{y} = \bar{y} = 0,00$    | $0 \leq x \leq 1,2$<br>$x > 1,2$ | 0,994          | 0,07                               | 0,04              |

<sup>o</sup>, \*, \*\*: significativo a 10, 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Os teores de acidez trocável não seriam completamente neutralizados após a correção para atingir pH 5,8 apenas nos solos com altos teores iniciais de acidez trocável, como o LVAd<sub>3</sub>\_Viç, por exemplo. Este solo apresentou 1,98 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> de acidez trocável em condições naturais (Quadro 5), que diminuiria para 0,17 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> após a correção com a NC estimada pela curva de neutralização para atingir pH 5,8 (Quadro 12).

Em pH 6,0, a acidez trocável seria completamente neutralizada em todos os solos, exceto nos solos GMdm\_Lav e RQo\_Lav, para os quais não se estimou NC pela curva de neutralização. Nesses solos, considerou-se o teor de acidez trocável estimado para o intercepto da equação de regressão como aquele que seria atingido com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0 (Quadro 12).

Os teores de acidez potencial associados ao pH 5,8 variaram de 1,08 a 7,89 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (Quadro 13). Essa variação não incluiu o solo GMbd\_Lav, cuja acidez potencial (19,50 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>) foi extremamente elevada, mesmo após a adição das doses de calcário para atingir pH 5,8 ou 6,0.

Quadro 13. Equações de regressão relacionando os teores de acidez potencial ( $\hat{y}$  = HAI,  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) com as doses de calcário ( $x$ , t/ha) e teores de HAI associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>).

| Solo                   | Equação                               | R <sup>2</sup> | HAI                                   |                   |
|------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------|
|                        |                                       |                | NC <sub>5,8</sub>                     | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |                                       |                | —cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> — |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = 19,50 e^{-0,0448^{**} x}$  | 0,979          | 19,50                                 | 19,50             |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | $\hat{y} = 7,40 e^{-0,11^{**} x}$     | 0,984          | 4,75                                  | 4,14              |
| LVd_CB                 | $\hat{y} = 5,48 - 0,5419^{**} x$      | 0,986          | 3,33                                  | 2,94              |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = 6,43 e^{-0,1382^{**} x}$   | 0,984          | 4,20                                  | 3,72              |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | $\hat{y} = 7,46 e^{-0,1107^{**} x}$   | 0,997          | 4,62                                  | 3,78              |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 12,06 e^{-0,0788^{**} x}$  | 0,997          | 7,16                                  | 6,07              |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | $\hat{y} = 3,32 e^{-0,2688^{**} x}$   | 0,990          | 2,65                                  | 2,16              |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 6,20 e^{-0,1106^{**} x}$   | 0,981          | 3,76                                  | 3,21              |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | $\hat{y} = 11,51 e^{-0,0879^{**} x}$  | 0,993          | 7,72                                  | 6,23              |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | $\hat{y} = 9,08 e^{-0,1301^{**} x}$   | 0,997          | 6,06                                  | 5,25              |
| LVd_Boc                | $\hat{y} = 11,39 e^{-0,0803^{**} x}$  | 0,996          | 7,10                                  | 6,33              |
| LVd_SL                 | $\hat{y} = 8,48 e^{-0,1042^{**} x}$   | 0,991          | 6,51                                  | 5,31              |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 4,28 e^{-0,2639^{**} x}$   | 0,995          | 3,51                                  | 3,03              |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = 5,04 e^{-0,2187^{**} x}$   | 0,997          | 2,51                                  | 2,04              |
| LVd_Lav                | $\hat{y} = 10,25 e^{-0,1067^{**} x}$  | 0,997          | 7,89                                  | 6,92              |
| LVw_Ubl                | $\hat{y} = 5,88 e^{-0,1863^{**} x}$   | 0,993          | 3,42                                  | 2,98              |
| PVAd_SO                | $\hat{y} = 5,43 e^{-0,17^{**} x}$     | 0,986          | 3,61                                  | 3,04              |
| LVAd_Itu               | $\hat{y} = 4,83 - 0,6665^{**} x$      | 0,996          | 2,57                                  | 2,07              |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = 4,61 e^{-0,2530^{**} x}$   | 0,997          | 2,87                                  | 2,42              |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 3,39 e^{-0,2878^{**} x}$   | 0,978          | 2,49                                  | 2,11              |
| LAd_Ubr                | $\hat{y} = 5,72 e^{-0,1652^{**} x}$   | 0,988          | 4,40                                  | 3,71              |
| RQo_Ita                | $\hat{y} = 4,39 e^{-0,2319^{**} x}$   | 0,981          | 3,03                                  | 2,52              |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = 2,46 e^{-0,3853^{**} x}$   | 0,968          | 2,46                                  | 2,46              |
| RQo_Lav                | $\hat{y} = 0,38 + 1,2324^{**} e^{-x}$ | 0,965          | 1,08                                  | 0,95              |

\*\* : significativo a 1 % de probabilidade.

Os teores mais elevados de acidez potencial foram verificados nos solos que apresentaram, em suas condições naturais (Quadro 5), maiores teores de matéria orgânica e de acidez potencial, como os solos LVAa\_Tei, LVAd<sub>3</sub>\_Viç, LVAd<sub>2</sub>\_RP e LVd\_Lav. Esses solos são, portanto, mais tamponados. Em média, os solos apresentariam 4,88  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$

caso fossem corrigidos com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8. Esse teor seria classificado como médio (ALVAREZ V. et al., 1999).

Com a NC para atingir pH 6,0, a variação na acidez potencial seria de 0,95 a 6,92  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ . A maioria dos solos apresentaria teores médios dessa acidez (ALVAREZ V. et al., 1999). No entanto, em alguns solos, principalmente nos mais tamponados, os teores de acidez potencial permaneceriam altos, indicando que, para reduzir a acidez potencial desses solos para teores médios, seriam necessárias a adição de doses de calcário superiores às estimadas para atingir pH 6,0.

### **3.5.2 Teores de Ca e Mg trocáveis**

As equações de regressão relacionando os teores de Ca e Mg trocáveis com as doses de calcário adicionadas aos solos são apresentadas, respectivamente, nos quadros 14 e 15.

A NC estimada para atingir pH 5,8 elevaria os teores de Ca para valores entre 0,17 e 3,74  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  (Quadro 14). Com essa NC, a maioria dos solos apresentaria teores de Ca classificados como médios, segundo as classes de interpretação propostas por Alvarez V. et al. (1999). Quando a NC foi estimada para atingir pH 6,0, os teores de Ca seriam um pouco maiores e variariam entre 0,17 e 4,59  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ . A maioria dos solos atingiria teores classificados como médios e bons com a NC para atingir pH 6,0.

Os teores de Mg a serem obtidos com a NC para atingir pH 5,8 ou pH 6,0 variariam entre 0,01 e 1,60  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  e entre 0,01 e 1,68  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ , respectivamente. De maneira semelhante aos teores de Ca, a maioria dos solos apresentaria teores médios de Mg com a NC estimada para atingir pH 5,8. Com a NC estimada para atingir pH 6,0, esses teores seriam classificados como médios e bons na maioria dos solos (Quadro 15).

#### **3.5.2.1 Taxas de recuperação de Ca e Mg pelo extrator**

As taxas de recuperação de Ca (*trCa*) pelo extrator variaram de 38,4 a 62,6 %, quando calculadas com a  $\text{NC}_{5,8}$ , e de 38,4 a 58,7 %, quando calculadas com a  $\text{NC}_{6,0}$ . Em média, as *trCa* calculadas com a  $\text{NC}_{5,8}$  (49,5 %) e  $\text{NC}_{6,0}$  (48,0 %) foram muito próximas entre si (Quadro 14).

As taxas de recuperação de Mg (*trMg*) pelo extrator foram bem menores que as *trCa*, o que se deve, em parte, ao fornecimento de menor quantidade de Mg por ocasião da calagem, uma vez que utilizou-se a relação molar entre Ca e Mg de 4:1 no corretivo de acidez. Quando calculadas com a  $\text{NC}_{5,8}$ , as *trMg* variaram de 10,4 a 19,4 %, e quando

calculadas com a NC<sub>6,0</sub>, as *tr*Mg variaram de 10,4 a 18,0 %. Em média, as *tr*Mg calculadas com a NC<sub>5,8</sub> (15,7 %) e NC<sub>6,0</sub> (14,5 %) também foram muito próximas entre si (Quadro 15).

Quadro 14. Equações de regressão relacionando os teores de Ca trocável ( $\hat{y} = Ca^{2+}$ , cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>) com as doses de calcário (x, t/ha), teores de Ca associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>) e taxa de recuperação de Ca pelo extrator<sup>1/</sup> (*tr*Ca-Ext).

| Solo                   | Equação   | R <sup>2</sup> | Ca <sup>2+</sup>                      |                   | <i>tr</i> Ca-Ext  |                   |
|------------------------|---|----------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                        |   |                | NC <sub>5,8</sub>                     | NC <sub>6,0</sub> | NC <sub>5,8</sub> | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |   |                | —cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> — | —%—               |                   |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = 0,39 + 0,6598^{**} x - 0,0149^{**} x^2$  | 0,989          | 0,39                                  | 0,39              | -                 | -                 |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,24 + 0,5833^{**} x - 0,0165^{**} x^2$  | 0,996          | 2,32                                  | 2,86              | 51,69             | 49,61             |
| LVd_CB                 | $\hat{y} = 0,01 + 0,6702^{**} x - 0,0427^{**} x^2$  | 0,991          | 2,00                                  | 2,22              | 50,06             | 46,97             |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = -0,08 + 0,5908^{**} x - 0,0199^{**} x^2$ | 0,998          | 1,55                                  | 1,94              | 52,95             | 51,22             |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,38 + 0,4740^{**} x$                    | 0,991          | 2,43                                  | 3,29              | 47,40             | 47,40             |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 0,32 + 0,5845^{**} x - 0,0109^{**} x^2$  | 0,990          | 3,71                                  | 4,59              | 51,23             | 48,95             |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,16 + 0,5872^{**} x$                    | 0,996          | 0,65                                  | 1,10              | 58,72             | 58,72             |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 1,75 + 0,5268^{**} x - 0,0189^{**} x^2$  | 0,997          | 3,74                                  | 4,21              | 44,14             | 41,45             |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | $\hat{y} = -0,12 + 0,7129^{**} x - 0,0191^{**} x^2$ | 0,996          | 2,72                                  | 3,93              | 62,62             | 57,94             |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,0 + 0,6417^{**} x - 0,0226^{**} x^2$   | 0,959          | 1,78                                  | 2,30              | 57,14             | 54,65             |
| LVd_Boc                | $\hat{y} = 0,41 + 0,4981^{**} x - 0,0097^{**} x^2$  | 0,994          | 3,01                                  | 3,53              | 44,10             | 42,72             |
| LVd_SL                 | $\hat{y} = 1,10 + 0,5303^{**} x - 0,0153^{**} x^2$  | 0,996          | 2,35                                  | 3,18              | 49,14             | 46,15             |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 0,49 + 0,4300^{**} x$                    | 0,980          | 0,81                                  | 1,05              | 43,00             | 43,00             |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = -0,05 + 0,6694^{**} x - 0,0256^{**} x^2$ | 0,989          | 1,82                                  | 2,28              | 58,79             | 56,33             |
| LVd_Lav                | $\hat{y} = 0,09 + 0,5231^{**} x - 0,0130^{**} x^2$  | 0,994          | 1,29                                  | 1,84              | 49,12             | 47,53             |
| LVw_Ubl                | $\hat{y} = -0,05 + 0,6026^{**} x - 0,0224^{**} x^2$ | 0,997          | 1,90                                  | 2,44              | 53,74             | 52,09             |
| PVAd_SO                | $\hat{y} = 1,43 + 0,4318^{**} x$                    | 0,989          | 2,46                                  | 2,91              | 43,18             | 43,18             |
| LVAd_Itu               | $\hat{y} = 0,67 + 0,4282^{**} x$                    | 0,973          | 2,12                                  | 2,44              | 42,82             | 42,82             |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = -0,06 + 0,6680^{**} x - 0,0325^{**} x^2$ | 0,998          | 1,08                                  | 1,43              | 60,72             | 58,54             |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 0,09 + 0,3860^{**} x$                    | 0,978          | 0,51                                  | 0,72              | 38,60             | 38,60             |
| LAd_Ubr                | $\hat{y} = 0,04 + 0,5398^{**} x - 0,0207^{*} x^2$   | 0,993          | 0,85                                  | 1,31              | 50,68             | 48,56             |
| RQo_Ita                | $\hat{y} = 0,55 + 0,4078^{**} x$                    | 0,983          | 1,20                                  | 1,52              | 40,78             | 40,78             |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = 0,17 + 0,4268^{**} x$                    | 0,981          | 0,17                                  | 0,17              | -                 | -                 |
| RQo_Lav                | $\hat{y} = -0,04 + 0,3839^{**} x$                   | 0,977          | 0,18                                  | 0,25              | 38,39             | 38,39             |

<sup>1/</sup>Extrator: KCl 1 mol/L, relação 1:10 (solo:extrator), agitação por 5 min a 200 rpm em agitador horizontal e extrato pipetado após 16 h de repouso (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). \*,\*\*: significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Quadro 15. Equações de regressão relacionando os teores de Mg trocável ( $\hat{y} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{cmol}/\text{dm}^3$ ) com as doses de calcário ( $x$ , t/ha), teores de Mg associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>) e taxa de recuperação de Mg pelo extrator<sup>1/</sup> (trMg-Ext).

| Solo                   | Equação   | R <sup>2</sup> | Mg <sup>2+</sup>        |                   | trMg-Ext          |                   |
|------------------------|---|----------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                        |   |                | NC <sub>5,8</sub>       | NC <sub>6,0</sub> | NC <sub>5,8</sub> | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |   |                | —cmol/dm <sup>3</sup> — | —%—               |                   |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = 0,01 + 0,1753^{**} x - 0,0029^{**} x^2$  | 0,996          | 0,01                    | 0,01              | -                 | -                 |
| LVA <sub>d1</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,24 + 0,1979^{**} x - 0,0094^{**} x^2$  | 0,988          | 0,88                    | 1,02              | 16,01             | 14,82             |
| LV <sub>d</sub> _CB    | $\hat{y} = 0,09 + 0,1835^{**} x - 0,0106^{**} x^2$  | 0,988          | 0,65                    | 0,72              | 14,14             | 13,37             |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = 0,0 + 0,1881^{**} x - 0,0109^{**} x^2$   | 0,995          | 0,48                    | 0,57              | 15,45             | 14,50             |
| LVA <sub>d1</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,07 + 0,1743^{**} x - 0,0059^{**} x^2$  | 0,995          | 0,71                    | 0,92              | 14,88             | 13,80             |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 0,10 + 0,2155^{**} x - 0,0071^{**} x^2$  | 0,993          | 1,22                    | 1,44              | 16,85             | 15,36             |
| LVA <sub>d2</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,01 + 0,2107^{**} x - 0,0224^{**} x^2$  | 0,999          | 0,17                    | 0,29              | 19,19             | 17,47             |
| LV <sub>d1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 0,83 + 0,1311^{**} x - 0,0045^{**} x^2$  | 0,951          | 1,33                    | 1,45              | 11,08             | 10,44             |
| LVA <sub>d3</sub> _Viç | $\hat{y} = -0,03 + 0,2157^{**} x - 0,0075^{**} x^2$ | 0,997          | 0,79                    | 1,11              | 18,17             | 16,33             |
| LVA <sub>d2</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,08 + 0,2240^{**} x - 0,0115^{**} x^2$  | 0,934          | 0,67                    | 0,82              | 18,82             | 17,56             |
| LV <sub>d</sub> _Boc   | $\hat{y} = 0,32 + 0,1831^{**} x - 0,0057^{**} x^2$  | 0,996          | 1,20                    | 1,35              | 14,95             | 14,14             |
| LV <sub>d</sub> _SL    | $\hat{y} = 0,08 + 0,1848^{**} x - 0,0083^{**} x^2$  | 0,998          | 0,50                    | 0,74              | 16,37             | 14,75             |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 0,47 + 0,1499^{**} x - 0,0134^{**} x^2$  | 0,995          | 0,57                    | 0,64              | 13,99             | 13,23             |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = -0,02 + 0,2262^{**} x - 0,0191^{**} x^2$ | 0,992          | 0,51                    | 0,59              | 16,54             | 14,70             |
| LV <sub>d</sub> _Lav   | $\hat{y} = 0,03 + 0,2079^{**} x - 0,0080^{**} x^2$  | 0,988          | 0,49                    | 0,69              | 18,83             | 17,85             |
| LVw_Ubl                | $\hat{y} = -0,02 + 0,2034^{**} x - 0,0144^{**} x^2$ | 0,996          | 0,45                    | 0,53              | 16,15             | 15,09             |
| PVAd_SO                | $\hat{y} = 1,28 + 0,1800^{**} x - 0,0187^{**} x^2$  | 0,804          | 1,60                    | 1,68              | 13,52             | 11,61             |
| LVA <sub>d</sub> _Itu  | $\hat{y} = 0,36 + 0,1040^{**} x$                    | 0,978          | 0,71                    | 0,79              | 10,40             | 10,40             |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = 0,04 + 0,2131^{**} x - 0,0207^{**} x^2$  | 0,994          | 0,37                    | 0,45              | 17,44             | 16,05             |
| LV <sub>d2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 0,02 + 0,2210^{**} x - 0,0249^{**} x^2$  | 0,991          | 0,23                    | 0,32              | 19,42             | 18,00             |
| LAd_Ubr                | $\hat{y} = 0,07 + 0,1691^{**} x - 0,0094^{**} x^2$  | 0,986          | 0,32                    | 0,45              | 15,41             | 14,45             |
| RQo_Ita                | $\hat{y} = 0,70 + 0,1692^{**} x - 0,0140^{**} x^2$  | 0,943          | 0,94                    | 1,02              | 14,68             | 13,58             |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = 0,03 + 0,1817^{**} x - 0,0249^{*} x^2$   | 0,976          | 0,03                    | 0,03              | -                 | -                 |
| RQo_Lav                | $\hat{y} = 0,0 + 0,1432^{**} x - 0,0363^{**} x^2$   | 0,853          | 0,07                    | 0,09              | 12,26             | 11,54             |

<sup>1/</sup>Extrator: KCl 1 mol/L, relação 1:10 (solo:extrator), agitação por 5 min a 200 rpm em agitador horizontal e extrato pipetado após 16 h de repouso (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997). \*\*: significativo a 1 % de probabilidade.

Cátions como Ca e Mg são fracamente adsorvidos ao solo, uma vez que eles ligam-se às partículas coloidais por interações eletrostáticas, com muito baixa energia de adsorção

(NOVAIS; MELLO, 2007). Logo, a disponibilidade desses elementos não é influenciada pela capacidade tampão do solo, o que significa que o extrator recupera a mesma quantidade de Ca e Mg em solos de alta ou de baixa capacidade tampão. Neste estudo, as menores taxas de recuperação de Ca e Mg pelo extrator foram obtidas nos solos que receberam as menores doses de calcário, como LVd<sub>1</sub>\_Ubl, LVAd\_Itu, RQo\_Ita e RQo\_Lav, cuja textura variou de arenosa a muito argilosa, o que indica que são solos de baixa e de alta capacidade tampão.

As taxas de recuperação de Ca e Mg pelo extrator KCl 1 mol/L reportadas na literatura para solos de Minas de Gerais são menores que as encontradas neste estudo. Rodrigues (2013) encontrou taxas de recuperação variando entre 15,2 e 29,7 % para Ca e entre 26,1 e 48,2 % para Mg em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico de textura média (20,5 % de argila). Camilo (2007) encontrou taxas de recuperação variando entre 17,3 e 26,4 % para Ca e entre 23,6 e 35,6 % para Mg em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico muito argiloso (71 % de argila).

Cabe ressaltar que essas taxas foram obtidas com a aplicação de calcário em área total ou em faixa em ensaios de campo, onde os cátions estão susceptíveis à movimentação no perfil do solo para além da camada de amostragem. Em ensaios de casa de vegetação, com solo em vasos, as taxas de recuperação de Ca e Mg pelo extrator são maiores. Prezotti (2001) obteve taxa de recuperação de 76,6 % para Ca e de 80,0 % para Mg, a partir de dados de diversos trabalhos realizados em casa de vegetação com solos em vasos ao final do período de incubação.

### **3.5.3 Teores de micronutrientes**

Os micronutrientes Fe (Quadro 16), Mn (Quadro 17), Zn (Quadro 18) e Cu (Quadro 19) foram analisados apenas em cinco tratamentos – o tratamento controle e quatro tratamentos com a aplicação de doses de calcário, as quais foram escolhidas aleatoriamente entre as 10 doses adicionadas.

Os teores de Fe extraídos por Mehlich-3 diminuíram, em média, de 122,53 para 102,62 mg/dm<sup>3</sup> com a adição de calcário, o que representou uma redução de 16 % nos teores desse elemento com o aumento das doses de corretivo (dados não apresentados). Essa diminuição nos teores de Fe está condizente com o efeito do aumento do pH do solo decorrente da calagem sobre a disponibilidade de micronutrientes. Com a NC para atingir pH 5,8 ou 6,0, estimada pelas curvas de neutralização, os teores de Fe atingiriam em média 118,25 e 117,20 mg/dm<sup>3</sup>, respectivamente (Quadro 16).

Quadro 16. Equações de regressão relacionando os teores de Fe ( $\hat{y}$  = Fe, mg/dm<sup>3</sup>) com as doses de calcário (x, t/ha) e teores de Fe associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>).

| Solo                   | Equação  | R <sup>2</sup> | Fe                     |                   |
|------------------------|--|----------------|------------------------|-------------------|
|                        |  |                | NC <sub>5,8</sub>      | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |  |                | — mg/dm <sup>3</sup> — |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = \bar{y} = 84,00$                            | -              | 84,00                  | 84,00             |
| LVA <sub>d1</sub> _RP  | $\hat{y} = 16,54 + 32,9138^{**} x - 2,321^{**} x^2$    | 0,806          | 111,42                 | 125,65            |
| LV <sub>d</sub> _CB    | $\hat{y} = 88,03 + 6,9140^* x - 1,0398^* x^2$          | 0,761          | 99,09                  | 97,58             |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = 78,25 + 5,7128^{**} x - 0,4990^{**} x^2$    | 0,841          | 91,11                  | 93,03             |
| LVA <sub>d1</sub> _Viç | $\hat{y} = \bar{y} = 152,94$                           | -              | 152,94                 | 152,94            |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 256,26 - 4,87^{**} x$                       | 0,853          | 224,01                 | 213,81            |
| LVA <sub>d2</sub> _Viç | $\hat{y} = 67,56 - 10,1332^* e^{-x}$                   | 0,855          | 63,18                  | 65,52             |
| LV <sub>d1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 68,75 - 1,1953^* x$                         | 0,762          | 63,35                  | 61,65             |
| LVA <sub>d3</sub> _Viç | $\hat{y} = 195,39 - 3,4878^{**} x$                     | 0,834          | 179,57                 | 171,01            |
| LVA <sub>d2</sub> _RP  | $\hat{y} = 153,23 - 2,6974^{**} x$                     | 0,920          | 144,83                 | 141,87            |
| LV <sub>d</sub> _Boc   | $\hat{y} = 135,72 + 3,3397^{**} x - 0,2039^{**} x^2$   | 0,826          | 148,32                 | 149,24            |
| LV <sub>d</sub> _SL    | $\hat{y} = 86,13 - 1,2528^{**} x$                      | 0,853          | 82,95                  | 80,50             |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 76,34 + 7,7745 e^{-x}$                      | 0,760          | 80,02                  | 78,44             |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = \bar{y} = 114,01$                           | -              | 114,01                 | 114,01            |
| LV <sub>d</sub> _Lav   | $\hat{y} = \bar{y} = 133,13$                           | -              | 133,13                 | 133,13            |
| LVw_Ubl                | $\hat{y} = 54,89 + 3,4950^* x - 0,29^{\circ} x^2$      | 0,726          | 62,61                  | 63,77             |
| PVAd_SO                | $\hat{y} = 140,05 - 3,5966^{**} x$                     | 0,949          | 131,43                 | 127,76            |
| LVA <sub>d</sub> _Itu  | $\hat{y} = 174,22 + 6,5797 x - 2,8823^* x^2$           | 0,941          | 163,47                 | 152,12            |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = 124,13 - 3,2462^{**} x$                     | 0,906          | 118,06                 | 115,88            |
| LV <sub>d2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 43,18 + 2,279^* x$                          | 0,969          | 45,64                  | 46,93             |
| LAd_Ubr                | $\hat{y} = 165,73 - 3,5184^{**} x$                     | 0,895          | 160,13                 | 156,52            |
| RQo_Ita                | $\hat{y} = 89,33 + 13,4842^{**} e^{-x}$                | 0,862          | 92,05                  | 90,57             |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = \bar{y} = 67,32$                            | -              | 67,32                  | 67,32             |
| RQo_Lav                | $\hat{y} = 204,26 + 49,6677^{**} x - 21,8383^{**} x^2$ | 0,942          | 225,42                 | 229,48            |

<sup>o</sup>, \*, \*\*: significativo a 10, 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Os teores de Mn, ao contrário do esperado, aumentaram com a calagem. Em média, os teores de Mn passaram de 9,40 mg/dm<sup>3</sup> com a aplicação da menor, para 12,13 mg/dm<sup>3</sup> com a aplicação da maior dose de calcário (dados não apresentados). Esse resultado representou aumento, em média, de 29 % no teor de Mn no solo com a aplicação da maior

dose de corretivo. Esse comportamento inesperado poderia ser explicado pela presença de Mn (194 mg/kg) como impureza na composição química do corretivo. Com a NC para atingir pH 5,8 ou 6,0, os teores de Mn atingiriam, em média, 11,04 e 11,29 mg/dm<sup>3</sup>, respectivamente (Quadro 17).

Quadro 17. Equações de regressão relacionando os teores de Mn ( $\hat{y}$  = Mn, mg/dm<sup>3</sup>) com as doses de calcário (x, t/ha) e teores de Mn associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>).

| Solo                   | Equação   | R <sup>2</sup> | Mn                    |                   |
|------------------------|---|----------------|-----------------------|-------------------|
|                        |   |                | NC <sub>5,8</sub>     | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |   |                | —mg/dm <sup>3</sup> — |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = 2,29 - 1,3184^{**} e^{-x}$                 | 0,955          | 2,29                  | 2,29              |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,85 + 0,9141^{**} x - 0,0533^{**} x^2$    | 0,915          | 3,67                  | 4,19              |
| LVd_CB                 | $\hat{y} = 5,44 + 1,2091^{**} x - 0,1046^{*} x^2$     | 0,995          | 8,59                  | 8,81              |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = 2,62 + 0,6396^{**} x - 0,0398^{*} x^2$     | 0,978          | 4,21                  | 4,52              |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | $\hat{y} = 2,90 + 0,0964^{**} x$                      | 0,816          | 3,31                  | 3,49              |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 4,94 - 0,887^{**} e^{-x}$                  | 0,823          | 4,94                  | 4,94              |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | $\hat{y} = 1,89 + 0,2419^{**} x$                      | 0,927          | 2,09                  | 2,28              |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = \bar{y} = 56,29$                           | -              | 56,29                 | 56,29             |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | $\hat{y} = 1,34 + 0,1533^{**} x - 0,0057^{\circ} x^2$ | 0,945          | 1,92                  | 2,14              |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | $\hat{y} = 1,99 + 0,1769^{**} x - 0,0077^{*} x^2$     | 0,858          | 2,46                  | 2,60              |
| LVd_Boc                | $\hat{y} = 3,48 + 0,3263^{**} x - 0,0081^{\circ} x^2$ | 0,970          | 5,12                  | 5,43              |
| LVd_SL                 | $\hat{y} = \bar{y} = 19,56$                           | -              | 19,56                 | 19,56             |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 21,28 + 0,8143^{*} x$                      | 0,835          | 21,89                 | 22,35             |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = 2,50 + 0,3074^{**} x - 0,0271^{\circ} x^2$ | 0,823          | 3,20                  | 3,31              |
| LVd_Lav                | $\hat{y} = \bar{y} = 4,85$                            | -              | 4,85                  | 4,85              |
| LVw_Ubl                | $\hat{y} = 0,84 + 0,1085^{**} x$                      | 0,909          | 1,16                  | 1,24              |
| PVAd_SO                | $\hat{y} = 36,59 + 2,6097^{\circ} x - 0,4135^{*} x^2$ | 0,937          | 40,47                 | 40,68             |
| LVAd_Itu               | $\hat{y} = \bar{y} = 10,63$                           | -              | 10,63                 | 10,63             |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = 1,62 - 0,2835^{*} e^{-x}$                  | 0,912          | 1,58                  | 1,60              |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 30,65 + 7,2521^{**} x - 0,8794^{*} x^2$    | 0,905          | 37,44                 | 40,20             |
| LAd_Ubr                | $\hat{y} = \bar{y} = 11,68$                           | -              | 11,68                 | 11,68             |
| RQo_Ita                | $\hat{y} = 13,66 + 0,3946^{**} x$                     | 0,793          | 14,29                 | 14,60             |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = 1,35 + 0,1744^{**} x$                      | 0,933          | 1,35                  | 1,35              |
| RQo_Lav                | $\hat{y} = 1,77 + 0,3022 x - 0,1321^{*} x^2$          | 0,886          | 1,90                  | 1,93              |

\*,\*\*,: significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

O aumento das doses de calcário reduziu os teores de Zn em 5 %. Em média, os teores de Zn diminuíram de 0,58 mg/dm<sup>3</sup>, com a adição da menor dose, para 0,55 mg/dm<sup>3</sup> com a adição da maior dose de calcário (dados não apresentados). Os teores de Zn associados à NC para atingir pH 5,8 ou 6,0 seriam em média, 0,57 e 0,56 mg/dm<sup>3</sup>, respectivamente (Quadro 18).

Quadro 18. Equações de regressão relacionando os teores de Zn ( $\hat{y}$  = Zn, mg/dm<sup>3</sup>) com as doses de calcário (x, t/ha) e teores de Zn associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>).

| Solo                   | Equação  | R <sup>2</sup> | Zn                        |                   |
|------------------------|--|----------------|---------------------------|-------------------|
|                        |  |                | NC <sub>5,8</sub>         | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |  |                | ———mg/dm <sup>3</sup> ——— |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = \bar{y} = 0,16$                               | -              | 0,16                      | 0,16              |
| LVA <sub>d1</sub> _RP  | $\hat{y} = \bar{y} = 0,60$                               | -              | 0,60                      | 0,60              |
| LV <sub>d</sub> _CB    | $\hat{y} = 0,93 - 0,0952^{**} x + 0,011^{**} x^2$        | 0,809          | 0,72                      | 0,72              |
| LA <sub>w</sub> _Arag  | $\hat{y} = 0,34 + 0,0152^{\circ} x - 0,0013^{\circ} x^2$ | 0,937          | 0,37                      | 0,38              |
| LVA <sub>d1</sub> _Viç | $\hat{y} = \bar{y} = 0,44$                               | -              | 0,44                      | 0,44              |
| LVA <sub>a</sub> _Tei  | $\hat{y} = 0,75 - 0,0196^{**} x + 0,0005^{**} x^2$       | 0,917          | 0,64                      | 0,61              |
| LVA <sub>d2</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,27 - 0,0029^{**} e^x$                       | 0,811          | 0,26                      | 0,25              |
| LV <sub>d1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 1,26 - 0,1515^{**} x + 0,0142^{**} x^2$       | 0,762          | 0,87                      | 0,86              |
| LVA <sub>d3</sub> _Viç | $\hat{y} = \bar{y} = 0,14$                               | -              | 0,14                      | 0,14              |
| LVA <sub>d2</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,52 - 0,0087^{**} x$                         | 0,887          | 0,49                      | 0,48              |
| LV <sub>d</sub> _Boc   | $\hat{y} = 0,32 - 0,0629^* e^{-x}$                       | 0,717          | 0,32                      | 0,32              |
| LV <sub>d</sub> _SL    | $\hat{y} = \bar{y} = 0,60$                               | -              | 0,60                      | 0,60              |
| PVA <sub>d</sub> _Coi  | $\hat{y} = 0,65 - 0,073^{**} x + 0,0104^{**} x^2$        | 0,895          | 0,60                      | 0,57              |
| CX <sub>bd</sub> _Coi  | $\hat{y} = 0,34 - 0,0008^* x$                            | 0,957          | 0,34                      | 0,34              |
| LV <sub>d</sub> _Lav   | $\hat{y} = \bar{y} = 0,36$                               | -              | 0,36                      | 0,36              |
| LV <sub>w</sub> _Ubl   | $\hat{y} = 0,37 + 0,0114^{**} x$                         | 0,880          | 0,40                      | 0,41              |
| PVA <sub>d</sub> _SO   | $\hat{y} = \bar{y} = 0,97$                               | -              | 0,97                      | 0,97              |
| LVA <sub>d</sub> _Itu  | $\hat{y} = 1,62 - 0,0137^* x^2$                          | 0,803          | 1,46                      | 1,38              |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = 0,36 - 0,0079^{\circ} x$                      | 0,797          | 0,35                      | 0,34              |
| LV <sub>d2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = \bar{y} = 0,53$                               | -              | 0,53                      | 0,53              |
| LAd_Ubr                | $\hat{y} = \bar{y} = 0,66$                               | -              | 0,66                      | 0,66              |
| RQ <sub>o</sub> _Ita   | $\hat{y} = \bar{y} = 1,24$                               | -              | 1,24                      | 1,24              |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = \bar{y} = 0,44$                               | -              | 0,44                      | 0,44              |
| RQ <sub>o</sub> _Lav   | $\hat{y} = 0,67 + 0,0544 x - 0,0275^* x^2$               | 0,912          | 0,69                      | 0,70              |

<sup>o</sup>,\*, \*\*: significativo a 10, 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Os teores de Cu aumentaram, em média, de 1,29 mg/dm<sup>3</sup> com a adição da menor dose, para 1,48 mg/dm<sup>3</sup> com a adição da maior dose de calcário, o que representou um acréscimo de 15 % nos teores desse elemento no solo (dados não apresentados).

Quadro 19. Equações de regressão relacionando os teores de Cu ( $\hat{y}$  = Cu, mg/dm<sup>3</sup>) com as doses de calcário (x, t/ha) e teores de Cu associados à necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 (NC<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (NC<sub>6,0</sub>).

| Solo                   | Equação                             | R <sup>2</sup> | Cu                        |                   |
|------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|-------------------|
|                        |                                     |                | NC <sub>5,8</sub>         | NC <sub>6,0</sub> |
|                        |                                     |                | ———mg/dm <sup>3</sup> ——— |                   |
| GMbd_Lav               | $\hat{y} = 0,98 + 0,0069^{\circ} x$ | 0,917          | 0,98                      | 0,98              |
| LVAd <sub>1</sub> _RP  | $\hat{y} = 0,97 + 0,0186^{**} x$    | 0,942          | 1,04                      | 1,07              |
| LVd_CB                 | $\hat{y} = 2,59 + 0,1139^{**} x$    | 0,932          | 3,04                      | 3,12              |
| LAW_Arag               | $\hat{y} = 0,81 + 0,0187^{**} x$    | 0,751          | 0,87                      | 0,88              |
| LVAd <sub>1</sub> _Viç | $\hat{y} = \bar{y} = 0,37$          | -              | 0,37                      | 0,37              |
| LVAa_Tei               | $\hat{y} = 0,26 + 0,0098^{**} x$    | 0,867          | 0,32                      | 0,34              |
| LVAd <sub>2</sub> _Viç | $\hat{y} = 1,49 + 0,0419^{*} x$     | 0,880          | 1,53                      | 1,56              |
| LVd <sub>1</sub> _Ubl  | $\hat{y} = 8,27 + 0,2579^{**} x$    | 0,794          | 9,44                      | 9,80              |
| LVAd <sub>3</sub> _Viç | $\hat{y} = 0,12 + 0,0091^{*} x$     | 0,760          | 0,16                      | 0,19              |
| LVAd <sub>2</sub> _RP  | $\hat{y} = 1,23 + 0,0179^{**} x$    | 0,959          | 1,28                      | 1,30              |
| LVd_Boc                | $\hat{y} = 0,28 + 0,0075^{*} x$     | 0,961          | 0,32                      | 0,33              |
| LVd_SL                 | $\hat{y} = 0,79 + 0,0195^{**} x$    | 0,952          | 0,84                      | 0,88              |
| PVAd_Coi               | $\hat{y} = 2,81 + 0,0004^{**} e^x$  | 0,900          | 2,81                      | 2,81              |
| CXbd_Coi               | $\hat{y} = 0,73 + 0,0216^{*} x$     | 0,946          | 0,80                      | 0,82              |
| LVd_Lav                | $\hat{y} = 1,44 + 0,0194^{**} x$    | 0,768          | 1,48                      | 1,51              |
| LVw_Ubl                | $\hat{y} = 0,64 + 0,0219^{**} x$    | 0,991          | 0,71                      | 0,72              |
| PVAd_SO                | $\hat{y} = 1,20 + 0,0245^{*} x$     | 0,972          | 1,26                      | 1,28              |
| LVAd_Itu               | $\hat{y} = \bar{y} = 1,05$          | -              | 1,05                      | 1,05              |
| LAd_Cat                | $\hat{y} = \bar{y} = 0,34$          | -              | 0,34                      | 0,34              |
| LVd_Ubr                | $\hat{y} = \bar{y} = 1,50$          | -              | 1,50                      | 1,50              |
| LAd <sub>2</sub> _Ubl  | $\hat{y} = \bar{y} = 0,57$          | -              | 0,57                      | 0,57              |
| RQo_Ita                | $\hat{y} = \bar{y} = 0,81$          | -              | 0,81                      | 0,81              |
| LAd_VM                 | $\hat{y} = \bar{y} = 0,62$          | -              | 0,62                      | 0,62              |
| RQo_Lav                | $\hat{y} = \bar{y} = 0,38$          | -              | 0,38                      | 0,38              |

<sup>o</sup>,\*, \*\*: significativo a 10, 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

De maneira semelhante ao Mn, o aumento nos teores de Cu poderia ser explicado pela presença de impureza no corretivo, que apresentou 4 mg/kg de Cu. Em pH 5,8, com a

NC estimada pelas curvas de neutralização, o teor de Cu a ser atingido seria, em média, 1,35 mg/dm<sup>3</sup> e 1,38 mg/dm<sup>3</sup> com a NC estimada para atingir pH 6,0 (Quadro 19).

### 3.6 Novos métodos de recomendação

O pH é uma medida simples, rápida e não onerosa que indica não apenas se o solo está ácido, mas informa sobre a sua disponibilidade de nutrientes e a presença de elementos em níveis tóxicos para as plantas (COLEMAN et al.; 1959; SPARKS, 2003). Uma vez que a NC consiste na quantidade de calcário necessária para elevar o pH do solo de uma condição ácida indesejável para um valor considerado ótimo para o uso desejado desse solo (McLean, 1970), buscou-se inicialmente incorporar o pH na estimativa da NC

No Brasil, a faixa de pH entre 5,7 e 6,0 é a mais adequada para a maioria das culturas (SOUSA et al., 2007). Logo, pH 5,8 e pH 6,0 foram os valores de pH a serem atingidos após a calagem (pH desejado).

Inicialmente, calculou-se a variação de pH ( $\Delta\text{pH}$ ) para cada solo, por meio da diferença entre o pH desejado e o pH atual, considerando-se como desejado valores de pH 5,8 ou 6,0. Em seguida, o  $\Delta\text{pH}$  foi relacionado com a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0 (Figura 5). A relação não-linear entre essas variáveis foi descrita por um modelo potencial, que foi escolhido por apresentar maior capacidade preditiva em relação a outros modelos, como o modelo linear. No ajuste dos modelos potenciais, foram utilizados 17 dos 24 solos em razão de sete solos terem apresentado comportamento diferente dos demais quanto ao pH atingido após a calagem.

A variável  $\Delta\text{pH}$  (pH desejado - pH atual) prediz apenas 30 % da variação na NC, mostrando que o pH como única medida para estimar a NC não forneceu uma estimativa adequada (Figura 5).

De fato, o valor de pH atual do solo apenas indica se a calagem é requerida ou não, mas não indica a quantidade de calcário necessária para elevar o pH atual do solo a um valor desejado (KEENEY; COREY, 1963; PIONKE et al., 1968; AITKEN et al., 1990). Isso ocorre porque um método de recomendação baseado apenas na concentração de H<sup>+</sup> na solução do solo (acidez ativa) subestima a NC por não considerar a contribuição das formas trocáveis e não-trocáveis de acidez (SIMS, 1996), ignorando, portanto, a contribuição da capacidade tampão do solo. A NC depende não apenas do pH inicial do solo, mas também da sua capacidade tampão e da sua capacidade de troca de cátions (CTC) (ALVAREZ V.; RIBEIRO, 1999). Solos com alta CTC possuem alta capacidade tampão e, portanto, maior quantidade de calcário é requerida para aumentar uma unidade de pH do solo.

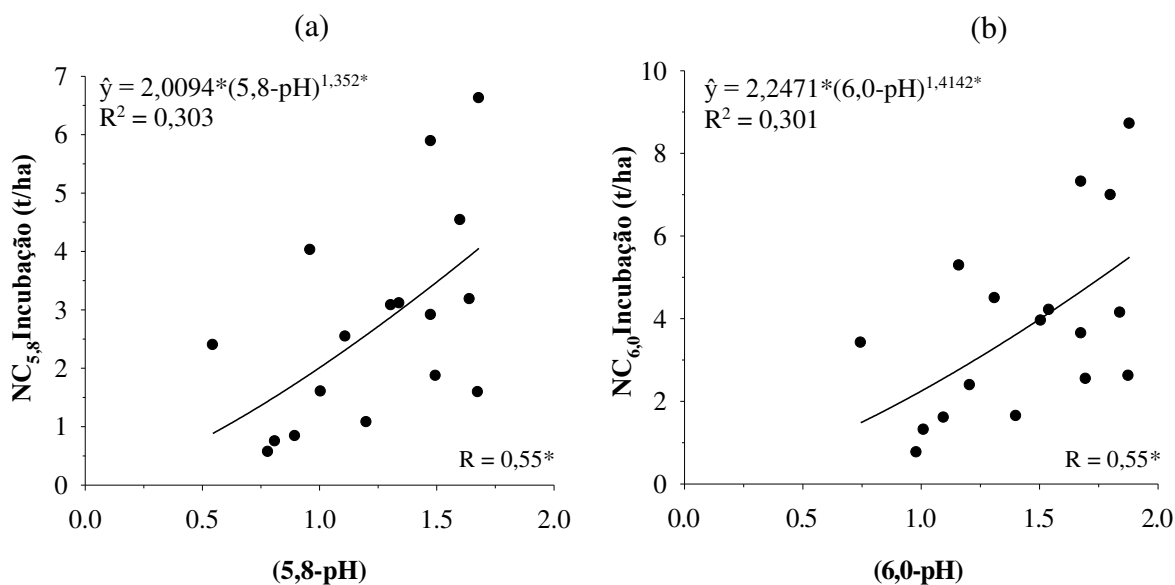


Figura 5. Relação entre a necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ( $\text{NC}_{5,8}$ ) ou 6,0 ( $\text{NC}_{6,0}$ ) e a variação de pH do solo ( $\Delta\text{pH}$ ).

A NC é definida como o fator quantidade por representar a fração da acidez potencial que deve ser neutralizada para atingir o valor de pH desejado (McLEAN, 1982). Logo, a NC depende dos fatores que contribuem com a capacidade tampão do solo, entre os quais destacam-se o teor de matéria orgânica, a proporção e o tipo de argila e o componente da acidez do solo (McLEAN; BROWN, 1984). Com relação ao componente da acidez do solo, a NC deve ser suficiente para neutralizar toda a acidez trocável e apenas uma fração da acidez potencial do solo (McBRIDE, 1994).

Por determinarem a CTC e, portanto, a capacidade tampão do solo, o teor de matéria orgânica (MO) e o teor de acidez potencial (HA) foram incorporados à variável  $\Delta\text{pH}$  (pH desejado - pH atual) para estimar a NC. As variáveis obtidas [pH desejado - pH atual) MO] e [pH desejado - pH atual) HA] foram relacionadas com a NC estimada pelas curvas de neutralização obtidas pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0 (Figura 6). A relação entre essas variáveis também foi descrita por modelos potenciais, que consistem nos novos métodos de recomendação da NC propostos neste estudo.

O objetivo dos novos métodos é estimar a NC para atingir pH 5,8 ou 6,0, levando em consideração o teor de matéria orgânica ( $\text{MOpH}_{5,8}$  e  $\text{MOpH}_{6,0}$ ) ou o teor de acidez potencial ( $\text{HApH}_{5,8}$  e  $\text{HApH}_{6,0}$ ) como componentes da capacidade tampão do solo. A inclusão do teor de matéria orgânica e do teor de acidez potencial na estimativa da NC para atingir pH 5,8 elevou a capacidade preditiva dos modelos de regressão potencial para 86 e 76 %, respectivamente (Figuras 6a, c). Na estimativa da NC para atingir pH 6,0, a capacidade

preditiva dos modelos aumentou para 89 e 84 %, respectivamente, quando o teor de matéria orgânica e o teor de acidez potencial foram incluídos (Figuras 6b, d).

Os métodos baseados no teor de matéria orgânica para atingir pH 5,8 ou 6,0 (Figuras 6a, b) apresentaram maior capacidade preditiva ( $> R^2$ ) que os métodos baseados no teor de acidez potencial (Figuras 6c, d).

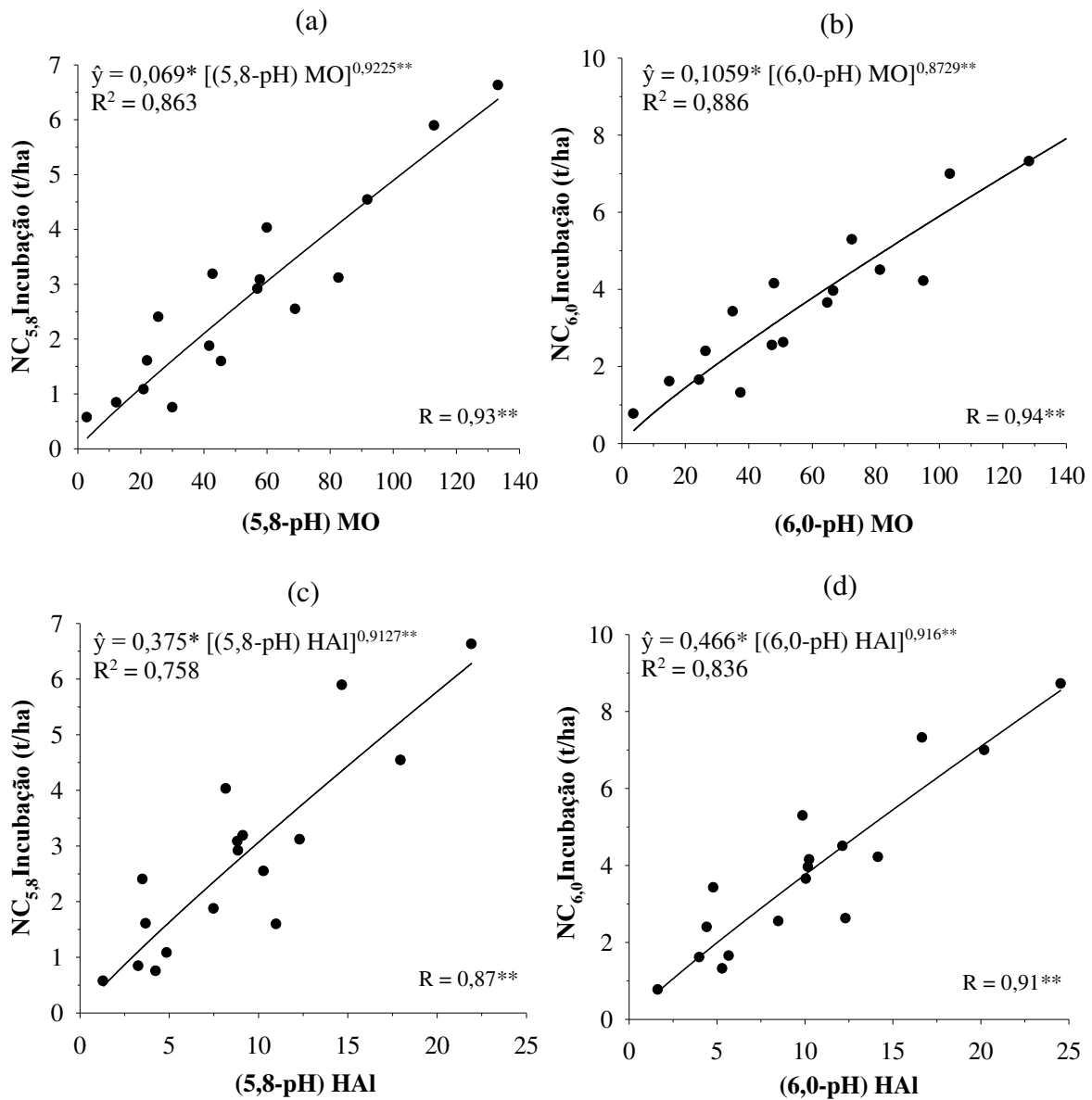


Figura 6. Relação entre a necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ( $NC_{5,8}$ ) ou 6,0 ( $NC_{6,0}$ ) e a variação de pH do solo ( $\Delta$ pH) associada ao teor de matéria orgânica (a e b) ou ao teor de acidez potencial (c e d).

### 3.7 Correlação entre os métodos de recomendação

Os novos métodos de recomendação apresentaram boa correlação com o método padrão, como pode ser verificado pelos valores altos dos coeficientes de correlação linear ( $r \geq 0,87^{**}$ ) (Figura 7).

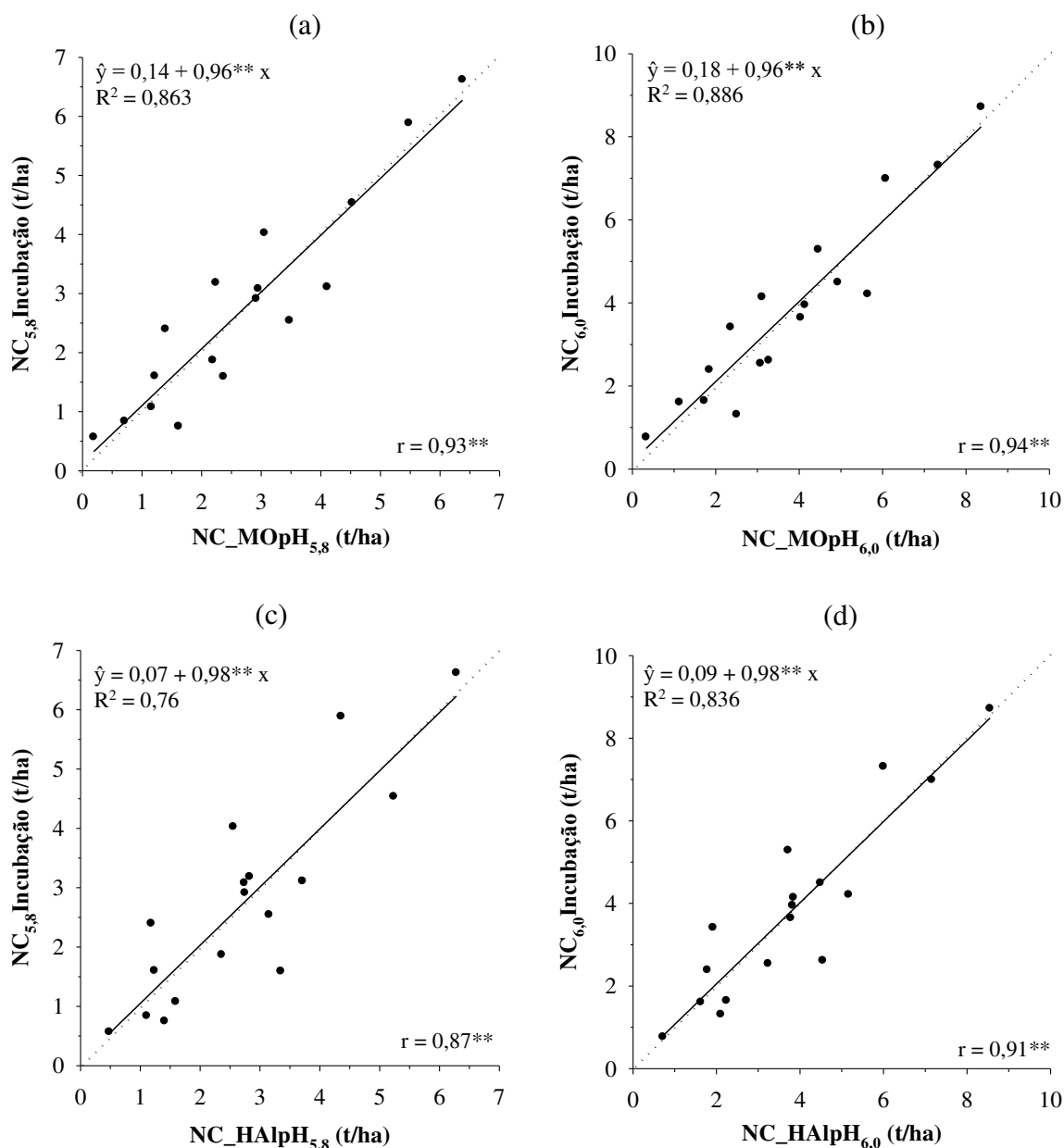


Figura 7. Relação entre a necessidade de calagem estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0 e a necessidade de calagem estimada pelos novos métodos de recomendação baseados no teor de matéria orgânica ou no teor de acidez potencial para 17 solos. Linha pontilhada indica relação 1:1 entre as variáveis.

Para que um método de recomendação seja considerado adequado, além de correlacionar-se com o método padrão, a relação entre ambos deve ser próxima a 1:1, com intercepto ( $\beta_0$ ) tendendo a 0 e declividade ( $\beta_1$ ) tendendo a 1. Os quatro novos métodos de

recomendação se aproximaram dessa condição, como indicado pelos valores de  $\beta_0$  próximos de 0 e  $\beta_1$  próximos de 1 nas equações de regressão linear (Figuras 7).

Quando a NC estimada pelos métodos baseados no teor de matéria orgânica (MOpH<sub>5,8</sub> MOpH<sub>6,0</sub>) é nula, o método da incubação recomenda apenas 0,14 e 0,18 t/ha para atingir, respectivamente, pH 5,8 e 6,0 (Figuras 7a, b). A recomendação pelo método da incubação é ainda mais próxima de 0 ( $\beta_0 = 0,07$  e  $\beta_0 = 0,09$ ) quando for nula a NC estimada pelos métodos baseados no teor de acidez potencial (HA<sub>pH5,8</sub> e HA<sub>pH6,0</sub>) (Figuras 7c, d).

A NC estimada pelos métodos baseados no teor de matéria orgânica para atingir pH 5,8 ou 6,0 foram 4 % maiores ( $\beta_1 = 0,96$ ) que a NC estimada pelo método da incubação (Figuras 7a, b). Já os métodos baseados no teor de acidez potencial (HA<sub>pH5,8</sub> e HA<sub>pH6,0</sub>) estimaram NC 2 % maior que a estimada pelo método da incubação (Figuras 7c, d).

Nas figuras 8 e 9 são apresentadas as relações entre a NC estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0 e a NC estimada pelos métodos tradicionais de recomendação. A NC estimada por todos os métodos tradicionais de recomendação correlacionou-se significativamente com a estimada pelo método padrão. No entanto, os coeficientes de correlação foram menores ( $r < 0,83$ ) quando comparados aos obtidos nas correlações entre a NC estimada pelo método padrão e pelos novos métodos de recomendação.

Os métodos HAI, V50, pHMO e SMP mostraram as melhores correlações ( $r > 0,67$ ) com o método padrão. Os métodos AI, MG5A, MG4A e SMP foram os que menos se correlacionaram ( $r < 0,67$ ) com o método padrão.

O método HAI foi o que apresentou relação com o método padrão mais próxima a 1:1, como indicado por  $\beta_0$  próximo de 0 e  $\beta_1 = 0,82$ , quando relacionado com a NC estimada pelo método da incubação para atingir pH 6,0 (Figura 9f). No entanto, esse método superestimou a NC em 69 e 22 %, quando comparado com a NC estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0, respectivamente (Figuras 8f e 9f).

O método AI foi o que mais subestimou a NC para atingir pH 5,8 ou 6,0, como indicado pelo coeficiente angular ( $\beta_1$ ) das equações de regressão (Figuras 8a, 9a). As recomendações por esse método subestimaram em 7 e 37 %, respectivamente, a NC estimada pelas curvas de neutralização para atingir pH 5,8 ou 6,0. Outro método que também subestimou a NC foi o método V50. Esse método subestimou em 15 % a NC estimada pelo método da incubação para atingir pH 6,0 (Figura 9b).

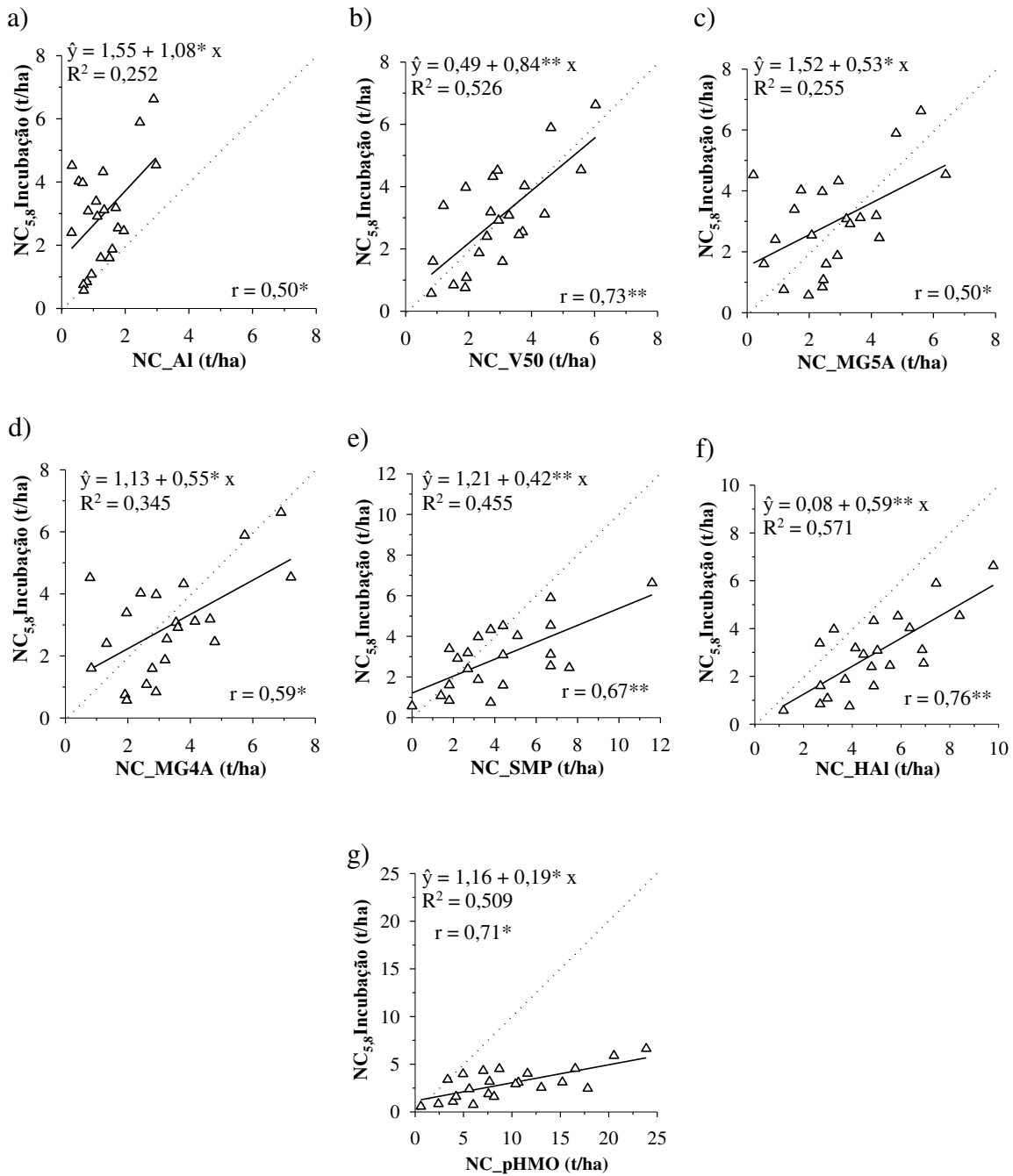


Figura 8. Relação entre a necessidade de calagem estimada pelo método de incubação para atingir pH 5,8 e a necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação para 22 solos. Linha pontilhada indica relação 1:1 entre as variáveis.

O método V50 superestimou em 19 % a NC estimada pelo método padrão para atingir pH 5,8 (Figura 8b). Os métodos MG5A e MG4A superestimaram entre 82 e 89 % a NC para atingir pH 5,8 (Figuras 8c, d) e entre 32 e 41 % a NC para atingir pH 6,0 (Figuras 9c, d). O método SMP superestimou em 138 e 72 %, respectivamente, a NC estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 e 6,0 (Figuras 8e, 9e).

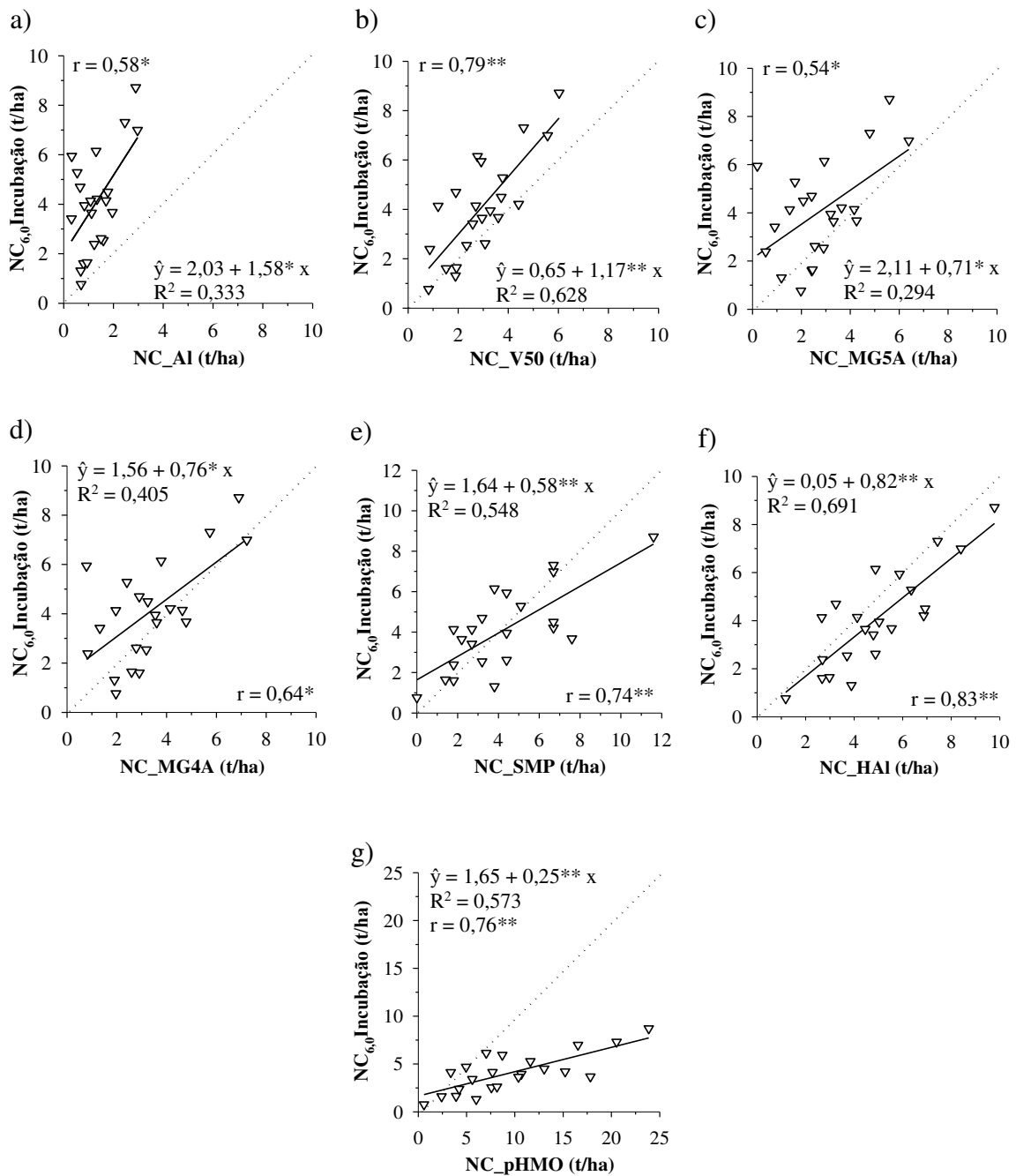


Figura 9. Relação entre a necessidade de calagem estimada pelo método de incubação para atingir pH 6,0 e a necessidade de calagem estimada pelos métodos tradicionais de recomendação para 22 solos. Linha pontilhada indica relação 1:1 entre as variáveis.

O método pHMO foi o que mais superestimou a NC para atingir pH 5,8 ou 6,0, o que é demonstrado pelos baixos valores dos coeficientes angulares ( $\beta_1$ ) das equações de regressão (Figuras 8g, 9g). Borges Jr. et al. (1998) avaliaram métodos para a recomendação de calcário em solos de Minas Gerais e também verificaram que o método baseado no teor de matéria orgânica também superestimou a NC.

### 3.8 Identidade entre os métodos de recomendação

Para realizar o teste de identidade entre métodos, utilizou-se o procedimento estatístico desenvolvido por Leite e Oliveira (2002). O método da incubação foi considerado como o método padrão ( $Y_1$ ) e os novos e os tradicionais métodos de recomendação foram considerados como métodos alternativos ( $Y_j$ ). A identidade entre o método padrão e o método alternativo só será confirmada se as três condições forem satisfeitas:  $F(H_0)$  não-significativo,  $t_{\bar{e}}$  não-significativo e  $r \geq (1 - |\bar{e}|)$ . Essas condições, também chamadas de regras de decisão do teste, serão discutidas a seguir.

Os valores de  $F(H_0)$  não-significativos ( $p > 0,05$ ) indicam que  $\beta_0$  e  $\beta_1$  são iguais a 0 e 1, respectivamente, ou seja, a NC estimada pelo método padrão coincide com a NC estimada pelo método alternativo. Essa hipótese foi aceita nas comparações entre a NC estimada pelo método padrão para atingir pH 5,8 ou 6,0 e a NC estimada pelos novos métodos de recomendação.

Na comparação entre o método padrão e os métodos tradicionais de recomendação, os valores de  $F(H_0)$  foram significativos ( $p < 0,05$ ) em quase todas as comparações. Esses resultados indicam que  $\beta_0$  e  $\beta_1$  são diferentes de 0 e 1, respectivamente e, portanto, a NC estimada pelos métodos tradicionais de recomendação é diferente da NC estimada pelo método padrão. O método SMP foi o único que estimou NC coincidente com a NC estimada pelo método padrão para atingir pH 6,0, o que é indicado pelo valor de  $F(H_0) = 0,81^{ns}$  na comparação entre esses métodos. Esse resultado sugere que a NC estimada pelo método SMP foi suficiente para atingir pH 6,0, como de fato foi o objetivo do método (Quadro 20).

Em relação ao teste do erro médio ( $t_{\bar{e}}$ ), os valores de  $t_{\bar{e}}$  não-significativos ( $p < 0,05$ ) indicam a aceitação da hipótese  $H_0$  ( $\bar{e} = 0$ ), o que significa que as diferenças entre o método padrão e o método alternativo ocorreram ao acaso. Essa hipótese foi aceita nas comparações entre a NC estimada pelo método padrão para atingir pH 5,8 ou 6,0 e a NC estimada pelos novos métodos de recomendação e pelo método MG5A (Quadro 20). As diferenças entre a NC estimada pelo método padrão para atingir pH 6,0 e a NC estimada pelos métodos V50, MG4A e SMP também são causadas aleatoriamente (Quadro 20).

Quanto à análise do coeficiente de correlação linear ( $r$ ), o método alternativo será altamente correlacionado com o método padrão se  $r \geq (1 - |\bar{e}|)$ . Na comparação entre o método padrão e os novos métodos de recomendação, foi encontrado  $r < (1 - |\bar{e}|)$ , indicando que a correlação entre esses métodos não foi suficientemente alta para atender a terceira regra de decisão do teste de identidade.

Quadro 20. Resultado do teste de identidade entre os métodos de recomendação da necessidade de calagem<sup>1/</sup>.

| Método                   |                               | pH desejado | $\beta_0^{2/}$      | $\beta_1^{3/}$       | R <sup>2</sup> | F(H <sub>0</sub> ) <sup>4/</sup> | t <sub>e</sub> <sup>5/</sup> | r ≥ (1 -   $\bar{e}$  ) | Conclusão                       |
|--------------------------|-------------------------------|-------------|---------------------|----------------------|----------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Padrão (Y <sub>1</sub> ) | Alternativo (Y <sub>J</sub> ) |             |                     |                      |                |                                  |                              |                         |                                 |
| Novos métodos            |                               |             |                     |                      |                |                                  |                              |                         |                                 |
| Incubação                | MOpH                          | 5,8         | 0,24 <sup>ns</sup>  | 0,8988 <sup>ns</sup> | 0,865          | 0,64 <sup>ns</sup>               | 0,24 <sup>ns</sup>           | Não                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 0,26 <sup>ns</sup>  | 0,9202 <sup>ns</sup> | 0,887          | 0,47 <sup>ns</sup>               | 0,03 <sup>ns</sup>           | Não                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Incubação                | HAIpH                         | 5,8         | 0,60 <sup>ns</sup>  | 0,7738 <sup>ns</sup> | 0,759          | 2,02 <sup>ns</sup>               | 1,02 <sup>ns</sup>           | Não                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 0,55 <sup>ns</sup>  | 0,8514 <sup>ns</sup> | 0,836          | 1,17 <sup>ns</sup>               | 0,73 <sup>ns</sup>           | Não                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Métodos tradicionais     |                               |             |                     |                      |                |                                  |                              |                         |                                 |
| Incubação                | Al                            | 5,8         | 0,49 <sup>ns</sup>  | 0,3227 <sup>ns</sup> | 0,509          | 82,55*                           | 4,89*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 0,34 <sup>ns</sup>  | 0,2714 <sup>ns</sup> | 0,586          | 261,35*                          | 11,86*                       | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Incubação                | V50                           | 5,8         | 0,97*               | 0,7643 <sup>ns</sup> | 0,792          | 4,49*                            | 2,45*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 0,67*               | 0,6245 <sup>ns</sup> | 0,861          | 31,57*                           | 2,05 <sup>ns</sup>           | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Incubação                | MG5A                          | 5,8         | 1,00 <sup>ns</sup>  | 0,6648 <sup>ns</sup> | 0,515          | 2,06*                            | 1,51 <sup>ns</sup>           | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 0,79 <sup>ns</sup>  | 0,5312 <sup>ns</sup> | 0,535          | 13,28*                           | 0,73 <sup>ns</sup>           | Não                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Incubação                | MG4A                          | 5,8         | 1,21*               | 0,8253 <sup>ns</sup> | 0,642          | 4,21*                            | 2,71*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 0,92 <sup>ns</sup>  | 0,6657 <sup>ns</sup> | 0,679          | 5,01*                            | 0,54 <sup>ns</sup>           | Não                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Incubação                | SMP                           | 5,8         | 0,60 <sup>ns</sup>  | 1,3236 <sup>ns</sup> | 0,673          | 7,72*                            | 2,55*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 0,05 <sup>ns</sup>  | 1,0928 <sup>ns</sup> | 0,748          | 0,81 <sup>ns</sup>               | 0,78 <sup>ns</sup>           | Não                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Incubação                | HAl                           | 5,8         | 1,92*               | 1,1478 <sup>ns</sup> | 0,779          | 38,38*                           | 5,12*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | 1,43*               | 0,9499 <sup>ns</sup> | 0,869          | 18,41*                           | 4,18*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
| Incubação                | pHMO                          | 5,8         | 0,55 <sup>ns</sup>  | 3,4066*              | 0,871          | 102,74*                          | 7,27*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |
|                          |                               | 6,0         | -0,46 <sup>ns</sup> | 2,7026*              | 0,893          | 91,77*                           | 7,09*                        | Sim                     | Y <sub>J</sub> ≠ Y <sub>1</sub> |

<sup>1/</sup>Número de amostras: 17. <sup>2/</sup>ns e \*: intercepto da regressão é igual a 0 e diferente de 0, respectivamente, a 5 % de probabilidade pelo teste t. <sup>3/</sup>ns e \* coeficiente de regressão é igual a 1 e diferente de 1, respectivamente, a 5 % de probabilidade pelo teste t. <sup>4/</sup>Teste F modificado por Graybill (1976). <sup>5/</sup>Teste t para o erro médio.

Portanto, a NC estimada pelos novos métodos de recomendação não é idêntica à NC estimada pelo método padrão em razão da condição  $r \geq (1 - |\bar{e}|)$  não ter sido atendida, embora tenha sido verificada alta correlação ( $R \geq 0,87^{**}$ ) entre o método padrão e os quatro novos métodos de recomendação (Figura 6). Em quase todas as comparações entre o método padrão e os métodos tradicionais de recomendação, a condição  $r \geq (1 - |\bar{e}|)$  foi atendida. No entanto, as três condições do teste de identidade não foram atendidas, simultaneamente, em nenhuma comparação, indicando que nenhum dos métodos tradicionais de recomendação é idêntico ao método padrão.

Embora nenhum dos métodos de recomendação tenha sido idêntico ao método padrão, os novos métodos de recomendação, bem como o método tradicional baseado na solução tampão SMP, estimaram NC coincidente com a NC estimada pelo método padrão e, por isso, forneceram melhores estimativas que os demais métodos tradicionais de recomendação.

### **3.9 Escolha da necessidade de calagem a ser recomendada**

No quadro 21 são apresentadas a NC estimada pelo método da incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0 e pelos novos métodos de recomendação propostos. A NC foi estimada para os 24 solos do experimento e para outras 100 amostras de solos representativos do Estado de Minas Gerais, provenientes do Banco de Solos do Departamento de Solos da UFRV.

Nesse quadro, os valores em *itálico* referem-se à menor NC estimada para cada solo. Esta NC será, portanto, a NC a ser recomendada ( $NC_R$ ), desde que atenda as exigências da cultura por Ca + Mg ( $X = 2 \text{ cmol/dm}^3$ ) sem exceder o teor de acidez potencial do solo. Os valores em **negrito** referem-se à maior NC estimada para cada solo pelos novos métodos de recomendação.

Nos solos do experimento, a NC média estimada para atingir pH 5,8 pelos novos métodos de recomendação foram muito próximas entre si e entre a NC estimada pelo método da incubação. A mesma proximidade ocorreu entre a NC média estimada para atingir pH 6,0 pelos novos métodos de recomendação e pelo método da incubação. Nos solos do Banco de Solos, as NC's médias estimadas pelos novos métodos de recomendação para atingir o mesmo valor de pH também foram semelhantes entre si (Quadro 21).

Nos solos do experimento, a NC a ser recomendada ( $NC_R$ ) para atingir pH 5,8 foi estimada para 5 solos, pelo método baseado no teor de matéria orgânica ( $MO_{pH5,8}$ ), e para 9 solos, pelo método baseado no teor de acidez potencial ( $HA_{pH5,8}$ ). Para atingir pH 6,0, a  $NC_R$  foi estimada para 2 solos, pelo método baseado no teor de matéria orgânica ( $MO_{pH6,0}$ ), e para 3 solos, pelo método baseado no teor de acidez potencial ( $HA_{pH6,0}$ ).

Quadro 21. Necessidade de calagem (NC)<sup>1/</sup> estimada pelo método da incubação e pelos novos métodos de recomendação para atingir pH 5,8 ou 6,0.

| Solo                    | Método    |        |        |             |        |             | X <sup>2/</sup> | HA1 <sup>3/</sup> |
|-------------------------|-----------|--------|--------|-------------|--------|-------------|-----------------|-------------------|
|                         | Incubação |        | MOpH   |             | HA1pH  |             |                 |                   |
|                         | pH 5,8    | pH 6,0 | pH 5,8 | pH 6,0      | pH 5,8 | pH 6,0      |                 |                   |
| t/ha                    |           |        |        |             |        |             |                 |                   |
| Solos do experimento    |           |        |        |             |        |             |                 |                   |
| GMbd_Lav                | 0,00      | 0,00   | 3,34   | <b>5,42</b> | 1,97   | 3,22        |                 |                   |
| LVA <sub>d1</sub> _RP   | 4,03      | 5,28   | 3,06   | <b>4,46</b> | 2,55   | 3,72        |                 |                   |
| LV <sub>d</sub> _CB     | 3,97      | 4,70   | 1,24   | <b>2,12</b> | 0,83   | 1,35        |                 |                   |
| LA <sub>w</sub> _Arag   | 3,08      | 3,95   | 2,95   | <b>4,14</b> | 2,74   | 3,82        |                 |                   |
| LVA <sub>d1</sub> _Viç  | 4,32      | 6,15   | 2,00   | 2,88        | 2,57   | <b>3,60</b> |                 |                   |
| LVA <sub>a</sub> _Tei   | 6,62      | 8,72   | 6,38   | 8,36        | 6,28   | <b>8,55</b> |                 |                   |
| LVA <sub>d2</sub> _Viç  | 0,84      | 1,61   | 0,71   | 1,13        | 1,11   | 1,63        | 2               |                   |
| LV <sub>d1</sub> _Ubl   | 4,52      | 5,94   | 2,27   | <b>3,47</b> | 2,01   | 3,02        |                 |                   |
| LVA <sub>d3</sub> _Viç  | 4,54      | 6,99   | 4,53   | 6,07        | 5,24   | <b>7,16</b> |                 |                   |
| LVA <sub>d2</sub> _RP   | 3,11      | 4,21   | 4,11   | <b>5,64</b> | 3,71   | 5,17        |                 |                   |
| LV <sub>d</sub> _Boc    | 5,89      | 7,31   | 5,48   | <b>7,33</b> | 4,35   | 6,00        |                 |                   |
| LV <sub>d</sub> _SL     | 2,54      | 4,50   | 3,47   | <b>4,93</b> | 3,15   | 4,49        |                 |                   |
| PVA <sub>d</sub> _Coi   | 0,75      | 1,31   | 1,61   | <b>2,50</b> | 1,41   | 2,10        |                 |                   |
| CX <sub>bd</sub> _Coi   | 3,18      | 4,14   | 2,24   | 3,11        | 2,83   | <b>3,84</b> |                 |                   |
| LV <sub>d</sub> _Lav    | 2,45      | 3,68   | 4,84   | <b>6,48</b> | 3,52   | 4,81        |                 |                   |
| LV <sub>w</sub> _Ubl    | 2,91      | 3,65   | 2,92   | <b>4,04</b> | 2,75   | 3,78        |                 |                   |
| PVA <sub>d</sub> _SO    | 2,40      | 3,42   | 1,39   | <b>2,36</b> | 1,18   | 1,92        |                 |                   |
| LVA <sub>d</sub> _Itu   | 3,38      | 4,14   | 0,89   | 1,51        | 0,76   | 1,21        | 2               |                   |
| LAd_Cat                 | 1,87      | 2,54   | 2,19   | 3,07        | 2,36   | <b>3,24</b> |                 |                   |
| LV <sub>d2</sub> _Ubl   | 1,08      | 1,64   | 1,16   | 1,73        | 1,59   | <b>2,24</b> |                 |                   |
| LAd_Ubr                 | 1,59      | 2,62   | 2,37   | 3,27        | 3,35   | <b>4,55</b> |                 |                   |
| RQo_Ita                 | 1,60      | 2,39   | 1,21   | 1,85        | 1,24   | 1,78        | 2               |                   |
| LAd_VM                  | 0,00      | 0,00   | 0,69   | 1,11        | 0,81   | 1,20        | 2               |                   |
| RQo_Lav                 | 0,57      | 0,77   | 0,19   | 0,33        | 0,48   | 0,72        | <b>1,68</b>     |                   |
| Menor                   | 0,00      | 0,00   | 0,19   | 0,33        | 0,48   | 0,72        |                 |                   |
| Maior                   | 6,62      | 8,72   | 6,38   | 8,36        | 6,28   | 8,55        |                 |                   |
| Média                   | 2,72      | 3,74   | 2,55   | 3,64        | 2,45   | 3,46        |                 |                   |
| CV (%)                  | 64,9      | 61,0   | 63,4   | 57,7        | 60,0   | 56,4        |                 |                   |
| Solos do Banco de Solos |           |        |        |             |        |             |                 |                   |
| Menor                   |           |        | 0,00   | 0,04        | 0,00   | 0,07        |                 |                   |
| Maior                   |           |        | 5,20   | 7,15        | 4,57   | 6,25        |                 |                   |
| Média                   |           |        | 1,46   | 2,20        | 1,70   | 2,48        |                 |                   |
| CV (%)                  |           |        | 76,1   | 67,7        | 66,4   | 61,8        |                 |                   |

<sup>1/</sup>Valores em itálico referem-se à menor NC estimada, sendo a NC recomendada, desde que atenda as exigências da cultura por Ca + Mg (X) sem exceder ao teor de acidez potencial e valores em negrito referem-se à maior NC estimada. <sup>2/</sup>X = 2 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> para milho. <sup>3/</sup>Teor de acidez potencial do solo.

Esses resultados mostram que o método baseado no teor de acidez potencial para atingir pH 5,8 (HA<sub>pH5,8</sub>) ou 6,0 (HA<sub>pH6,0</sub>) estimou a NC<sub>R</sub> para o maior número dos solos do experimento. Nos solos do Banco de Solos, a NC<sub>R</sub> foi estimada para o maior número dos solos pelo método baseado no teor de matéria orgânica para atingir pH 5,8 (MO<sub>pH5,8</sub>) e para praticamente o mesmo número solos pelos dois métodos para atingir pH 6,0 (MO<sub>pH6,0</sub> e HA<sub>pH6,0</sub>).

A NC<sub>R</sub> para cada um dos solos do experimento, as quais foram escolhidas por terem sido a menor NC a atender as exigências da cultura por Ca + Mg, variaram de 1,68 a 6,28 t/ha (Quadro 22). Cabe ressaltar que a maioria das recomendações foram inferiores a 3,5 t/ha e que a NC<sub>R</sub> acima desse valor destinou-se aos solos com teor muito alto de acidez potencial, como os solos LVAa\_Tei, LVAd<sub>3</sub>\_Viç e LVd\_Boc, que apresentaram, respectivamente, 13,06, 11,23 e 9,95 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> de acidez potencial.

A maior NC estimada para cada solo (NC<sub>MAIOR</sub>) variou entre 1,68 e 8,55 t/ha e foi até 92 % superior à NC<sub>R</sub>. Como esperado, as maiores diferenças entre NC<sub>R</sub> e NC<sub>MAIOR</sub> foram verificadas nos solos mais tamponados, com teores muito altos de acidez potencial.

Com a aplicação da NC<sub>R</sub>, os solos atingiriam, em média, pH 5,86. Apenas cinco solos atingiriam pH superior a 6,0. Entre eles, um solo (LAd\_VM) que recebeu a recomendação mínima para atender as exigências da cultura por Ca + Mg (NC<sub>R</sub> = X) e outro solo (RQo\_Lav) que recebeu a recomendação mínima correspondente ao teor de acidez potencial (NC<sub>R</sub> = HAI). Esse resultado ressalta a importância de escolher, com cautela, a NC<sub>R</sub> quando a NC estimada pelos métodos de recomendação não é superior a X (NC<sub>E</sub> ≥ X) para não correr o risco de recomendar doses elevadas de calcário e aumentar excessivamente o pH dos solo.

Com exceção do GMbd\_Lav, a acidez trocável dos solos seria quase totalmente neutralizada e a acidez potencial atingiria, em média, 4,79 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> após a aplicação da NC<sub>R</sub>. O Ca, assim como o Mg, atingiriam teores classificados como médio a bom e quando somados, esses nutrientes atingiriam, em média, 2,38 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> nos solos. Esses resultados indicam que a NC<sub>R</sub> estimada para a maioria dos solos deste estudo seria suficiente para corrigir a acidez dos solos e elevar os níveis de Ca e Mg a teores adequados para a cultura do milho.

A frequência de recomendação da NC (Quadro 23) estimada por cada um dos novos métodos foi classificada pelo algoritmo que considera como a melhor estimativa da NC a que satisfaça as exigências da cultura por Ca e Mg, sem exceder o teor de acidez potencial do solo (Figura 1).

Quadro 22. Necessidade de calagem recomendada ( $NC_R$ ) e maior ( $NC_{MAI}$ ) e características de acidez dos solos associadas à  $NC_R$ .

| Solo   | $NC_R$ | $NC_{MAI}$ | $\frac{NC_{MAI}}{NC_R}$ | pH   | Al    | HAl   | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
|--|--------|------------|-------------------------|------|-------|-------|-----------|-----------|
|  | t/ha   |            | -%-                     |      |       |       |           |           |
| Solos do experimento                                     |        |            |                         |      |       |       |           |           |
| GMbd_Lav   | 3,22   | 5,42       | 169                     | 5,99 | 1,19  | 16,88 | 2,36      | 0,54      |
| LVA <sub>d1</sub> _RP                                    | 2,55   | 4,46       | 175                     | 5,52 | 0,09  | 5,59  | 1,62      | 0,68      |
| LV <sub>d</sub> _CB                                      | 2,12   | 2,12       | 100                     | 5,46 | 0,04  | 4,33  | 1,24      | 0,43      |
| LAW_Arag   | 2,74   | 4,14       | 151                     | 5,72 | 0,03  | 4,40  | 1,39      | 0,43      |
| LVA <sub>d1</sub> _Viç                                   | 2,00   | 3,60       | 180                     | 5,47 | 0,19  | 5,98  | 1,33      | 0,40      |
| LVAa_Tei   | 6,28   | 8,55       | 136                     | 5,77 | 0,06  | 7,35  | 3,56      | 1,17      |
| LVA <sub>d2</sub> _Viç                                   | 2,00   | 2,00       | 100                     | 6,12 | 0,02  | 1,94  | 1,33      | 0,34      |
| LV <sub>d1</sub> _Ubl                                    | 2,01   | 3,47       | 172                     | 5,59 | 0,04  | 4,96  | 2,73      | 1,08      |
| LVA <sub>d3</sub> _Viç                                   | 4,53   | 7,16       | 158                     | 5,80 | 0,18  | 7,73  | 2,72      | 0,79      |
| LVA <sub>d2</sub> _RP                                    | 3,71   | 5,17       | 139                     | 5,91 | 0,02  | 5,60  | 2,07      | 0,75      |
| LV <sub>d</sub> _Boc                                     | 4,35   | 7,33       | 168                     | 5,56 | 0,22  | 8,03  | 2,40      | 1,01      |
| LV <sub>d</sub> _SL                                      | 3,15   | 4,93       | 157                     | 5,86 | 0,09  | 6,11  | 2,62      | 0,58      |
| PVA <sub>d</sub> _Coi                                    | 2,10   | 2,50       | 119                     | 6,27 | 0,01  | 2,46  | 1,39      | 0,73      |
| CXbd_Coi   | 2,24   | 3,84       | 172                     | 5,58 | 0,08  | 3,09  | 1,32      | 0,39      |
| LV <sub>d</sub> _Lav                                     | 3,52   | 6,48       | 184                     | 5,97 | 0,09  | 7,04  | 1,77      | 0,66      |
| LVw_Ubl  | 2,75   | 4,04       | 147                     | 5,75 | 0,03  | 3,52  | 1,44      | 0,43      |
| PVA <sub>d</sub> _SO                                     | 2,36   | 2,36       | 100                     | 5,79 | 0,00  | 3,64  | 2,45      | 1,60      |
| LVA <sub>d</sub> _Itu                                    | 2,00   | 2,00       | 100                     | 5,43 | 0,09  | 3,50  | 1,53      | 0,57      |
| LAd_Cat  | 2,19   | 3,24       | 148                     | 5,90 | 0,06  | 2,65  | 1,25      | 0,41      |
| LV <sub>d2</sub> _Ubl                                    | 2,24   | 2,24       | 100                     | 6,21 | 0,01  | 1,78  | 0,95      | 0,39      |
| LAd_Ubr  | 2,37   | 4,55       | 192                     | 5,95 | 0,03  | 3,87  | 1,20      | 0,42      |
| RQo_Ita  | 2,00   | 2,00       | 100                     | 5,90 | 0,08  | 2,76  | 1,37      | 0,98      |
| LAd_VM   | 2,00   | 2,00       | 100                     | 6,43 | 0,00  | 1,14  | 1,02      | 0,29      |
| RQo_Lav  | 1,68   | 1,68       | 100                     | 6,63 | 0,00  | 0,55  | 0,73      | 0,14      |
| Menor  | 1,68   | 1,68       | 100                     | 5,43 | 0,00  | 0,55  | 0,73      | 0,14      |
| Maior  | 6,28   | 8,55       | 192                     | 6,63 | 1,19  | 16,88 | 3,56      | 1,60      |
| Média  | 2,75   | 3,97       | 140                     | 5,86 | 0,11  | 4,79  | 1,74      | 0,63      |
| CV (%)   | 39,0   | 48,9       | 23,6                    | 5,3  | 214,6 | 69,3  | 40,5      | 52,9      |
| Solos usados para obter os novos métodos de recomendação |        |            |                         |      |       |       |           |           |
| Menor  | 1,68   | 1,68       | 100,00                  | 5,52 | 0,00  | 0,55  | 0,73      | 0,14      |
| Maior  | 6,28   | 8,55       | 192,10                  | 6,63 | 0,22  | 8,03  | 3,56      | 1,60      |
| Média  | 2,98   | 4,36       | 142,78                  | 5,88 | 0,06  | 4,45  | 1,78      | 0,66      |
| CV (%)   | 39,74  | 47,35      | 22,43                   | 4,55 | 92,15 | 51,05 | 42,13     | 55,70     |

Todos os métodos de recomendação estimaram NC para os solos do experimento. Para os solos do Banco de Solos, em apenas 3,0 % dos casos não houve recomendação de calagem pelos métodos baseados no teor de matéria orgânica (MOpH) ou no teor de acidez potencial (HApH) para atingir pH 5,8 (Quadro 23).

Quadro 23. Frequência de recomendação da necessidade de calagem (NC)<sup>1/</sup> estimada pelos novos métodos de recomendação de acordo com os critérios do algoritmo.

| Critério <sup>2/</sup>        | MOpH                    |        | HApH   |        |
|-------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
|                               | pH 5,8                  | pH 6,0 | pH 5,8 | pH 6,0 |
|                               | %                       |        |        |        |
|                               | Solos do experimento    |        |        |        |
| Não recomendou (NC = 0)       | 0,00                    | 0,00   | 0,00   | 0,00   |
| 0 < NC < X                    | 37,50                   | 25,00  | 41,67  | 29,17  |
| X ≤ NC ≤ HAI                  | 62,50                   | 75,00  | 58,33  | 70,83  |
| NC > HAI                      | 0,00                    | 0,00   | 0,00   | 0,00   |
| NC <sub>R</sub> <sup>3/</sup> | 26,32                   | 10,53  | 47,37  | 15,79  |
|                               | Solos do Banco de Solos |        |        |        |
| NC = 0                        | 3,00                    | 0,00   | 3,00   | 0,00   |
| 0 < NC < X                    | 74,00                   | 47,00  | 67,00  | 39,00  |
| X ≤ NC ≤ HAI                  | 23,00                   | 51,00  | 30,00  | 61,00  |
| NC > HAI                      | 0,00                    | 2,00   | 0,00   | 0,00   |
| NC <sub>R</sub> <sup>3/</sup> | 29,23                   | 29,23  | 10,77  | 30,77  |

<sup>1/</sup>% em relação ao total de 24 solos do experimento e 100 solos provenientes do Banco de Solos do DPS/UFV. <sup>2/</sup>X = 2 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (para milho). <sup>3/</sup>Menor NC escolhida para ser a NC recomendada por atender ao critério X ≤ NC ≤ HAI.

Os métodos baseados no teor de matéria orgânica para atingir pH 5,8 (MOpH<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (MOpH<sub>6,0</sub>) recomendaram calagem insuficiente para suprir as exigências da cultura por Ca e Mg (0 < NC < X) em menor número de solos do experimento, quando comparados aos métodos baseados no teor de acidez potencial para atingir pH 5,8 (HApH<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (HApH<sub>6,0</sub>). Nos solos do Banco de Solos, por outro lado, a menor frequência de recomendação de calagem abaixo de X foi verificada para os métodos baseados no teor de acidez potencial para atingir pH 5,8 (HApH<sub>5,8</sub>) ou 6,0 (HApH<sub>6,0</sub>) (Quadro 23).

Nos solos do experimento, os métodos MOpH<sub>5,8</sub> e MOpH<sub>6,0</sub> supriram as plantas adequadamente com Ca e Mg sem exceder o teor de acidez potencial (X ≤ NC ≤ HAI) em 62,50 e 75 % das recomendações, respectivamente. Essas frequências foram superiores às dos métodos HApH<sub>5,8</sub> e HApH<sub>6,0</sub>, cuja NC estimada atendeu ao critério X ≤ NC ≤ HAI em 58,33 e 70,83 % das recomendações, respectivamente. Nos solos do Banco de Solos, esse

critério foi atendido em 23 e 51 % das recomendações, pelos métodos MOpH<sub>5,8</sub> e MOpH<sub>6,0</sub>, e em 30 e 61 % das recomendações, pelos métodos HAlpH<sub>5,8</sub> e HAlpH<sub>6,0</sub>, respectivamente (Quadro 23).

No quadro 23 também é apresentada a frequência de recomendação da NC<sub>R</sub>. Essa é a menor NC estimada pelos novos métodos de recomendação que foi escolhida para ser a NC recomendada por atender ao critério  $X \leq NC \leq HAl$ . Nos solos do experimento, a NC<sub>R</sub> foi estimada com maior frequência pelos métodos de recomendação para atingir pH 5,8. Entre eles, o método baseado no teor de acidez potencial (HAlpH<sub>5,8</sub>) estimou a NC<sub>R</sub> em maior número dos casos (47,37 %), quando comparado ao método baseado no teor de matéria orgânica (MOpH<sub>5,8</sub>) (26,32 %). Nos solos do Banco de Solos, a NC<sub>R</sub> foi estimada com maior frequência pelo método HAlpH<sub>6,0</sub> (30,77 %), seguido dos métodos MOpH<sub>5,8</sub> e MOpH<sub>6,0</sub> (29,23 %).

Esses resultados mostram que os novos métodos de recomendação propostos são eficientes para o cálculo da NC, pois asseguram o suprimento adequado de Ca e Mg ao mesmo tempo em que não recomendam doses de calcário superiores à acidez potencial, o que poderia conduzir a um aumento excessivo no pH do solo. Nenhum dos novos métodos de recomendação estimou  $NC > HAl$  para os solos do experimento e nos solos do Banco de Solos, apenas 2 % das doses recomendadas pelo método MOpH<sub>6,0</sub> foram maiores que HAl.

#### 4. CONCLUSÕES

O método da acidez trocável subestima a NC e os demais métodos tradicionais de recomendação superestimam a NC, conforme determinada pelo método de incubação padrão para atingir pH 5,8 ou 6,0.

A NC estimada pelos novos métodos de recomendação coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0, assim como a NC estimada pelo método SMP coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 6,0.

Os novos métodos são melhores que os métodos tradicionais de recomendação, exceto o método SMP, pois estimam com exatidão a quantidade de calcário necessária para atingir o valor de pH desejado.

A NC estimada pelos novos métodos de recomendação pode ser selecionada por meio de um algoritmo, que busca a mínima NC para atender as exigências nutricionais da planta (Ca + Mg) sem exceder o teor de acidez potencial, o que poderia aumentar excessivamente o pH do solo.

## 5. REFERÊNCIAS

ADAMS, F. Crop response to lime in the southern United States. **Soil acidity and liming**, n. soilacidityandl, p. 211-265, 1984.

AITKEN, R. L.; MOODY, P. W.; McKINLEY, P. G. Lime requirement of acidic Queensland soils. II. Comparison of laboratory methods for predicting lime requirement. **Australian Journal of Soil Research**, v. 28, n. 5, p. 703-715, 1990.

ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L. E.; SANTOS, A. R. dos. Solos corrigidos com doses estimadas a partir de diferentes critérios para definir a necessidade de calagem. 1. Valores de pH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 22, 1989, Recife. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Sol, 1990a. p. 278-279.

ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L. E.; SANTOS, A. R. dos. Solos corrigidos com doses estimadas a partir de diferentes critérios para definir a necessidade de calagem. 2. Teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 22, 1989, Recife. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1990b. p. 276-277.

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. (eds.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.

ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 25, n. 1, p. 27-32, 2000.

ALVAREZ V., V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (eds.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 43-60.

BORGES Jr, M.; MELLO, J. W. V.; RIBEIRO, A. C.; SOARES, P. C. Avaliação de critérios para calagem de arroz inundado em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 22, p. 281-289, 1998.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, 1974.

CAMILO, N. de F. P. **Produtividade do cafeeiro em resposta ao manejo da calagem e gessagem em latossolo de cerrado**. 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

CATE, R. **Sugestões para adubação na base de análise de solo**. Recife: North Carolina State University/International Soil Test Project, 1965. 16p.

COLEMAN, N. T.; KAMPRATH, E. J.; WEED, S. B. Liming. **Advances in Agronomy**, v. 10, p. 475-522, 1959.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CFSEMG (Lavras, MG). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 4ª aproximação**. Lavras, 1989. 159p.

DEFELIPO, B. V.; BRAGA, J. M.; SPIES, C. Comparação entre métodos de determinação da necessidade de calcário de solos de Minas Gerais. **Experientiae**, v. 13, n. 4, p. 111-136, 1972.

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. Análise Química do solo. 2 ed. **Boletim de Extensão**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C. Ameliorating soil acidity of tropical Oxisols by liming for sustainable crop production. **Advances in Agronomy**, v. 99, p. 345–399, 2008.

FREITAS, J. A. D. **Determinação da necessidade de calagem para o crescimento inicial do cafeeiro (*Coffea arabica* L.)**. 1998. 99f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

GEE, G. W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (eds.). **Methods of soil analysis. Part 4**. v. 4, n. 598, p.255-293, 2002.

GRAYBILL, F. A. **Theory and application of the linear model**. 1976.

JACKSON, M. L. Determinaciones de materia orgánica en los suelos. In: JACKSON, M. L. (ed.). **Análisis químico de suelos**, p. 282-310, 1964.

KEENEY, D. R.; COREY, R. B. Factors affecting the lime requirements of Wisconsin soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 27, n. 3, p. 277-280, 1963.

LEITE, H. G.; OLIVEIRA, F. H. T. Statistical procedure to test identity between analytical methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 7- 8, p. 1105-1118, 2002.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

McLEAN, E. O. Lime requirements of soils - Inactive toxic substances or favorable pH range? **Soil Science Society of America Journal**, v. 34, n. 2, p. 363-364, 1970.

McLEAN, E. O. Soil pH and lime requirement. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (eds.). **Methods of soil analyses, Part 2, chemical and microbiological properties**, 2 ed. American Society of Agronomy, 1982, p. 199-224, 1982.

McLEAN, E. O.; BROWN, J. R. Crop responses to lime in the Midwestern United States. In: ADAMS, F. (ed.). **Soil Acidity and Liming**, 2 ed. Agronomy, n. 12. Madison: American Society of Agronomy, 1984. p. 267-303.

NOVAIS, R. F.; MELLO, J. W. V. de. Relação solo-planta. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 133-204.

PIONKE, H. B.; COREY, R. B.; SCHULTE, E. E. Contributions of soil factors to lime requirement and lime requirement tests. **Soil Science Society of America Journal**, v. 32, p. 113-117, 1968.

PREZOTTI, L. C. **Sistema para recomendação de corretivos e de fertilizantes para a cultura do café arábica**. 2001. 93f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

QUAGGIO, J.A. **Crítérios para calagem em solos no estado de São Paulo**. 1983. 76f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1983

RAIJ, B. van. **Avaliação de fertilidade do solo**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1981. 142p.

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

RAIJ, B. van; CAMARGO, A. P. de; CANTARELLA, H.; SILVA, N. M da. Alumínio trocável e saturação em bases como critérios para recomendação de calagem. **Bragantia**, v. 42, n. 13, p. 149-156, 1983.

FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C. Improving nutrient use efficiency of annual crops in brazilian acid soils for sustainable crop production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, n. 7-8, p. 1303-1319, 2001.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; ZULLO, M. A. T. O método tampão SMP para determinação da necessidade de calagem de solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, v. 38, n. 1, p. 57-69, 1979.

RODRIGUES, F. A. V. **Crescimento de eucalipto em idade jovem e movimentação de cálcio e magnésio no solo em resposta à aplicação de calcário e gesso agrícola**. 2013. 72f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

RUIZ, H. A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (Silte + Argila). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 2 p. 297-300, 2005.

RUIZ, H. A.; FERREIRA, G. B.; PEREIRA, J. B. M. Estimativa da capacidade de campo

de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos pela determinação do equivalente de umidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 2, p. 389-393, 2003.

SANTOS, R. D.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. 102p.

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

SILVA, M. Z. **A acidez potencial do solo não é determinada a pH 7,0**. 2005. 47f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

SIMS, J. T. Lime requirement. **Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods**, n. methodsofsoilan3, p. 491-515, 1996.

SOUSA, D. M. G. de; MIRANDA, L. N. de; OLIVEIRA, S. A. de. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**, 2 ed. Academic Press, 2003.

TEIXEIRA, W. G.; REIS, J. V.; FREITAS, J. A. D.; ALVAREZ V., V. H. Determinação da NC para o cafeeiro considerando a acidez potencial. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 20. CONGRESSO PERUANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 16., Cusco. PE. **Anais...** Cusco, 2014.

THEISEN, A. A.; HARWARD, M. E. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction. **Soil Science Society of America Journal**, v. 26, n. 1, p. 90-91, 1962.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.

## CAPÍTULO III

### ESPECIAÇÃO DE CÁLCIO POR ESPECTROSCOPIA XANES EM SOLOS ÁCIDOS CORRIGIDOS

#### RESUMO

A deficiência de cálcio juntamente com a toxidez por alumínio constituem uma das principais limitações químicas de solos ácidos. Existe muito pouca informação disponível sobre a interação entre Ca e Al nos diferentes componentes do solo ao longo de uma ampla faixa de pH após a aplicação de doses crescentes de calcário. Os objetivos deste estudo foram: determinar as mudanças na especiação de Ca em solos ácidos corrigidos com doses crescentes de calcário utilizando espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES); verificar se a desidratação por aquecimento a 120 °C provoca mudanças no ambiente de ligação molecular do Ca em diferentes componentes da matriz do solo e determinar as espécies dominantes de Ca em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil. Três amostras de solos ácidos foram incubadas com doses crescentes de calcário para atingir níveis de pH entre o pH natural do solo e pH > 8 (calagem em excesso). O procedimento de incubação consistiu em reagir amostras de 3 g de solo (tamanho de partícula 60 mesh) em suspensões aquosas com quantidades crescentes de CaCO<sub>3</sub> de grau analítico (99,9 % puro). As amostras foram equilibradas em garrafas plásticas por 72 h em agitador rotativo. As garrafas plásticas foram abertas duas vezes por dia para permitir a liberação de CO<sub>2</sub>. Ao fim do período de incubação, o pH foi medido e as suspensões foram centrifugadas. Metade dos sólidos foi seca em temperatura ambiente sob fluxo de N<sub>2</sub> por quatro a cinco dias, e a outra metade foi seca em estufa a 110 °C por 48 h. Padrões de Ca para as análises dos dados de XANES incluíram: CaCO<sub>3</sub> puro (calcita), sulfato de cálcio, apatita (fosfato de cálcio), cloreto de cálcio, formas orgânicas de Ca (Ca-celulose e Ca-oxalato), Ca adsorvido à matéria orgânica natural do solo (Ca-ácido húmico e Ca-turfa) e Ca adsorvido em fases minerais (Ca-montmorilonita, Ca-caulinita, Ca-goethita, Ca-baierita e Ca-hidróxido de Al não cristalino). Os resultados deste estudo revelaram que as formas orgânicas de Ca, Ca adsorvido aos óxidos de alumínio e Ca adsorvido à matéria orgânica natural são as espécies de Ca dominantes ao longo de toda a faixa de pH dos solos (4,4 a 8,2). A maior parte do Ca adicionado pela calagem é adsorvida principalmente aos óxidos de alumínio e à matéria orgânica natural do solo. Nenhuma mudança clara na especiação de Ca

com o aumento do pH foi revelada pelas análises de ajuste de combinação linear, mas calcita não dissolvida proveniente de doses excessivas de calcário foi a espécie dominante em  $\text{pH} > 8$ . O aquecimento a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  alterou a configuração de ligação do Ca na montmorilonita, mas não provocou mudança espectral aparente nas outras espécies de Ca. Em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil (5,8 ou 6,0), as formas orgânicas de Ca e Ca adsorvido à matéria orgânica natural, seguido de Ca adsorvido aos óxidos de alumínio são as espécies de Ca dominantes.

**Palavras-chave:** espécies de Ca no solo, XANES na borda K do Ca, calagem, calcita.

## CALCIUM SPECIATION BY XANES SPECTROSCOPY ON LIMED ACID SOILS

### ABSTRACT

Calcium deficiency along with aluminum toxicity are one of the major chemical constraints on acid soils. There is very little information available regarding how Ca and Al interact on different soil components across a wide pH range following progressive liming. The objectives of this study were: to determine changes in Ca speciation on limed acid soils with increasing lime rates by using X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy; verify whether the dehydration by heating at 120 °C can potentially change the molecular binding environment of Ca on different soil matrix components and determine the dominant Ca species at pH values considered suitable for most crops in Brazil. Three acidic soil samples were incubated with increasing lime rates to achieve pH levels between the native soil pH to pH > 8 (excess liming). The incubation procedure consisted on reacting 3 g-soil samples (60 mesh particle size) in aqueous suspensions with increasing amounts of analytical grade CaCO<sub>3</sub> (99.9 % pure). Samples were equilibrated in plastic bottles for 72 hours on a rotating shaker. The plastic bottles were opened twice a day to allow release of evolved CO<sub>2</sub>. At the end of the incubation period, the pH was measured and the suspensions were centrifuged. One-half of the solids was dried at room temperature under N<sub>2</sub> stream for four to five days, and the other half was oven-dried at 110 °C for 48 hours. Ca standards for the XANES data analysis included: pure CaCO<sub>3</sub> (calcite), calcium sulphate, apatite (calcium phosphate), calcium chloride, organic forms of Ca (Ca-cellulose and Ca-oxalate), Ca sorbed on soil natural organic matter (Ca-humic acid and Ca-peat) and Ca sorbed on mineral phases (Ca-montmorillonite, Ca-kaolinite, Ca-goethite, Ca-bayerite and Ca-non-crystalline Al-hydroxide). Results from this study revealed that organic forms of Ca, Ca sorbed on aluminum oxides and Ca sorbed on natural organic matter are the dominant Ca species across the entire pH range (4.4 to 8.2). Most Ca added by liming is mainly sorbed on aluminum oxides and soil natural organic matter. No clear change in Ca speciation with increasing pH was revealed by the linear combination fitting analysis, but undissolved calcite from excessive liming was the dominant Ca species at pH > 8. Heating to 120 °C changed the binding configuration of Ca in montmorillonite, but no apparent spectral change was found in the other Ca species. At pH values suitable for most crops in Brazil (5.8 or 6.0), organic

forms of Ca and Ca sorbed on natural organic matter, followed by Ca sorbed on aluminum oxides are the dominant Ca species.

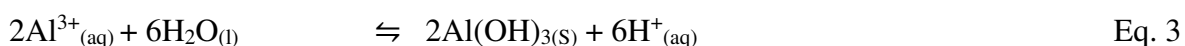
**Key words:** soil Ca species, Ca K-edge XANES, liming, calcite.

## 1. INTRODUÇÃO

O Ca é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas. No solo, a maior parte desse elemento encontra-se em sua forma trocável ( $\text{Ca}^{2+}$ ), em equilíbrio com o Ca em solução. A deficiência de Ca é muito comum em solos ácidos altamente intemperizados de regiões tropicais e, juntamente com a toxidez por Al, constituem a principal limitação de ordem química para o uso agrícola desses solos.

Aproximadamente 3,94 Gha (30 %) da superfície terrestre mundial livre de gelo é constituída por solos ácidos, a maior parte da qual ocorre nas regiões tropicais (SUMNER; NOBLE, 2003). No Brasil, os solos ácidos são constituídos, em sua maioria, por Latossolos, os quais encontram-se amplamente distribuídos pelo país e ocorrem de maneira expressiva nos Cerrados (46 %) (JACOMINE, 1996) e na Amazônia Legal (41 %) (RODRIGUES, 1996).

A forma mais comum de corrigir a acidez do solo e suprir a deficiência de Ca é por meio da calagem. As reações do calcário em solos ácidos envolvem a sua dissolução, troca de cátions, neutralização de prótons e precipitação do  $\text{Al}^{3+}$  e de outros cátions de hidrólise ácida. As equações a seguir ilustram as reações que ocorrem após a adição de  $\text{CaCO}_3$  em solo ácido:



em que X- representa um mol da fase trocadora de cátions do solo. À medida que o  $\text{CaCO}_3$  dissolve na solução do solo, ocorre a liberação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{OH}^-$  (reação não apresentada). Os íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{OH}^-$  reagem com  $\text{H}^+$  para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , elevando o pH do solo. Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  deslocam  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e outros cátions de caráter ácido dos sítios de troca. No caso dos íons  $\text{Al}^{3+}$ , ao serem deslocados dos sítios de troca, estes sofrem hidrólise e precipitam na forma de oxihidróxidos ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) – provavelmente hidróxido de Al não-cristalino, o que gera mais acidez ( $\text{H}^+$ ). A reação geral da calagem em solo ácido, considerando o  $\text{Al}^{3+}$  como o cátion dominante no complexo de troca, pode ser expressa da seguinte forma:



A troca de cátions implica na existência de materiais com capacidade de adsorver cátions na superfície das partículas coloidais e de trocá-los com outros cátions presentes na solução. A constituição mineralógica do solo e a matéria orgânica são os principais componentes determinantes da capacidade do solo de trocar cátions. Nos solos ácidos altamente intemperizados do Brasil, como os Latossolos, os principais materiais constituintes que possuem propriedade de troca de cátions são a matéria orgânica, os minerais de argila e os óxidos de Fe e de Al. Nestes constituintes, as cargas negativas são variáveis, sendo geradas pela dissociação pH-dependente de grupos OH que formam os radicais silanol (-SiOH) e aluminol (-AlOH) nas superfícies de aluminossilicatos e de óxidos de Fe e Al e nos grupos carboxílicos e outros grupamentos ácidos na matéria orgânica (UEHARA; GILLMAN, 1981).

Na fração mineral desses solos, caulinita, goethita, hematita e gibbsita são os principais trocadores de cátions. Esses minerais apresentam ponto de carga zero (PCZ) a diferentes valores de pH devido ao caráter anfótero dos grupos funcionais. Os valores de PCZ situam-se em pH variando de 2 a 4 para a caulinita e de 8 a 10 para os óxidos de Fe e Al (SCHROTH; SPOSITO, 1997; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; GOLDBERG et al., 1996). A matéria orgânica, por sua vez, contribui com as cargas negativas em quantidade muito superior às disponibilizadas pela caulinita e óxidos de Fe e Al, já que possui PCZ bem inferior, em torno de 3 (SPARKS, 2003). Entre valores de pH 4 - 5 e 8 - 9, a contribuição da matéria orgânica para as cargas negativas do solo é maior devido, respectivamente, à desprotonação dos seus grupos funcionais carboxílicos e fenólicos.

Nos sítios de troca das argilas silicatadas e da matéria orgânica dos solos ácidos, o  $Al^{3+}$  é o cátion dominante em razão da sua maior valência. O  $Ca^{2+}$ , por sua vez, estando em grande quantidade no solo após a calagem, desloca o  $Al^{3+}$  adsorvido aos colóides e tende a ocupar a maior parte do complexo de troca do solo. Uma vez que os principais sólidos constituintes dos solos ácidos possuem cargas dependentes de pH, a sequência de troca  $Ca \rightarrow Al$  dependerá da carga gerada por cada um desses sólidos em definido valor de pH e da afinidade de cada fase trocadora pelo Ca.

Neste sentido, conhecer a sequência de troca  $Ca \rightarrow Al$  em solos ácidos após a adição de doses crescentes de calcário poderia fornecer informações sobre a seletividade do solo para o Ca ao longo de uma ampla faixa de pH e ajudar a compreender como essas reações de troca nos diferentes constituintes do solo influenciam a disponibilidade de Ca para as plantas. Neste estudo, a sequência da troca  $Ca \rightarrow Al$  foi estudada em solos ácidos corrigidos

com calcário por espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure).

A espectroscopia XANES é uma técnica que analisa diretamente a especiação de elementos em solos sem a necessidade de pré-tratamentos destrutivos das amostras de solo, como as extrações químicas e físicas. Nos últimos anos, essa técnica tem fornecido muita informação sobre elementos que formam fortes associações do tipo esfera-interna com superfícies minerais e orgânicas (HESTERBERG et al., 1999; LIU et al., 2014). As reações de adsorção de Ca em superfícies minerais são frequentemente estudadas por modelos de complexação de superfície (RIETRA et al., 2001; ATOUEI et al., 2016), mas nenhuma evidência espectroscópica e modelagem da dinâmica molecular da adsorção de Ca em solos está disponível até o momento. Portanto, este estudo utiliza pela primeira vez a técnica espectroscópica XANES na borda K do Ca (Ca K-edge XANES) para estudar as espécies de Ca que se formam no solo após a calagem.

Os objetivos deste estudo foram: determinar as mudanças na especiação de Ca em solos ácidos corrigidos com doses crescentes de calcário utilizando espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda (XANES); verificar se a desidratação por aquecimento a 120 °C provoca mudanças no ambiente de ligação molecular do Ca em diferentes componentes da matriz do solo e determinar as espécies dominantes de Ca em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil.

## **2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO**

Uma aproximação da troca  $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$  em solos ácidos brasileiros é apresentada na figura 1 que ilustra, em nível molecular, as espécies químicas de Ca que poderiam ser observadas em Latossolos corrigidos com calcário na forma de carbonato de cálcio (calcita,  $\text{CaCO}_3$ ).

Após a aplicação do calcário nos solos ácidos, este irá se dissolver, elevando o pH da solução do solo, como representado na eq. 1. Após a dissolução do  $\text{CaCO}_3$ , íons  $\text{Ca}^{2+}$  serão trocados com  $\text{Al}^{3+}$  (e outros cátions adsorvidos) nos sítios de troca dos minerais de argila, óxidos e matéria orgânica do solo, conforme a eq. 2. Se o  $\text{CaCO}_3$  for adicionado em dose elevada, deve haver excesso do corretivo no solo. Com o uso da técnica espectroscópica XANES de absorção de raios-X, seria possível diferenciar os íons  $\text{Ca}^{2+}$  da calcita não dissolvida (em excesso) e aqueles associados aos diferentes minerais e à matéria orgânica do solo.

No entanto, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  na calcita estão em ambiente molecular com estrutura cristalina bem definida, enquanto o  $\text{Ca}^{2+}$  adsorvido na caulinita, óxidos de Fe e Al e matéria orgânica estão em diferentes ambientes de coordenação molecular, dependendo do tipo de associação que formam com a superfície coloidal - se complexo de esfera-interna ou complexo de esfera-externa.

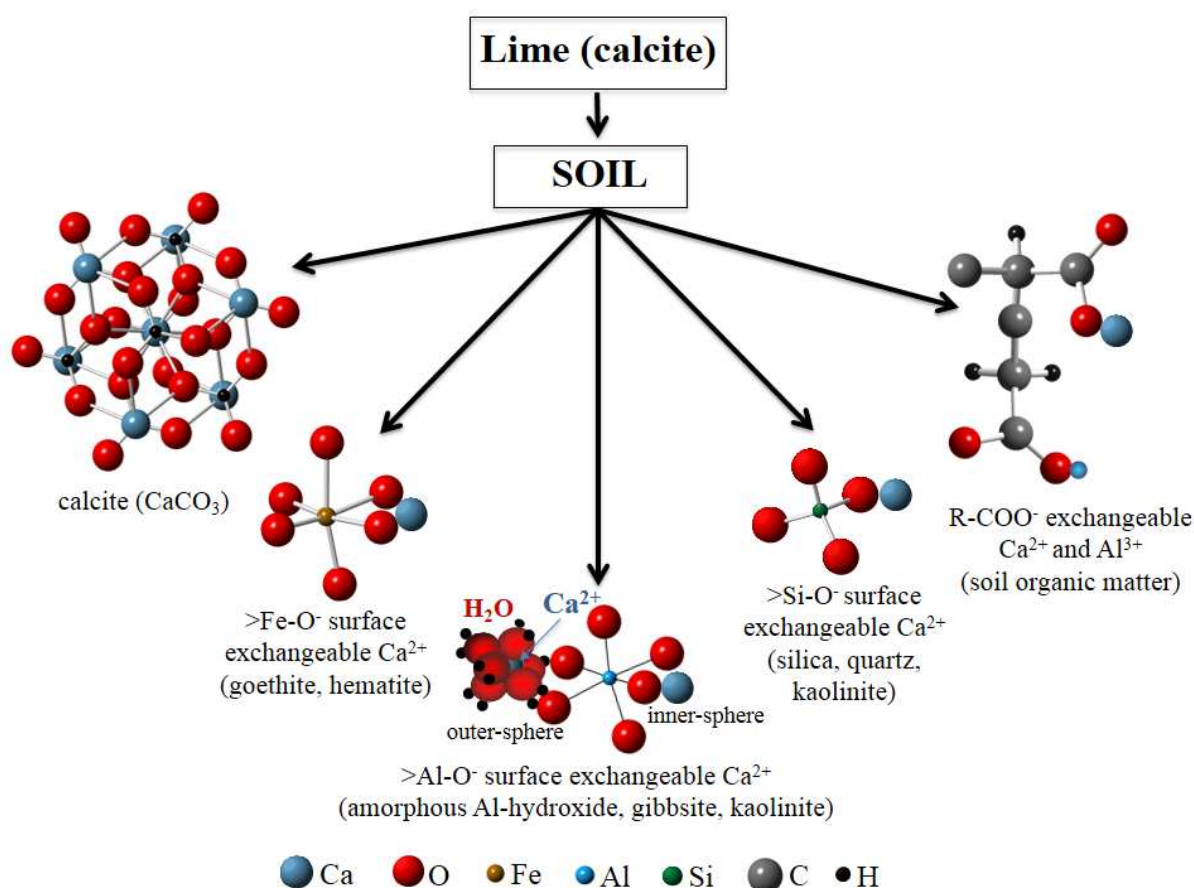


Figura 1. Possível configuração do ambiente molecular local do cálcio após a adição de carbonato de cálcio (calcita,  $\text{CaCO}_3$ ) em Latossolo brasileiro: calcita não dissolvida (em excesso) e formas trocáveis de Ca adsorvido na superfície de óxidos de ferro, óxidos de alumínio, caulinita e outros minerais silicatados, e na matéria orgânica do solo. Imagem cortesia: Dr. Dean Hesterberg, North Carolina State University.

Por interagir com a superfície dos sólidos do solo por meio de forças eletrostáticas, formando complexos de esfera-externa, o Ca possui uma molécula de água separando-o do grupo funcional de superfície ao qual se liga. Nestes complexos, a sequência de coordenação do Ca com os grupos funcionais dos sólidos do solo seria a seguinte:  $>\text{Si-O}-(\text{H}_2\text{O})\text{Ca}$  e  $>\text{Al-O}-(\text{H}_2\text{O})\text{Ca}$  (caulinita),  $>\text{Fe-O}-(\text{H}_2\text{O})\text{Ca}$  (óxido de Fe),  $>\text{Al-O}-(\text{H}_2\text{O})\text{Ca}$  (óxido de Al),  $\text{R-COO}-(\text{H}_2\text{O})\text{Ca}$  e  $\text{R-C-O}-(\text{H}_2\text{O})\text{Ca}$  (matéria orgânica).

Após a desidratação do Ca por meio de aquecimento, este irá perder a molécula de água, assumindo a seguinte sequência de coordenação com os grupos funcionais de superfície: >Si–O–Ca e >Al–O–Ca (caulinita), >Fe–O–Ca (óxido de Fe), >Al–O–Ca (óxido de Al), R–COO–Ca e R–C–O–Ca (matéria orgânica).

Portanto, a distância interatômica entre o átomo de Ca e qualquer um dos átomos de Si, Fe, Al e O seria muito maior num complexo de esfera-externa. Uma vez que XANES é sensível às primeiras camadas de átomos ao redor do átomo absorvedor, no caso o Ca, esta técnica teria sensibilidade maior em detectar os complexos de esfera-interna em relação aos de esfera-externa, haja vista a sequência de átomos no ambiente de coordenação molecular local do Ca nos dois complexos.

Com relação à troca Ca → Al no solo, esta será abordada em detrimento da troca de Ca com outros cátions de caráter ácido em razão do Al<sup>3+</sup> ser o cátion dominante nos sítios de troca da fração coloidal do solo, em condições de elevada acidez.

O Al é um dos elementos mais abundantes em solos de regiões tropicais e, em solução aquosa, ocorre em coordenação com seis moléculas de água numa configuração octaédrica, Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>. Quando na solução do solo, os íons Al<sup>3+</sup> sofrem hidrólise e as espécies monoméricas (contém um íon Al<sup>3+</sup>) decorrentes desse processo são controladas pelo pH. À medida que o pH aumenta, íons H<sup>+</sup> são removidos da molécula de água em coordenação com o Al<sup>3+</sup>, dando origem às seguintes espécies (Bertsch, 1989):



O efeito do pH na solubilidade do Al em soluções aquosas pode ser visto na figura 2. Em valores de pH < 4,7, predomina a espécie Al<sup>3+</sup>. Entre pH 4,7 e 6,5, a espécie Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> predomina e a partir de pH 6,5 até 8,0, Al(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup> é a espécie predominante. Em pH > 8, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> predomina. Entre pH 4,7 e 7,5, a solubilidade de Al é baixa e nesta faixa de pH, o Al está precipitado como Al(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>. Abaixo de pH 4,7 e acima de 7,5, a concentração de Al em solução aumenta rapidamente.

Além das espécies monoméricas de Al<sup>3+</sup>, espécies poliméricas também podem ser formadas pelas reações de hidrólise do Al<sup>3+</sup> em solução aquosa. Essas espécies são formadas antes da precipitação de Al(OH)<sub>3</sub> cristalino e são preferencialmente adsorvidas, em relação às espécies monoméricas, nos minerais de argila 2:1 e na matéria orgânica, sendo difíceis de serem trocadas (JARDINE; ZELAZNY, 1996). A formação de espécies poliméricas de Al depende, entre outros fatores, da concentração total de Al, quantidade de base OH adicionada

e do pH da solução aquosa (BERTSCH, 1987; JARDINE; ZELAZNY, 1996). Com o aumento do pH, polímeros cada vez maiores e com maior valência são formados e tendem a ser expulsos das entrecamadas dos minerais de argila 2:1 e se cristalizar como  $\text{Al(OH)}_3$  (HSU, 1989).

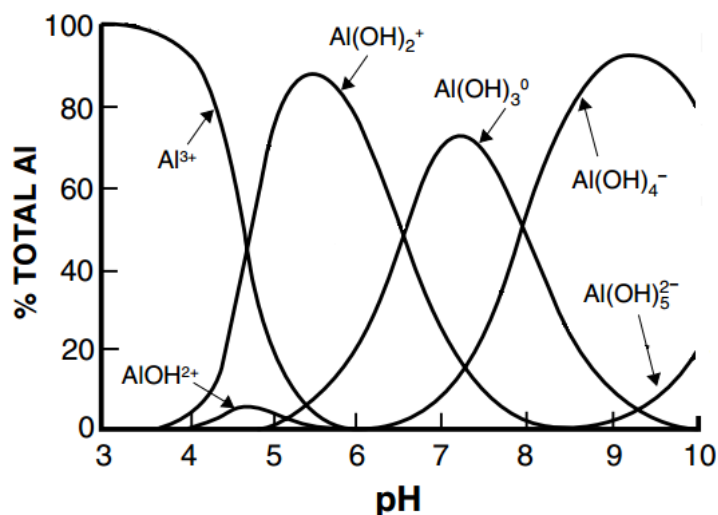


Figura 2. Distribuição relativa das espécies de alumínio em função do pH. Fonte: Marion et al. (1976).

As diversas formas de Al, controladas principalmente pelo pH, podem estar adsorvidas aos sítios de carga negativa das argilas por forças eletrostáticas e serem livremente trocadas por outros cátions, como Ca, ou ainda, podem estar ligadas aos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e serem apenas parcialmente trocadas. Neste contexto, destaca-se o efeito da matéria orgânica no controle da atividade do  $\text{Al}^{3+}$  em solução.

A interação entre o Al e a matéria orgânica é uma das reações que mais influenciam as propriedades dos solos ácidos. O Al forma complexos estáveis com vários grupos funcionais na matéria orgânica (STEVENSON, 1982), o que suprime a toxidez ao reduzir a atividade desse cátion dissolvido nos solos, especialmente naqueles com alto teor de matéria orgânica (BLOOM et al., 1979). O  $\text{Al}^{3+}$  compete preferencialmente com os cátions divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), formando complexos com constante de estabilidade semelhantes às dos complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  (VANCE et al., 1996). Esses complexos estáveis Al-MO diminuem a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  no complexo de troca e, como consequência, o Ca pode ocupar a carga liberada pela complexação Al-MO e aumentar o seu teor trocável.

Neste estudo, para identificar as espécies de Ca no solo após a adição de calcário na forma de  $\text{CaCO}_3$ , foi utilizada a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X

(XAFS, pelas suas siglas em inglês). Essa é uma técnica que mede o coeficiente de absorção de raios-X ( $\mu$ ) da amostra, que é obtido em função da energia do fóton incidente. Um feixe de raios-X transmitido ( $I_t$ ) através de uma amostra é dado pela intensidade dos raios-X incidindo na amostra ( $I_0$ ) diminuída exponencialmente pela espessura da amostra ( $x$ ) e pelo coeficiente de absorção ( $\mu$ ) da amostra, como descrito pela lei de Lambert-Beer:

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E) x} \quad \text{Eq. 5}$$

em que  $E$  é a energia do fóton incidente. Assim, é possível calcular a absorvância ( $\mu x$ ) da seguinte forma:

$$\ln \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = \mu x \quad \text{Eq. 6}$$

A figura 3 mostra esquematicamente um espectro de absorção característico. Nesse espectro, o coeficiente de absorção diminui com o aumento da energia do fóton incidente, porém, existem variações bruscas que fazem com que o espectro exiba um padrão característico de dente de serra (MARGARITONDO, 1998). Essas variações correspondem às diferentes bordas de absorção presentes no material.

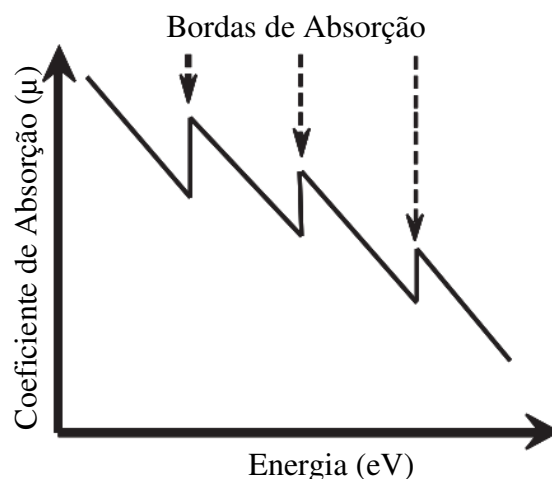


Figura 3. Representação esquemática da variação do valor do coeficiente de absorção de raios-X para um dado material em função da energia (ou comprimento de onda), exibindo um perfil característico de dente de serra. Fonte: adaptado de Nascimento e Temperini (2006).

Para que a absorção de raios-X ocorra, a energia do fóton incidente deve ser transferida para um elétron fortemente ligado ao átomo absorvedor. Se o fóton incidente possui uma energia igual à energia de ligação do elétron numa certa camada eletrônica do

átomo, existe a probabilidade deste elétron ser arrancado (fotoelétron) dessa camada e sofrer transição até um orbital desocupado. Nesta energia, a absorção aumenta drasticamente, formando uma borda de absorção (Figura 3).

Na figura 4, é apresentado esquematicamente como seria a absorção de um fóton por um elétron da camada K (nível 1s) de um átomo de um material sólido. Fótons com energia menor que o limiar de ionização ( $h\nu_1$ ) são fracamente absorvidos pelo material. Entretanto, quando a energia do fóton atinge o valor  $h\nu_2$ , ocorre um brusco aumento da absorção, correspondendo à borda de absorção da camada K. Se a energia do fóton incidente continuar aumentando ( $h\nu_3$ ), o elétron pode ser liberado do átomo, deixando-o ionizado.

Com o aumento do valor de energia do fóton, a absorção começa a diminuir gradativamente, porém, podem ocorrer novos saltos bruscos, desde que existam outras bordas de absorção no material. Uma vez que o valor da energia de ligação do elétron numa certa camada eletrônica do átomo ( $E_0$ ) é característico de cada elemento químico, é possível detectar um elemento químico por meio dessa energia de ligação.

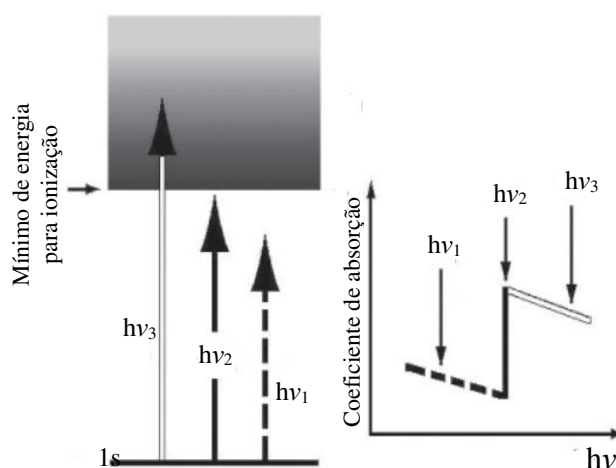


Figura 4. Representação esquemática das diferentes energias de fótons de raios-X comparadas com os limiares de ionização para um dado material. À esquerda, o fóton de energia  $h\nu_1$  não é suficiente para produzir a ionização e não é absorvido. O fóton de energia  $h\nu_2$  possui o valor exato de energia da borda. A energia do fóton  $h\nu_3$  é mais que suficiente para produzir a ionização e dessa forma é absorvido. À direita, o espectro de absorção correspondente na região da borda K. Fonte: adaptado de Nascimento e Temperini (2006).

Na figura 5 é apresentado um típico espectro de absorção de raios-X, no qual existe um aumento abrupto da absorção, caracterizando a borda de absorção, e um conjunto de oscilações que vão perdendo intensidade à medida que se afastam da borda de absorção. Este conjunto de oscilações é dividido em duas regiões. A primeira região é denominada XANES

(espectroscopia de absorção de raios-X próximo à estrutura da borda) e compreende a parte do espectro próxima e na borda de absorção, variando de -50 a +200 eV relativo à energia da borda. A segunda região, denominada EXAFS (espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X estendida), compreende um conjunto de oscilações acima da borda de absorção, estendendo-se até aproximadamente 1 keV (KELLY et al., 2008).

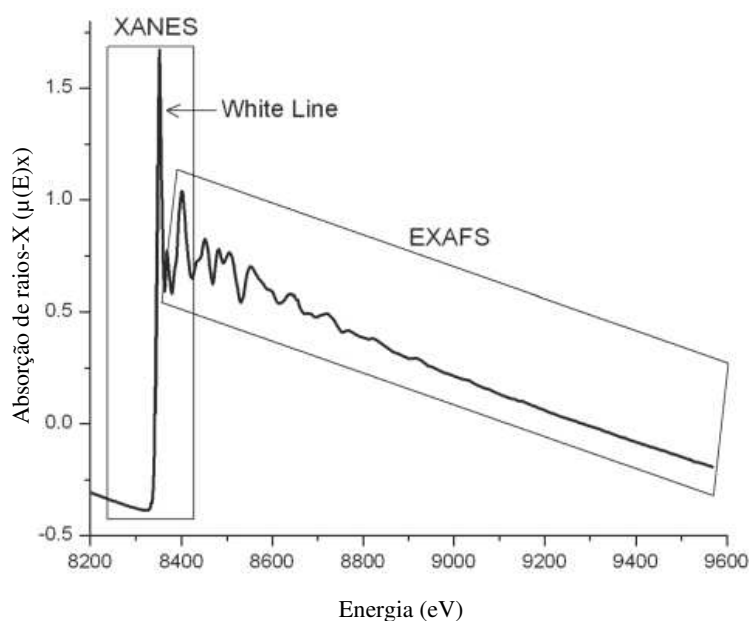


Figura 5. Espectro de absorção de raios-X mostrando as regiões XANES e EXAFS e o forte pico no topo da borda de absorção denominado “white-line”. Fonte: adaptado de KELLY et al. (2008).

O espectro XANES permite obter informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. Já o espectro EXAFS fornece informações sobre as distâncias interatômicas entre o átomo absorvedor e os seus vizinhos próximos (FENTER et al., 2002). Neste estudo, a detecção de Ca foi realizada na região XANES do espectro de absorção, na borda K do Ca, cuja energia de ligação do elétron ( $E_0$ ) nessa camada é 4,0385 keV.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Caracterização das amostras de solo

Os solos foram coletados na camada superficial (0-20 cm) em áreas sob vegetação natural de cerrado e de mata localizadas em diferentes municípios do Estado de Minas Gerais

(Quadro 1). Foram selecionados solos com pH em água (1:2,5) < 5,5 e ampla variação em textura e no teor de matéria orgânica. Após a coleta, as amostras dos solos foram passadas em peneira de malha de 2 mm e secas ao ar. Depois de secas e homogêneas, retirou-se uma subamostra de cada amostra de solo para caracterização física, química e mineralógica.

Quadro 1. Classificação e localização dos solos.

| Classificação <sup>(1)</sup>    | Local           | Codificação <sup>(2)</sup> |
|---------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Latossolo Vermelho distrófico   | Uberlândia - MG | LVd <sub>2</sub> _Ubl      |
| Latossolo Amarelo Ácrico típico | Araguari - MG   | LAW_Arag                   |
| Latossolo Vermelho distrófico   | Lavras - MG     | LVd_Lav                    |

<sup>(1)</sup>Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SiBCS (EMBRAPA, 2013). <sup>(2)</sup>Codificação utilizada no capítulo II.

A caracterização física das amostras de solo foi realizada no Laboratório de Física do Solo do DPS/UFV. A análise granulométrica (areia, silte e argila) foi realizada segundo Ruiz (2005), a qual foi precedida por dispersão química com NaOH 0,1 mol/L e dispersão mecânica via agitação lenta (50 rpm, 16 h). A fração areia foi separada por tamisação e as frações silte e argila foram separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (GEE; OR, 2002). A classificação textural das amostras foi realizada de acordo com Santos et al. (2015).

A caracterização química das amostras de solo foi realizada no Laboratório de Fertilidade do Solo do DPS/UFV. O pH foi determinado em água (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, relação solo:água 1:2,5). Os teores de Ca, Mg trocáveis e acidez trocável (Al<sup>3+</sup>) foram extraídos por solução de KCl 1 mol/L (1:10), e a acidez potencial (HAl) foi extraída por Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol/L pH 7,0. Os teores de Ca e Mg trocáveis foram dosados por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores de acidez trocável e acidez potencial foram dosados por titulação com NaOH 0,025 mol/L (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997) padronizada com solução de biftalato de potássio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>), padrão primário.

Com base nos resultados obtidos pela análise do complexo sortivo, foi calculada a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T) e a efetiva (t), a saturação por bases (V) e a saturação por acidez trocável (m). O teor de C de compostos orgânicos foi obtido por combustão via úmida da matéria orgânica, empregando solução de dicromato de potássio em meio ácido (WALKLEY; BLACK, 1934) e subsequente determinação do dicromato não reduzido pela titulação de oxirredução com Fe<sup>2+</sup>. A conversão do teor de C de compostos

orgânicos para matéria orgânica foi feita pelo fator de “Van Bemmelen” de 1,724 (100/58), assumindo-se que a matéria orgânica do solo contém aproximadamente 58 % de C.

A mineralogia da fração argila foi analisada por difratometria de raios-X (DRX), utilizando-se difratômetro PANalytical/X’Pert Pro do Laboratório de Mineralogia do DPS/UFV. Foram preparadas lâminas orientadas de argila natural utilizando-se a técnica do esfregaço (THEISEN; HARWARD, 1962). O difratômetro foi equipado com tubo de Co e filtro de Ni e os difratogramas foram obtidos no intervalo de 4 a 60° 2 $\theta$ , com passo de 0,017 °2 $\theta$  e tempo de acumulação de 1 s por passo, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

### **3.2 Incubação com carbonato de cálcio**

O preparo das três amostras de solos para a coleta dos dados de XANES na borda K do Ca foi feito por meio de incubação com doses crescentes de carbonato de cálcio (calcita, CaCO<sub>3</sub>) p.a. para obter uma ampla variação do pH. A incubação foi realizada em laboratório com amostras de 3 g de cada um dos solos previamente passadas em peneira de 250  $\mu$ m.

Antes da incubação, as amostras foram hidratadas com 90 mL de água deionizada por 16 h sob agitação lenta (50 rpm). As doses de Ca via CaCO<sub>3</sub> variaram de 0 a 21 g/kg para os solos LVD<sub>2</sub> e LAW (baixo e médio teor de MO) e de 0 a 27 g/kg para o LVD (alto teor de MO). Os tratamentos foram aplicados na forma de alíquotas de variados volumes de uma solução saturada de CaCO<sub>3</sub> 5 g/L às amostras hidratadas de solo, ajustando-se a massa final para obter uma concentração de 30 g/kg (solo:suspensão).

As amostras foram equilibradas dentro de garrafas plásticas de 500 mL por 72 h em temperatura ambiente sob agitação lenta (50 rpm). Durante o período de incubação, as garrafas foram abertas uma vez ao dia para a liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da reação do CaCO<sub>3</sub>. Ao final do período de incubação, o pH foi medido, as suspensões foram centrifugadas (2 000 rpm por 20 min) e o sobrenadante foi descartado.

Os sólidos sedimentados foram homogeneizados e, então, divididos em duas subamostras. Uma das subamostras foi seca em estufa a 120 °C por 48 h com o objetivo de desidratar o átomo de Ca e favorecer a formação de complexos de esfera-interna entre o cátion e a superfície dos vários sólidos do solo. A outra subamostra foi seca em temperatura ambiente por cerca de 4 d, a qual ocorreu sob fluxo constante de N<sub>2</sub> (25 mL/min) para promover a troca com CO<sub>2</sub> do meio e, conseqüentemente, evitar a formação de CaCO<sub>3</sub> precipitado em valores de pH elevado pela adição do corretivo em excesso.

Em sistemas cujo pH é elevado - na faixa de 7,5-9,5, a espécie dominante é o ânion bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). De acordo com a eq. 7, esse ânion poderia interagir com o Ca para

precipitar  $\text{CaCO}_3$ , o que seria indesejado, uma vez que calcita não dissolvida, proveniente das doses excessivas de  $\text{CaCO}_3$ , é uma das espécies a serem determinadas nas amostras de solo pelas análises de espectroscopia XANES.



As subamostras secas foram armazenadas em frascos de acrílico e mantidas em dessecador até a coleta dos dados de XANES.

### 3.3 Preparo dos padrões

Uma série de padrões de formas minerais, adsorvidas e orgânicas de Ca foram utilizados nas análise dos dados de XANES na borda K do Ca: carbonato de cálcio (calcita,  $\text{CaCO}_3$ ) p.a., sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), apatita (fosfato de cálcio), cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), formas orgânicas de Ca (celulose e oxalato), Ca adsorvido na matéria orgânica (ácido húmico e turfa) e Ca adsorvido em fases minerais como montmorilonita, caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), baierita ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) e hidróxido de Al não-cristalino ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Alguns desses padrões foram adquiridos (Sigma-Aldrich) e outros foram sintetizados, conforme procedimentos descritos a seguir.

#### 3.3.1 Cálcio adsorvido em minerais de argila e óxidos

Os minerais de argila e óxidos aos quais o Ca foi adsorvido foram: montmorilonita, caulinita e óxidos de Fe e Al (goethita e baierita). Amostras puras desses minerais foram adquiridas (Sigma-Aldrich). Antes da adsorção de Ca, amostras de 2,0 g foram hidratadas com 90 mL de água deionizada por 16 h sob agitação lenta (50 rpm). O pH foi ajustado para 7,0 nas suspensões das argilas (montmorilonita e caulinita) e para 9,0 nas suspensões dos óxidos (goethita e baierita), utilizando-se NaOH 20 mmol/L. Os valores de pH das suspensões de argilas e óxidos foram ajustados para favorecer a adsorção de maior quantidade de Ca à estes minerais e, com isso, melhorar a qualidade do sinal de Ca a ser detectado por XANES.

Após a hidratação, as suspensões foram centrifugadas por 20 min a 3 000 rpm. Os sólidos foram saturados com Na por meio do equilíbrio com 200 mL de solução de NaCl 10 mmol/L e lavados, posteriormente, com água deionizada para remover o excesso de Na. Em seguida, os sólidos foram saturados com Ca.

A saturação com Ca se deu pelo equilíbrio, em pH 7,0 nas argilas e em pH 9,0 no óxidos, com 4 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  100 mmol/L para adicionar ao mineral uma concentração de Ca de 200 mmol/kg. O tempo de equilíbrio foi de 16 h sob agitação lenta (50 rpm). Em seguida, as suspensões foram centrifugadas e os sólidos sedimentados foram divididos, assim como as amostras de solo, em duas subamostras para secagem em estufa a 120 °C por 48 h ou secagem em temperatura ambiente por cerca de 4 d sob fluxo constante de  $\text{N}_2$ .

### **3.3.2 Cálcio adsorvido em hidróxido de Al não-cristalino**

Esse mineral foi sintetizado de acordo com procedimentos de Prodromou e Pavlatou-Ve (1995). Para a síntese, 100 mL de uma solução de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,25 mol/L foi titulada gradualmente com uma solução de NaOH 1,5 mol/L sob constante agitação. O pH final foi ajustado para 9,0 utilizando-se NaOH 20 mmol/L. A suspensão foi agitada em temperatura ambiente por 20 min e centrifugada por 20 min a 3 000 rpm. O gel formado foi saturado com Na por meio do equilíbrio com 200 mL de solução de NaCl 10 mol/L e lavado, posteriormente, com solução diluída de NaCl 10 mmol/L para remover o excesso de Na. Em seguida, o gel foi saturado com Ca.

A saturação do hidróxido de Al não-cristalino com Ca se deu pelo equilíbrio, em pH 9,0 com 4 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  100 mmol/L para adicionar ao mineral uma concentração de Ca de 200 mmol/kg. O tempo de equilíbrio foi de 16 h sob agitação lenta (50 rpm). Em seguida, a suspensão foi centrifugada e o gel foi dividido em duas subamostras para secagem em estufa a 120 °C por 48 h ou secagem sob vácuo por cerca de 2 d.

### **3.3.3 Cálcio adsorvido em ácido húmico**

A fração ácido húmico de cada um dos três solos utilizados no estudo foi extraída seguindo os procedimentos da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996). Após a extração, as amostras de ácido húmico foram saturadas com Ca por meio do equilíbrio em pH 6,0 com 3 a 5 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  100 mmol/L, durante 2 h sob agitação lenta (50 rpm). As suspensões foram centrifugada e os sólidos foram secos por liofilização.

### 3.4 Coleta dos dados

Os dados de XANES na borda K do Ca foram coletados em março e setembro de 2016 na linha de luz SXS (Soft X-ray Spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP.

Os dados foram coletados em todas as amostras secas em temperatura ambiente dos três solos e padrões de Ca, e nas amostras secas em estufa a 120 °C de três padrões (montmorilonita, caulinita e turfa) e de uma amostra do LVd em pH intermediário. Idealmente, a coleta de dados seria feita em todas as amostras de solos e padrões secos em temperatura ambiente e em estufa. No entanto, a decisão de utilizar o limitado tempo de linha para coletar dados apenas nas amostras e padrões secos em temperatura ambiente baseou-se na observação de diferenças muito sutis entre os espectros dos padrões de caulinita e turfa e da amostra do LVd em pH intermediário, quando secos em estufa e comparados aos seus respectivos espectros quando secos em temperatura ambiente, o que será discutido posteriormente.

A linha de luz foi equipada com um monocromador constituído de um cristal duplo de Si (111). A calibração da energia do feixe de fótons incidente foi realizada com uma amostra de CaCO<sub>3</sub> diluído em nitreto de boro (BN, composto químico inerte formado por elementos de baixo número atômico) para obter uma concentração de Ca de 100 mmol/kg. A energia do feixe de elétrons foi de 1,37 GeV e a intensidade da corrente máxima do feixe foi de 300 mA.

As amostras de solos e padrões foram montadas sobre uma placa metálica na forma de pellets com ~ 5 mm de espessura e ~ 2-5 cm de diâmetro. A placa metálica foi recoberta por fita de C dupla-face e os pellets foram recobertos por filme Ultralene<sup>®</sup> na coleta de março/16 e permaneceram descobertos na coleta de setembro/16.

Análises do BN feitas posteriormente à coleta dos dados nas amostras de solo e padrões, em março/16, revelaram pequena contaminação por Ca nesse composto químico. Apesar do sinal de Ca no BN ter sido fraco, decidiu-se utilizar, na coleta de setembro/16, um padrão puro de calcita preparado na forma de uma fina camada de pó de CaCO<sub>3</sub> p.a. espalhado sobre a fita de C dupla-face recobrindo a placa metálica. Esse padrão foi utilizado como o principal padrão de calcita para assegurar o uso de um espectro livre de contaminação durante a análise dos dados. No entanto, a calibração do feixe de elétrons foi verificada a cada nova injeção durante todo o período de coleta dos dados, utilizando o padrão de calcita diluída em BN para assegurar o uso da mesma amostra nos dois períodos de coleta de dados (março e setembro/16).

Os espectros foram coletados no modo de fluorescência em todas as amostras de solos e padrões secos em temperatura ambiente, exceto no padrão puro de calcita, cujos dados foram coletados no modo TEY (Total Electron Yield). A faixa de energia de coleta dos dados variou de 3,9385 a 4,3385 keV (-50 a 300 eV relativo à borda K do Ca –  $E_0$ ), com passos de energia variando da seguinte forma: 0,2 eV entre 4,0235 e 4,0905 keV; 3 eV entre 3,9385 e 4,0235 keV; 1,5 eV entre 4,0905 e 4,1385 keV e 5 eV entre 4,1385 e 4,3385 keV.

### **3.5 Análise dos dados**

Os dados de XANES na borda K do Ca foram analisados no programa Athena do pacote Demeter versão 0.9.24 (RAVEL; NEWVILLE, 2005). A análise dos dados seguiu os procedimentos descritos por Kelly et al. (2008). Para reduzir o ruído espectral, foram coletados múltiplos espectros das amostras de solos e padrões. A energia de referência da borda K do Ca ( $E_0$ ) foi ajustada em cada espectro para o valor máximo da primeira derivada. A identificação e estimativa da proporção de cada espécie de Ca nas amostras de solos foram feitas pelo método de ajuste de combinação linear (LCF- Linear Combination Fitting). Por esse método, escolhe-se a melhor combinação das espécies de Ca para caracterizar a amostra de composição desconhecida (solos) a partir de padrões de composição conhecida (KELLY et al., 2008).

Duas abordagens do LCF foram aplicadas para identificar os melhores padrões para reproduzir os espectros das três amostras de solos com seus valores crescentes de pH: (i) obtenção de todas as combinações possíveis de três ou quatro padrões e (ii) eliminação sequencial de padrões, modificado de Manceau et al. (2012), com suavização dos espectros para obter nível de ruído semelhante entre as amostras de solo e os padrões. A qualidade do ajuste do modelo aos dados foi representada pelo R-factor ( $R_F$ ), que consiste no resíduo entre o dado experimental (DE) e o ajuste teórico (modelo - M) e é definido pela seguinte fórmula:

$$R_F = \frac{\sum(DE - M)^2}{\sum(DE^2)}$$

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Características das amostras de solo**

Os resultados da análise física são apresentados no quadro 2. Dois dos três solos apresentaram a mesma classe textural (muito argilosa) e um solo apresentou textura franco-argilo-arenosa. O teor de argila dos solos LAW e LVd foi 2,4 e 2,7 vezes maior que o do LVd<sub>2</sub>, respectivamente.

Quadro 2. Características físicas dos solos.

| Solo                  | Local de coleta | Areia | %     |        | Classe textural <sup>1/</sup> |
|-----------------------|-----------------|-------|-------|--------|-------------------------------|
|                       |                 |       | Silte | Argila |                               |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl | Uberlândia-MG   | 62    | 8     | 30     | Franco-argilo-arenosa         |
| LAW_Arag              | Araguari-MG     | 21    | 6     | 73     | Muito argilosa                |
| LVd_Lav               | Lavras-MG       | 13    | 7     | 80     | Muito argilosa                |

<sup>1/</sup> Santos et al. (2015).

A análise da fração argila, de acordo com os resultados de difratometria de raios-X, revelou a presença predominante de caulinita, mineral indicativo de solo em avançado grau de intemperismo, com forte lixiviação de bases e baixa fertilidade. Além da caulinita, a fração argila também revelou a presença óxidos de Al e Fe, como gibbsita e goethita/hematita (Figura 6). Com base na intensidade dos picos no difratograma de raios-X, o LVd<sub>2</sub> contém menor proporção de gibbsita e goethita em relação à caulinita do que os outros dois solos. O LAW possui a maior proporção de gibbsita e o LVd contém a maior proporção de hematita.

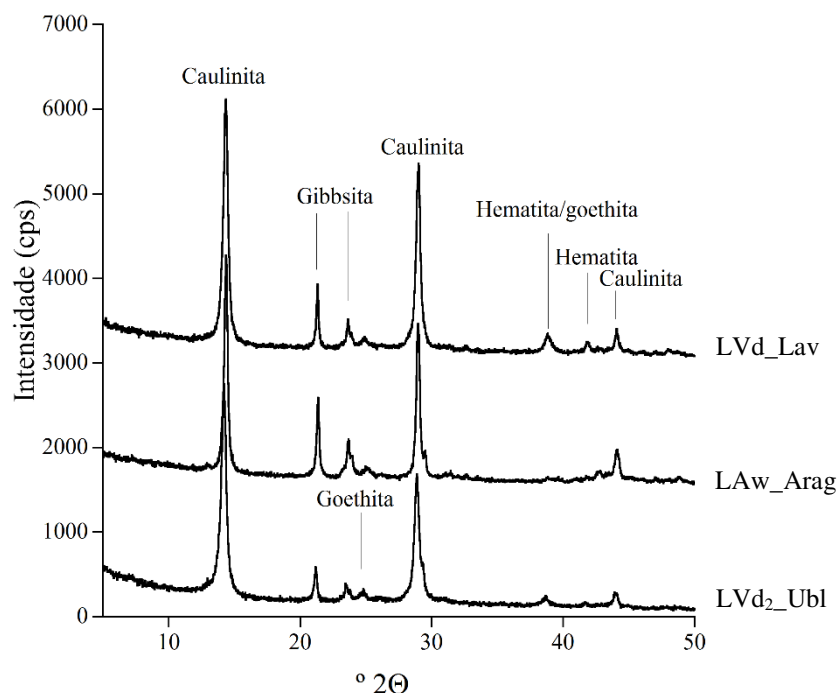


Figura 6. Mineralogia da fração argila dos solos por padrões de difração de raio-X, utilizando amostras orientadas e radiação Co K $\alpha$ . Intensidade dos picos de difração expressa em contagem por segundo (cps).

A caracterização química dos solos é apresentada no quadro 3. Os valores de pH muito baixos classificam os solos como de acidez muito elevada, de acordo com as classes de interpretação propostas por Alvarez V. et al. (1999). Os teores de Ca e Mg trocáveis são muito baixos, resultando em baixos valores de saturação por bases (3,01 a 4,63 %) e revelando o caráter distrófico dos solos ( $V < 50$  %). Os teores de acidez trocável ( $Al^{3+}$ ) variaram de médio a alto (0,56 a 1,30  $cmol/dm^3$ ), resultando em muito alta saturação por acidez trocável ( $m > 75$  %).

Quadro 3. Características químicas dos solos.

| Solo                  | pH <sup>(1)</sup> | Ca <sup>2+(2)</sup>  | Mg <sup>2+(2)</sup> | Al <sup>3+(2)</sup> | HAl <sup>(3)</sup> | t <sup>(4)</sup> | T <sup>(5)</sup> | V <sup>(6)</sup> | m <sup>(7)</sup> | MO <sup>(8)</sup> |
|-----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
|                       |                   | cmol/dm <sup>3</sup> |                     |                     |                    |                  | %                |                  | g/kg             |                   |
| LVd <sub>2</sub> _Ubl | 4,60              | 0,09                 | 0,04                | 0,63                | 4,06               | 0,82             | 4,26             | 4,63             | 76,07            | 17,47             |
| LAW_Arag              | 4,50              | 0,10                 | 0,03                | 0,56                | 6,77               | 0,76             | 6,98             | 3,01             | 72,56            | 44,30             |
| LVd_Lav               | 4,24              | 0,14                 | 0,03                | 1,30                | 7,45               | 1,55             | 7,69             | 3,18             | 84,21            | 63,30             |

<sup>(1)</sup>pH em água (solo:água 1:2,5). <sup>(2)</sup>Teores trocáveis extraídos por KCl 1 mol/L. <sup>(3)</sup>Extrator acetato de Ca 0,5 mol/L a pH 7,0. <sup>(4)</sup>Capacidade de troca catiônica efetiva. <sup>(5)</sup>Capacidade de troca catiônica a pH 7,0. <sup>(6)</sup>Saturação por bases. <sup>(7)</sup>Saturação por acidez trocável. <sup>(8)</sup>Matéria orgânica do solo.

A capacidade de troca catiônica efetiva (t), variou de 0,76 a 1,55  $cmol/dm^3$  e foi classificada como baixa (ALVAREZ V. et al., 1999), o que caracteriza a baixa capacidade dos solos de reter cátions. A maior parte da t (74 e 84 %) está ocupada por acidez trocável ( $Al^{3+}$ ) enquanto uma pequena parte (8 a 17 %) está ocupada por Ca + Mg. Já a capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (T) variou de 4,26 a 7,69  $cmol/dm^3$  e foi classificada entre média e boa (ALVAREZ V. et al., 1999). Entre 15 e 17 % da T está ocupada por acidez trocável ( $Al^{3+}$ ), o que indica que a maior parte da T se deve às cargas negativas geradas pelos radicais -OH dissociados da matéria orgânica, que é a principal responsável pelo desenvolvimento de cargas negativas após a calagem em solos de mineralogia caulinitica e oxídica como os deste estudo.

O teor de MO (17,47 < MO < 63,30 g/kg) variou de baixo a bom (ALVAREZ V. et al., 1999). Os maiores teores de MO ocorreram nos solos com maior teor de acidez potencial, o que já era esperado, uma vez que os grupos funcionais dos compostos orgânicos liberam H com a elevação do pH a 7,0 pela determinação da acidez potencial.

Embora os solos apresentaram composição mineralógica semelhante, o LVd<sub>2</sub> possui menor proporção de argila e menor teor de matéria orgânica em relação aos demais solos. Essas duas características são as principais diferenças entre os solos deste estudo e

podem influenciar nas mudanças a serem detectadas por XANES do ambiente molecular local do Ca após a correção dos solos.

#### 4.2 XANES na borda K do Ca nos padrões

Os espectros de XANES coletados na borda K do Ca nos padrões de formas minerais, adsorvidas e orgânicas de Ca apresentaram características distintas (Figura 7).

O padrão de calcita, constituído por  $\text{CaCO}_3$  p.a. utilizado como calcário para elevar o pH das amostras de solos, exibiu o espectro mais distinto. Esse espectro foi caracterizado por um pico em 4,055 keV em acréscimo ao pico característico da borda de absorção em 4,044 keV, o qual foi semelhante em todos os outros padrões. Os espectros sobrepostos de calcita, amostra pura analisada pelo modo TEY e amostra diluída em BN e analisada pelo modo de fluorescência, revelaram uma diferença na intensidade do forte pico característico da borda de absorção entre os dois padrões.

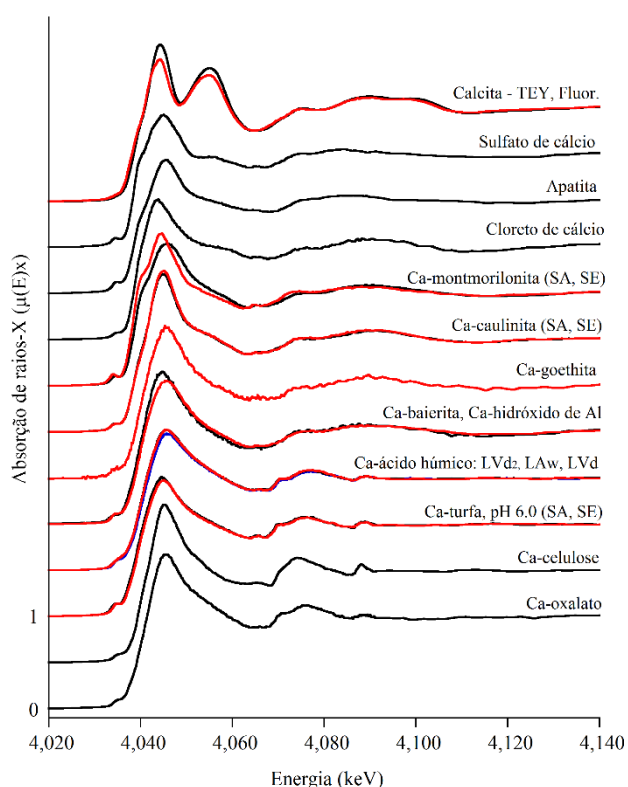


Figura 7. Espectros normalizados de XANES coletados na borda K do cálcio nos padrões usados nas análises de ajuste de combinação linear para os espectros de Ca das amostras de solo. Espectros sobrepostos mostram diferenças nos padrões: calcita coletada nos modos Total Electron Yield (preto) vs. Fluorescência (vermelho), Ca-baierita (preto) vs. Ca-hidróxido de Al não-cristalino (vermelho), amostra seca ao ar (SA-preto) vs. seca em estufa a 120 °C (SE-vermelho) e Ca-ácido húmico extraído do  $\text{LVd}_2$  (azul), LAw (preto) e LVd (vermelho).

Essa diferença de intensidade pode ser atribuída à reabsorção dos raios-X fluorescentes pelo átomo absorvedor na amostra – o Ca, atenuando o sinal de fluorescência e caracterizando o efeito de auto-absorção (KELLY et al., 2008). Esse efeito parece ter sido suprimido, posteriormente, ao utilizar a amostra de calcita pura analisada pelo modo TEY. Isso se deu porque o efeito de auto-absorção não ocorre no modo TEY, que detecta os elétrons emitidos da amostra resultantes da absorção de raios-X, ao contrário da fluorescência, que detecta os raios-X após atravessarem toda a amostra (KELLY et al., 2008). Os espectros de calcita revelaram, ainda, a ausência de um pico na região de pré-borda em 4,034 keV, que se mostrou presente nos espectros dos demais padrões.

As diferenças espectrais nos demais padrões de Ca são mais sutis. O espectro do sulfato de cálcio exibiu um pico largo característico da borda de absorção e um ombro fraco no lado de maior energia desse pico, em 4,055 keV. Esse ombro foi menos intenso no espectro do cloreto de cálcio e ausente no espectro da apatita. Os espectros dos padrões de sulfato de cálcio e apatita também apresentaram um ombro distinto no lado de menor energia do pico característico da borda de absorção. Esse ombro foi mais fraco no padrão de cloreto de cálcio, o que sugere que o  $\text{Ca}^{2+}$  está em ambiente molecular bem definido nesses padrões.

O espectro do padrão de Ca adsorvido em caulinita também exibiu um ombro fraco no lado de maior energia do pico característico da borda de absorção, em 4,055 keV. Esse ombro foi ausente nas espécies de Ca adsorvido em óxidos (Ca-baierita, Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-goethita). A espécie Ca-caulinita se diferenciou dos óxidos também por apresentar pico mais estreito na borda de absorção.

Os espectros de Ca-goethita, Ca-baierita e Ca-hidróxido de Al foram muito semelhantes, o que indica que essas espécies podem ser difíceis de serem diferenciadas pelas análises de LCF. Quando os espectros de Ca adsorvido nos óxidos de Al (Ca-baierita e Ca-hidróxido de Al não-cristalino) foram sobrepostos, diferenças muito sutis de intensidade e deslocamento ( $< 1$  eV) na posição da borda de absorção foram reveladas. As semelhanças entre esses padrões sugerem que a camada de átomos de Fe ou Al tem pequeno efeito nos espectros de XANES provavelmente devido às distâncias desses átomos em relação ao  $\text{Ca}^{2+}$  hidratado na superfície desses sólidos.

Os espectros de XANES dos padrões de Ca associado à matéria orgânica, incluindo Ca-ácido húmico, Ca-turfa, Ca-celulose e Ca-oxalato, revelaram características espectrais mais distintas entre 4,060 e 4,090 keV.

A intensidade da borda de absorção dos espectros de Ca-ácido húmico extraído do LVd<sub>2</sub> (baixo teor de MO) foi menor, quando comparada aos solos LAw (médio teor de MO)

e LVd (alto teor de MO), que apresentaram intensidades indistinguíveis entre si. O espectro de Ca-turfa exibiu uma inflexão na região de alta energia imediatamente após a borda de absorção, iniciando em 4,050 keV, e que foi mais sutil na espécie de Ca-ácido húmico.

Uma característica distinta comum aos padrões representativos das formas orgânicas de Ca (Ca-celulose e Ca-oxalato) é a presença de um pico secundário em 4,088 keV, que se tornou menos proeminente na seguinte ordem: Ca-celulose > Ca-oxalato > Ca-turfa > Ca-ácido húmico. Essa característica foi melhor definida nos espectros de primeira derivada (dados não apresentados) desses padrões e foi mais expressiva nas formas orgânicas naturais do que nas formas orgânicas adsorvidas de Ca. Essa observação sugere que a presença e a intensidade desse pico estão relacionadas com um aumento da desordem na estrutura desses padrões, de modo que o pico mais intenso indica a estrutura mais ordenada de Ca-celulose e Ca-oxalato.

O oxalato de cálcio (CaOx) é uma forma comum de Ca na natureza encontrado em todas os organismos fotossintetizantes e a morfologia constante dos cristais desse mineral já foi demonstrada (Franceschi et al., 1980). A celulose, principal carboidrato encontrado nas plantas, também é constituída por entidades de alto ordenamento estrutural (NISHIYAMA et al., 2002). Uma vez que mudanças no ambiente molecular do Ca podem ocorrer em razão da presença da matéria orgânica em diferentes quantidades no solo, todos esses padrões de formas orgânicas de Ca foram incluídos nas análises de LCF com o objetivo de identificar essas mudanças e estimar as formas predominantes de Ca associado à MO nos três solos utilizados neste estudo.

O resultado do aquecimento das amostras para verificar se a secagem em estufa à 120 °C provocou mudanças no ambiente de ligação molecular do Ca no solo também é mostrado na figura 7, por meio da sobreposição dos espectros dos padrões de Ca adsorvido em montmorilonita, caulinita e turfa sob as duas formas de secagem. A secagem em estufa (SE) resultou em algumas diferenças nos espectros de Ca-montmorilonita, em que o espectro da amostra seca em estufa mostrou um pico mais agudo e um deslocamento na posição deste pico < 2 eV, quando comparado à amostra seca em temperatura ambiente (SA). Essas diferenças possivelmente indicam transformações na amostra induzidas pelo aumento de temperatura.

Com o aquecimento, pode ter ocorrido a perda de água de hidratação ao redor dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  nas entrecamadas do mineral, causando uma compressão das camadas, como idealizado na figura 8. Aparentemente, o colapso das camadas da montmorilonita provocou uma mudança na configuração de ligação do Ca ao mineral, verificada pelo pico mais agudo

do espectro de Ca-montmorilonita seco em estufa (Figura 7). Isso não ocorreu nas demais espécies secas em estufa, como verificado pela sobreposição dos espectros de Ca-caulinita e Ca-turfa (Figura 7). Essas diferenças espectrais indicam que o aquecimento a 120 °C criou um ambiente molecular mais ordenado do Ca nas entrecamadas da montmorilonita em relação à caulinita e à turfa. Na caulinita, a associação do Ca com a superfície mineral ocorre principalmente como complexo de superfície externa e, na turfa, o Ca está complexado com os grupos ácidos carboxílicos e fenólicos em ambientes heterogêneos.

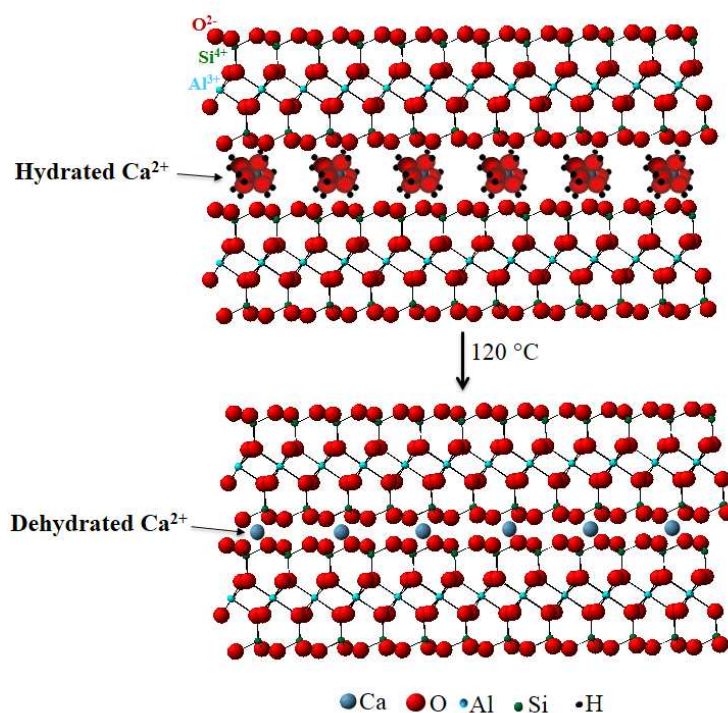


Figura 8. Possível configuração molecular da montmorilonita após o aquecimento, evidenciando alteração da estrutura provocada pela perda da água de hidratação ao redor dos íons Ca nas entrecamadas do mineral. Imagem cortesia: Dr. Dean Hesterberg, North Carolina State University.

A montmorilonita é uma argila do tipo 2:1 expansível, cujas lâminas de aluminossilicatos são separadas por camadas de cátions hidratados, entre eles o Ca. A caulinita, por outro lado, é um argilomineral 1:1 cuja estrutura é do tipo não expansiva, em que a água e os íons adsorvidos à partícula estão situados apenas na superfície externa, não penetrando entre as camadas do mineral (KIEHL, 1979). A água adsorvida em uma esmectita, como a montmorilonita, pode ser encontrada em dois diferentes sítios: a água solvatando os cátions trocáveis no espaço entrecamadas e a água nas superfícies externas do mineral (SPOSITO; PROST, 1982).

Estudos já demonstraram que, em intervalos de temperatura entre 100 e 300 °C, a perda de água ocorre entre as camadas da montmorilonita (RITZ et al., 2016) e a maior parte da perda de massa desse mineral, quando submetido ao aquecimento, ocorre na faixa entre 50 e 100 °C devido à vaporização da água de solvatação nos espaços entrecamadas (EARNEST, 1988).

Como o aquecimento não provocou nenhuma alteração detectável por XANES na estrutura dos padrões de Ca adsorvido em caulinita e à matéria orgânica (ácido húmico e turfa), não foi realizada a coleta de dados nas amostras de solo secas em estufa. Além disso, cabe ressaltar que nos solos deste estudo, a caulinita é o argilomineral dominante e, em razão do intemperismo avançado destes solos, a presença de montmorilonita não é esperada.

### **4.3 XANES na borda K do Ca nas amostras de solo**

Os espectros de XANES coletados na borda K do Ca nas três amostras de solo com valores crescentes de pH são apresentados na figura 9. A energia da borda de absorção nestas amostras oscilou entre 4,038 e 4,042 keV.

Para os três solos, os espectros das amostras com  $\text{pH} < 8$  foram muito semelhantes entre si. Nas amostras com  $\text{pH} > 8$ , alterações nos espectros foram observadas pelo surgimento de um pico distinto em 4,055 keV, característico da espécie de Ca na forma de calcita não dissolvida no solo.

No espectro do LVd<sub>2</sub> com menor valor de pH (pH 6,1), ao contrário das demais amostras deste solo, foi observado um ombro imediatamente após a borda de absorção, em 4,052 keV. Esse ombro possivelmente indica o início do surgimento do pico característico da calcita, o que revela uma possível contaminação por CaCO<sub>3</sub> p.a nessa amostra que não recebeu nenhuma dose de calcário. A ausência desse pico nos espectros das demais amostras de solos com diferentes valores de pH indica completa dissolução da calcita em  $\text{pH} < 8$ .

As proporções dos padrões escolhidos para reproduzir os espectros de absorção XANES das três amostras de solo em seus valores crescentes de pH, obtidas pela análise de LCF, estão apresentadas nos quadros 4 a 6. Para as combinações reportadas nesses quadros, a espécie Ca-MON representa a soma das proporções dos padrões Ca-ácido húmico e Ca-turfa; a espécie de Ca na forma orgânica, denominada Ca-orgânico, representa a soma das proporções dos padrões Ca-celulose e Ca-oxalato; e a espécie Ca-Al óxido representa a soma das proporções dos padrões Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita.

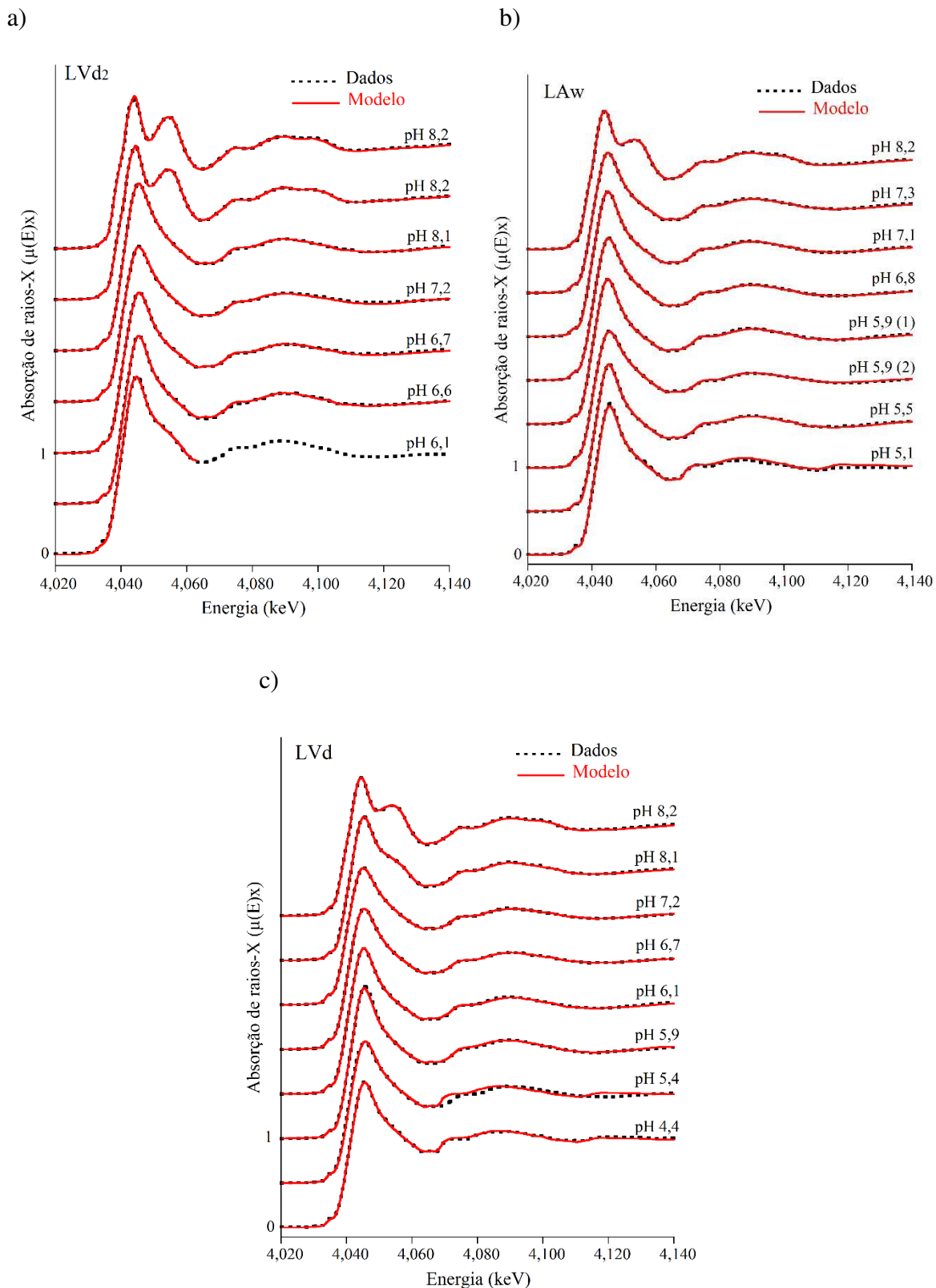


Figura 9. Espectros normalizados de XANES coletados na borda K do Ca nos solos LVd<sub>2</sub> (baixo teor de MO), LAw (médio teor de MO) e LVd (alto teor de MO). Os espectros (linha tracejada) estão sobrepostos ao modelo (linha contínua) obtido pela análise de ajuste de combinação linear. LAw: amostra de pH 5,9 coletada em março/16 (1) e em setembro/16 (2).

Quadro 4. Proporção das espécies de Ca nas amostras do LVd<sub>2</sub> pelo ajuste de combinação linear<sup>1/</sup>.

| CaCO <sub>3</sub> | pH <sup>2/</sup> | Ca-<br>Org <sup>3/</sup> | Ca-<br>MON <sup>4/</sup> | Ca-<br>Cau <sup>5/</sup> | Ca-<br>AlO <sup>6/</sup> | Ca-<br>FeO <sup>7/</sup> | Ca-<br>Apat <sup>8/</sup> | Ca-<br>Calcita <sup>9/</sup> | 10 <sup>4</sup> R <sub>F</sub> <sup>10/</sup> |
|-------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|---|
| g/kg              |                  | Proporção ± incerteza    |                          |                          |                          |                          |                           |                              |   |
| 0,0               | 6,1              | 27 ± 2                   | 25 ± 1                   | 0                        | 37 ± 2                   | 0                        | 0                         | 11 ± 1 <sup>P</sup>          | 3,1   |
| 0,3               | 6,6              | 32 ± 2                   | 0                        | 20 ± 2                   | 29 ± 2                   | 19 ± 2                   | 0                         | 0                            | 4,9   |
| 1,0               | 6,7              | 0                        | 19 ± 1                   | 17 ± 1                   | 38 ± 3                   | 26 ± 2                   | 0                         | 0                            | 1,2   |
| 3,0               | 7,2              | 14 ± 1                   | 49 ± 2                   | 0                        | 37 ± 2                   | 0                        | 0                         | 0                            | 2,0   |
| 8,3               | 8,1              | 32 ± 2                   | 11 ± 1                   | 0                        | 38 ± 2                   | 19 ± 2                   | 0                         | 0                            | 1,2   |
| 12,5              | 8,2              | 0                        | 14 ± 1                   | 0                        | 0                        | 11 ± 1                   | 0                         | 75 ± 0                       | 0,6   |
| 20,8              | 8,2              | 0                        | 0                        | 0                        | 0                        | 0                        | 16 ± 0                    | 84 ± 0                       | 3,6   |

<sup>1/</sup>% de cada espécie após a normalização dos espectros para somar 100 %. <sup>2/</sup>pH medido na relação solo:suspensão 1:33.

<sup>3/</sup>Ca na forma orgânica (Σ de Ca-celulose e Ca-oxalato). <sup>4/</sup>Ca adsorvido à matéria orgânica natural (Σ de Ca-ácido húmico e Ca-turfa). <sup>5/</sup>Ca adsorvido à caulinita. <sup>6/</sup>Ca adsorvido em óxido de Al (Σ de Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita). <sup>7/</sup>Ca adsorvido em óxido de Fe (Ca-goethita). <sup>8/</sup>Ca na forma de Apatita. <sup>9/</sup>Ca na forma de calcita não dissolvida.

<sup>10/</sup>Resíduo (R-factor). <sup>P</sup>Possível contaminação por CaCO<sub>3</sub> p.a.

Quadro 5. Proporção das espécies de Ca nas amostras do LAw pelo ajuste de combinação linear<sup>1/</sup>.

| CaCO <sub>3</sub> | pH <sup>2/</sup> | Ca-<br>Org <sup>3/</sup> | Ca-<br>MON <sup>4/</sup> | Ca-<br>Cau <sup>5/</sup> | Ca-<br>AlO <sup>6/</sup> | Ca-<br>FeO <sup>7/</sup> | Ca-<br>Apat <sup>8/</sup> | Ca-<br>Calcita <sup>9/</sup> | 10 <sup>4</sup> R <sub>F</sub> <sup>10/</sup> |
|-------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|---|
| g/kg              |                  | Proporção ± incerteza    |                          |                          |                          |                          |                           |                              |   |
| 0,0               | 5,1              | 25 ± 3                   | 0                        | 30 ± 3                   | 45 ± 4                   | 0                        | 0                         | 0                            | 10,5  |
| 0,9               | 5,5              | 14 ± 1                   | 0                        | 26 ± 2                   | 60 ± 2                   | 0                        | 0                         | 0                            | 4,0   |
| 2,7               | 5,9              | 16 ± 1                   | 55 ± 1                   | 0                        | 16 ± 2                   | 13 ± 2                   | 0                         | 0                            | 0,9   |
| 4,2               | 6,8              | 28 ± 2                   | 17 ± 1                   | 0                        | 38 ± 2                   | 17 ± 2                   | 0                         | 0                            | 0,9   |
| 5,6               | 7,1              | 0                        | 0                        | 21 ± 1                   | 52 ± 1                   | 27 ± 2                   | 0                         | 0                            | 1,5   |
| 8,4               | 7,3              | 0                        | 24 ± 1                   | 15 ± 1                   | 44 ± 1                   | 17 ± 2                   | 0                         | 0                            | 1,3   |
| 20,8              | 8,2              | 0                        | 26 ± 2                   | 0                        | 25 ± 2                   | 0                        | 0                         | 49 ± 0                       | 2,8   |

<sup>1/</sup>% de cada espécie após a normalização dos espectros para somar 100 %. <sup>2/</sup>pH medido na relação solo:suspensão 1:33.

<sup>3/</sup>Ca na forma orgânica (Σ das formas Ca-celulose e Ca-oxalato). <sup>4/</sup>Ca adsorvido à matéria orgânica natural (Σ de Ca-ácido húmico e Ca-turfa). <sup>5/</sup>Ca adsorvido à caulinita. <sup>6/</sup>Ca adsorvido em óxido de Al (Σ de Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita). <sup>7/</sup>Ca adsorvido em óxido de Fe (Ca-goethita). <sup>8/</sup>Ca na forma de Apatita. <sup>9/</sup>Ca na forma de calcita não dissolvida. <sup>10/</sup>Resíduo (R-factor).

Quadro 6. Proporção das espécies de Ca nas amostras do LVd pelo ajuste de combinação linear<sup>1/</sup>.

| CaCO <sub>3</sub> | pH <sup>2/</sup> | Ca-<br>Org <sup>3/</sup> | Ca-<br>MON <sup>4/</sup> | Ca-<br>Cau <sup>5/</sup> | Ca-<br>AlO <sup>6/</sup> | Ca-<br>FeO <sup>7/</sup> | Ca-<br>Apat <sup>8/</sup> | Ca-<br>Calcita <sup>9/</sup> | 10 <sup>4</sup> R <sub>F</sub> <sup>10/</sup> |
|-------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|---|
| g/kg              |                  | Proporção ± incerteza    |                          |                          |                          |                          |                           |                              |   |
| 0,0               | 4,4              | 44 ± 3                   | 18 ± 2                   | 15 ± 2                   | 23 ± 2                   | 0                        | 0                         | 0                            | 3,5   |
| 1,1               | 5,4              | 35 ± 1                   | 21 ± 3                   | 0                        | 22 ± 3                   | 21 ± 1                   | 0                         | 0                            | 1,2   |
| 2,4               | 5,9              | 46 ± 2                   | 0                        | 14 ± 3                   | 37 ± 2                   | 0                        | 0                         | 0                            | 7,6   |
| 3,4               | 6,1              | 0                        | 10 ± 1                   | 21 ± 1                   | 46 ± 2                   | 23 ± 3                   | 0                         | 0                            | 2,1   |
| 6,8               | 6,7              | 16 ± 1                   | 33 ± 1                   | 0                        | 33 ± 1                   | 18 ± 1                   | 0                         | 0                            | 0,3   |
| 11,0              | 7,2              | 0                        | 70 ± 1                   | 0                        | 30 ± 1                   | 0                        | 0                         | 0                            | 0,6   |
| 18,3              | 8,1              | 12 ± 1                   | 0                        | 10 ± 1                   | 31 ± 1                   | 29 ± 3                   | 0                         | 18 ± 0                       | 2,1   |
| 26,7              | 8,2              | 0                        | 53 ± 2                   | 0                        | 0                        | 0                        | 0                         | 47 ± 0                       | 3,3   |

<sup>1/</sup>% de cada espécie após a normalização dos espectros para somar 100 %. <sup>2/</sup>pH medido na relação solo:suspensão 1:33.

<sup>3/</sup>Ca na forma orgânica (Σ de Ca-celulose e Ca-oxalato). <sup>4/</sup>Ca adsorvido à matéria orgânica natural (Σ de Ca-ácido húmico e Ca-turfa). <sup>5/</sup>Ca adsorvido à caulinita. <sup>6/</sup>Ca adsorvido em óxido de Al (Σ de Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita). <sup>7/</sup>Ca adsorvido em óxido de Fe (Ca-goethita). <sup>8/</sup>Ca na forma de Apatita. <sup>9/</sup>Ca na forma de calcita não dissolvida. <sup>10/</sup>Resíduo (R-factor).

Os valores obtidos para o parâmetro que avalia a qualidade do ajuste estatístico,  $R_F$ , foram menores que 0,00105 em todas as amostras, indicando que a combinação de duas abordagens na análise de LCF resultou em um excelente ajuste dos dados (Quadros 4-6).

A qualidade do ajuste também pode ser observada por meio das diferenças sutis entre o modelo obtido pelo LCF (linha sólida) e os dados experimentais (linha tracejada) nos gráficos da figura 9. Cabe ressaltar, no entanto, que os espectros dos padrões e das amostras foram suavizados em até cinco vezes até que os níveis de ruído entre os espectros tornassem visivelmente comparáveis e isso ajudou a minimizar o efeito das variações de ruído dos dados sobre os valores de  $R_F$ .

Os melhores ajustes obtidos pelo LCF para as amostras dos três solos incluíram combinações variadas de Ca na forma orgânica (Ca-Orgânico), Ca adsorvido na matéria orgânica natural do solo (C-MON) e em minerais como caulinita, óxido de alumínio e óxido de ferro. A calcita não dissolvida proveniente de doses excessivas de  $\text{CaCO}_3$  foi determinada em proporções variando de 18 a 84 % nas amostras dos três solos com  $\text{pH} > 8$  (Quadros 4, 5, 6). Esse resultado é consistente com o surgimento do pico característico dessa espécie nos espectros das amostras de solo com  $\text{pH} > 8$  (Figura 9). A ocorrência de calcita não dissolvida em  $\text{pH} > 8$  se deve à sua solubilidade dependente de  $\text{pH}$ , como previsto pela termodinâmica da precipitação desse mineral descrita por Lindsay (1979).

De modo geral, as espécies Ca-Orgânico, Ca-MON e Ca-Al óxido constituíram os padrões mais dominantes para ajustar os espectros das amostras de solo com  $\text{pH} < 8$ . As espécies Ca-Orgânico e Ca-MON foram mais dominantes no LVd em relação aos outros solos, possivelmente devido ao maior teor de matéria orgânica desse solo. Já a espécie Ca-Al óxido ocorreu em maior proporção no LAw, seguido do LVd e LVd<sub>2</sub>, o que está de acordo com a maior proporção de gibbsita em relação à caulinita observada nessa mesma sequência nas análises mineralógicas dos solos (Figura 6).

A espécie apatita (Ca-Apat), um fosfato de cálcio que se forma quando P é adicionado em solo com alto teor de Ca trocável natural ou como consequência de uma supercalagem, fez parte da composição de apenas uma amostra de solo (LVd<sub>2</sub>,  $\text{pH} 8,2$ ) nas análises de LCF (Quadro 4). Como nenhuma fonte de P foi adicionada ao solo em questão, o que parece é que alguma espécie de Ca, para a qual não se dispunha de um padrão conhecido, se formou e o padrão de apatita, por sua vez, proporcionou o melhor ajuste para os dados de XANES nessa amostra de solo.

Os resultados do LCF mostraram calcita não dissolvida nas amostras dos solos LVd<sub>2</sub> e LVd que receberam as duas maiores doses de  $\text{CaCO}_3$  e na amostra do LAw que

recebeu a maior dose (Quadros 4, 5 e 6). No LVd<sub>2</sub>, a proporção de calcita não dissolvida aumentou de 75 para 84 % em resposta ao aumento de 12,5 para 20,8 g/kg da dose de CaCO<sub>3</sub> adicionada. Isso significa que o aumento de 40 % de CaCO<sub>3</sub> adicionado resultou em apenas 11 % a mais na proporção de Ca na forma de calcita não dissolvida detectada pela espectroscopia XANES (Quadro 4).

No LVd, por outro lado, 31 % a mais na dose de CaCO<sub>3</sub> (de 18,3 para 26,7 g/kg) correspondeu a um aumento de 62 % (de 18 para 47 %) na proporção de calcita não dissolvida (Quadro 6). Numa relação estequiométrica, quanto mais CaCO<sub>3</sub> adicionado e excesso, maior seria a proporção de calcita não dissolvida na amostra, assumindo-se que a mesma concentração (mol/L) dissolveria na solução de ambas as amostras, conforme pressuposto pelas condições termodinâmicas envolvidas na solubilidade desse sal, como pH e pressão parcial de CO<sub>2</sub>.

O aumento de apenas 11 % na proporção de calcita não dissolvida com a aplicação de quase o dobro da dose de CaCO<sub>3</sub> no LVd<sub>2</sub> (Quadro 4) pode ser devido ao fenômeno de auto-absorção, como refletido na redução da intensidade do pico característico da borda de absorção do espectro de XANES do padrão de calcita diluída em BN (Figura 7). Nas amostras do LVd<sub>2</sub>, os melhores ajustes pelas análises de LCF foram obtidos com o padrão de calcita diluída em BN e coletado no modo fluorescência. Nas análises de LFC das amostras do LVd, foi utilizado o padrão puro de calcita coletado no modo TEY, em que a auto-absorção não ocorre. Isso indica que a proporção de calcita não dissolvida nas amostras do LVd não foi subestimada, como ocorreu no LVd<sub>2</sub> em razão da auto-absorção.

No LAw, a espécie de Ca na forma de calcita não dissolvida foi identificada, pelo LFC, somente na amostra com maior valor de pH. Nesse solo, foi utilizado o padrão puro de calcita coletado no modo TEY para a análise de LCF. Isso sugere que essa amostra também não sofreu efeito da auto-absorção quando o espectro foi coletado no modo de fluorescência. Proporção de 11 % de calcita não dissolvida foi incluída pela análise de LCF no ajuste da amostra não tratada do LVd<sub>2</sub>, o que é consistente com o surgimento do pico característico de calcita no espectro dessa amostra de solo (Figura 9a). Isso se deve provavelmente à contaminação por CaCO<sub>3</sub> p.a. durante o preparo da amostra para a coleta dos dados espectroscópicos.

O resultado das análises de LCF também indicou que Ca-Al óxido, uma representação de Ca adsorvido em hidróxido de Al não-cristalino e baierita, foi a espécie dominante, estando presente ao longo de toda a faixa de pH das amostras dos três solos, sendo incluída nos ajustes de 19 das 22 amostras em proporções variando de 16-60 %. Com

a adição de  $\text{CaCO}_3$  no solo, mais hidróxido de Al é precipitado devido à hidrólise do  $\text{Al}^{3+}$  pelo aumento do pH, criando novos sítios de adsorção que, conseqüentemente, irão adsorver  $\text{Ca}^{2+}$ , o que pode explicar a presença constante da espécie Ca-Al óxido ao longo de toda a faixa de pH dos solos.

Outra espécie dominante encontrada nesses solos foi Ca adsorvido na matéria orgânica natural (Ca-MON), representada pela soma de Ca-ácido húmico e Ca-turfa. Essa espécie foi encontrada em maiores proporções nas amostras com pH mais elevado ( $> 6$ ) dos solos com médio e alto teor de matéria orgânica (LAW e LVd). Nesses solos, as formas orgânicas (Ca-orgânico) foram as espécies dominantes, comparadas com as formas adsorvidas (Ca-MON), nas amostras que não receberam  $\text{CaCO}_3$  e naquelas que receberam as menores doses do corretivo. Esse resultado é coerente, uma vez que a composição da matéria orgânica do solo é fortemente influenciada pelo resíduo vegetal que a originou e, na natureza, celulose e oxalato de Ca (espécies que representam Ca-orgânico neste estudo) são componentes abundantes na maioria das espécies vegetais. Cristais de oxalato de Ca foram encontrados em mais de 200 famílias de plantas e em alguns tecidos vegetais, respondendo por até 80 % da matéria seca (FRANCESCHI; HORNER, 1980).

As análises de LCF revelaram que as amostras dos três solos continham proporções de Ca-caulinita variando entre 10 e 30 %, predominando principalmente nas amostras com menor valor de pH. Espécies de Ca-Fe óxido (goethita) também foram incluídas em proporções variando de 11 a 29 % no ajuste das amostras dos três solos tratadas com  $\text{CaCO}_3$ , mostrando-se ausente naquelas que não receberam calcário. Em solos de carga variável, caulinita e óxidos são os principais minerais a conferir ao solo a possibilidade de retenção de cátions em pH elevado.

Os resultados da análise de LCF mostraram também, para o LVd, maior proporção de Ca adsorvido à matéria orgânica natural nas amostras com pH mais elevado, em comparação à Ca-Al óxido, cujas proporções foram maiores nos menores valores de pH. Como relatado anteriormente, entre os três solos analisados neste estudo, o LVd possui o maior teor de matéria orgânica (Quadro 3), o que pode ter contribuído para a maior proporção da espécie Ca-MON nesse solo.

A matéria orgânica complexa o Al tanto na forma  $\text{Al}^{3+}$  como na forma de hidróxido de Al decorrente da hidrólise do cátion trivalente com o aumento do pH do solo. Sutheimer e Cabaniss (1997), estudando a complexação Al-MO em função do pH, verificaram que a complexação foi mais fraca em pH 8,2, quando o Al está na forma  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , atingindo o máximo em pH 5,5, quando predomina a forma  $\text{Al}^{3+}$ . Esses autores verificaram ainda, pela

extrapolação de constantes de equilíbrio, que muito pouca complexação orgânica ocorre em  $\text{pH} > 7$ .

Neste estudo, acredita-se que a maior proporção de Ca-MON revelada pelas análises de LCF para o LVd em  $\text{pH} > 7$  (Quadro 6) tenha ocorrido em função do efeito do pH sobre as espécies resultantes da hidrólise do Al. Em  $\text{pH} > 7$ , o Al está na forma  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , que é mais fracamente complexada pela matéria orgânica. Logo, a troca Ca-Al na matéria orgânica é facilitada em pH mais elevado. Em  $\text{pH} < 5,5$ , o Al está na forma  $\text{Al}^{3+}$ , que é mais fortemente complexada pela matéria orgânica, dificultando a troca Ca-Al. Isso é consistente com as menores proporções de Ca-MON em menores valores de pH nas amostras de solo deste estudo. Nos minerais de argila e óxidos de Al, a troca Ca-Al é favorecida em pH mais baixo devido a ligação mais fraca de  $\text{Al}^{3+}$  em superfícies minerais, o que é consistente com as maiores proporções de Ca-Al óxido em relação à Ca-MON reveladas pelo LCF para os solos deste estudo (Quadros 4-6).

Um fator importante a ressaltar refere-se à boa qualidade de ajuste do modelo aos dados, como pode ser verificada pelos baixos valores de  $R_F$  de todas as amostras de solo. No entanto, essa qualidade de ajuste pode refletir, por outro lado, a sensibilidade limitada da técnica espectroscópica XANES para discriminar as espécies de Ca nas amostras de solo. Apesar dos baixos valores de  $R_F$ , essas combinações envolvem diferentes padrões, o que dificulta a identificação de uma tendência clara das espécies de Ca predominantes nas amostras de solo em função do aumento do pH.

Um exemplo é apresentado no quadro 4, em que a melhor combinação de padrões da amostra LVd<sub>2</sub> pH 7,2 excluiu a espécie Ca-Fe óxido, a qual foi incluída nas amostras com valores adjacentes de pH. Esse exemplo poderia ilustrar uma possível insensibilidade da técnica XANES em identificar a presença de Ca-Fe óxido nessa amostra de solo. No entanto, também é possível que essa amostra tenha uma especiação única e diferente das amostras adjacentes, o que descartaria a possibilidade de insensibilidade da técnica.

Além disso, geralmente mais de uma combinação de padrões resulta em qualidade semelhante de ajuste (BEAUCHEMIN et al., 2003), o que torna ainda mais difícil a escolha da melhor combinação. Um exemplo de diferentes combinações de padrões com qualidade semelhante de ajuste é apresentado na figura 10 para a amostra LVd pH 6,1.

O melhor modelo indica que quatro espécies de Ca estão presentes na amostra (Figura 10a). No entanto, essas espécies não foram incluídas nas três melhores combinações subsequentes, que apresentaram redução inferior a apenas 20 % nos valores de  $R_F$  (Figuras 10b, c, d).

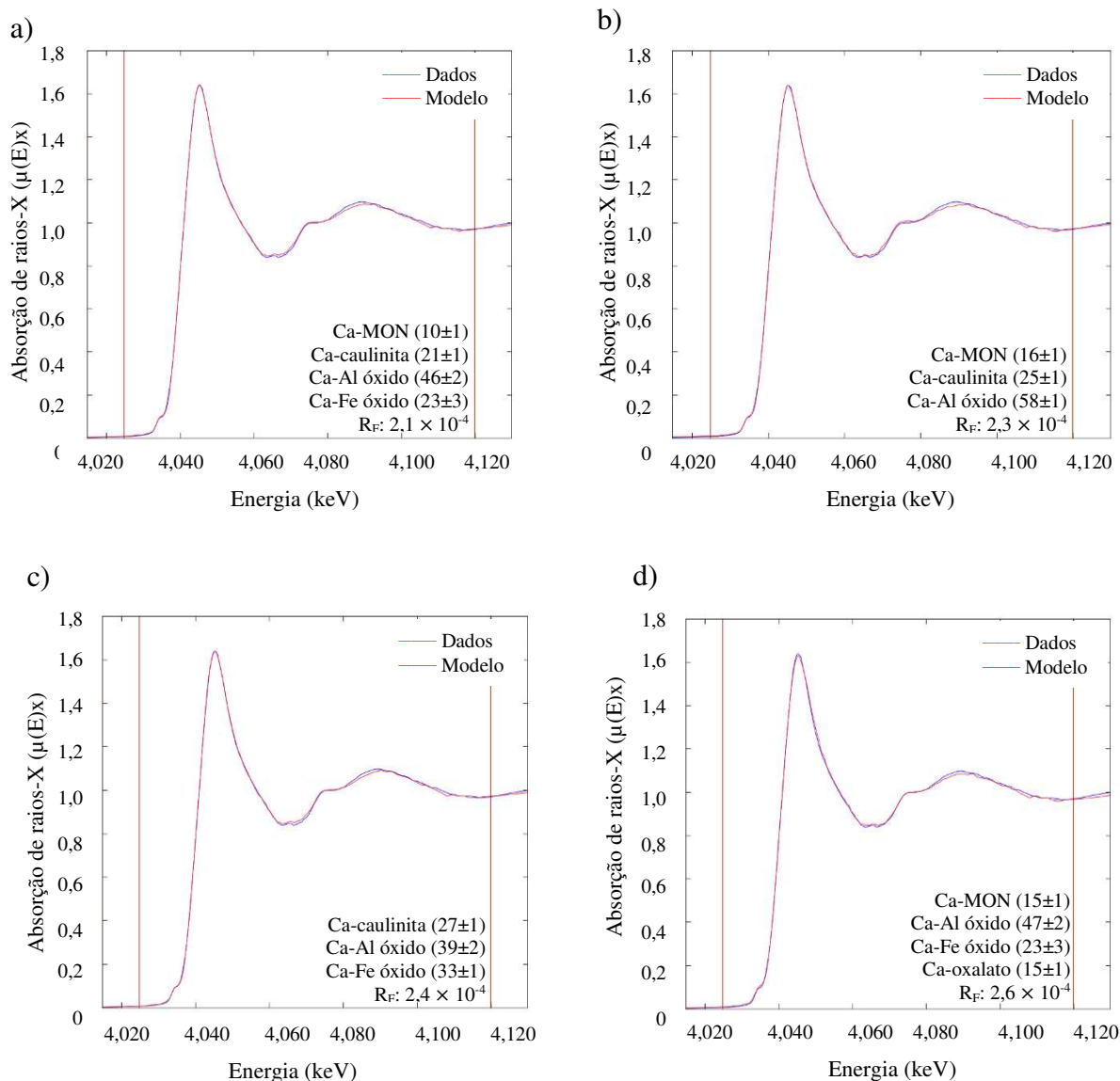


Figura 10. Melhores combinações de padrões determinadas pela análise de ajuste de combinação linear do solo LVd, pH 6,1.

Cabe ressaltar que neste estudo, um grande número de padrões foi incluído no LCF para aumentar as chances de identificar as espécies mais representativas das amostras, mas isso não significa que esses padrões representam exatamente as espécies químicas que ocorreram nos solos, mas que são os padrões que proporcionaram o melhor ajuste dos dados.

De maneira geral, os resultados indicaram que múltiplos constituintes da fase sólida do solo estão envolvidos na troca  $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$  ao longo da ampla faixa de pH (4,4 a 8,2) alcançada. No entanto, com exceção da calcita, que foi evidente nos ajustes dos espectros de XANES de todas as amostras de solo com  $\text{pH} > 8$ , nenhuma outra espécie de Ca prevaleceu

sobre as demais em função do aumento do pH proporcionado pela adição de doses crescentes de calcário.

Inicialmente, hipotetizou-se que a matéria orgânica seria a principal fração a adsorver  $\text{Ca}^{2+}$  nos menores valores de pH devido ao baixo valor de pH de dissociação dos seus grupos funcionais ( $\text{pK}_a$  dos grupos carboxílicos:  $\sim 3$ ). No entanto, a matéria orgânica tem maior afinidade por  $\text{Al}^{3+}$ , em relação aos óxidos, o que pode ter limitado a troca  $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$  nessa fração, principalmente nos menores valores de pH.

Hipotetizou-se também que, a partir da matéria orgânica, a troca  $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$  iria progredir em direção à caulinita ( $\text{PCZ} \sim 4,6$ ) e, posteriormente, em direção aos óxidos de Fe ( $\text{PCZ} \sim 7,8$ ) e de Al ( $\text{PCZ} \sim 9,1$ ), o que também não foi verificado. Isso ocorreu possivelmente porque a precipitação de hidróxido de Al, decorrente da hidrólise do  $\text{Al}^{3+}$  deslocado pelo  $\text{Ca}^{2+}$  após a calagem, pode ter criado novas superfícies de adsorção para o  $\text{Ca}^{2+}$ , interferindo na sequência esperada para a troca  $\text{Ca} \rightarrow \text{Al}$  nos solos com o aumento do pH.

Como reportado na literatura, a faixa de pH entre 5,7 e 6,0 é adequada para o desenvolvimento da maioria das culturas no Brasil (SOUSA et al., 2007). Dentro dessa faixa, estão os valores de pH 5,8 e 6,0 para os quais foram desenvolvidos os novos métodos de recomendação da NC propostos no capítulo II deste trabalho. Com o objetivo de estimar a proporção das espécies de Ca predominantes nos solos nesses valores de pH, relacionaram-se, por meio de modelos de regressão descontínuos, a proporção das espécies de Ca obtidas pela análise de LCF com os valores de pH atingidos após a adição das doses crescentes de  $\text{CaCO}_3$ .

Os quadros 7, 8 e 9 apresentam, respectivamente, os modelos de regressão descontínuos que relacionam a proporção das espécies de Ca com os valores de pH nas amostras dos solos  $\text{LVd}_2$ ,  $\text{LAW}$  e  $\text{LVd}$ . Para o  $\text{LVd}_2$ , cujo menor valor de pH foi 6,1 sem a aplicação de calcário, considerou-se que a proporção das espécies de Ca nesse valor de pH seriam próximas àquelas que prevaleceriam em pH 6,0. Em razão do alto pH inicial desse solo, não foi possível estimar a proporção das espécies de Ca dominantes em pH 5,8 (Quadro 7).

A proporção das espécies de Ca dominantes nos solos em pH 5,8 ou 6,0 é apresentada no quadro 10. No  $\text{LVd}_2$ , que apresentou o menor teor de matéria orgânica entre os três solos, as espécies de Ca adsorvido em óxido de Al seguido de Ca na forma orgânica e adsorvido à matéria orgânica natural do solo seriam dominantes em pH 6,1, todas em proporções maiores que 28 %.

Quadro 7. Modelos de regressão descontínuos relacionando a proporção das espécies de Ca com os valores de pH nas amostras do LVd<sub>2</sub>.

| Espécie                  | pH        | Equação  | R <sup>2</sup> ej |
|--------------------------|-----------|--|-------------------|
|                          | V         |  |                   |
| Ca-Org <sup>1/</sup>     | 6,1 - 6,7 | $\hat{y} = -22\,177,0 + 6\,995,0 x - 550,0 x^2$                        | 0,694             |
|                          | 6,7 - 8,2 | $\hat{y} = -1\,744,4 + 464,62 x - 30,498 x^2$                          |                   |
| Ca-MON <sup>2/</sup>     | 6,1 - 6,6 | $\hat{y} = 330,0 - 50,0 x$   | 0,905             |
|                          | 6,6 - 8,2 | $\hat{y} = -4\,031,4 + 1\,102,8 x - 74,466 x^2$                        |                   |
| Ca-Cau <sup>3/</sup>     | 6,1 - 6,7 | $\hat{y} = -2\,706,8 + 819,92 x - 61,667 x^2$                          | 0,991             |
|                          | 6,7 - 8,2 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$  |                   |
| Ca-AlO <sup>4/</sup>     | 6,1 - 8,1 | $\hat{y} = 480,195 - 276,488 x + 59,493 x^2 - 5,669,3 x^3 + 201,9 x^4$ | 1,000             |
|                          | 8,1 - 8,2 | $\hat{y} = 3\,116,0 - 380,0 x$   |                   |
| Ca-FeO <sup>5/</sup>     | 6,1 - 7,2 | $\hat{y} = 64\,855,0 - 29\,888,0 x + 4\,580,0 x^2 - 233,33 x^3$        | 0,910             |
|                          | 7,2 - 8,2 | $\hat{y} = -9\,256,4 + 2\,409,6 x - 156,11 x^2$                        |                   |
| Ca-Apat <sup>6/</sup>    | 6,1 - 8,1 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$  | 0,412             |
|                          | 8,1 - 8,2 | $\hat{y} = -648,0 + 80,0 x$  |                   |
| Ca-Calcita <sup>7/</sup> | 6,1 - 8,1 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$  | 0,995             |
|                          | 8,1 - 8,2 | $\hat{y} = -6\,439,5 + 795,0 x$  |                   |

<sup>1/</sup>Ca na forma orgânica (Σ de Ca-celulose e Ca-oxalato). <sup>2/</sup>Ca adsorvido à matéria orgânica natural (Σ de Ca-ácido húmico e Ca-turfa). <sup>3/</sup>Ca adsorvido à caulinita. <sup>4/</sup>Ca adsorvido em óxido de Al (Σ de Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita). <sup>5/</sup>Ca adsorvido em óxido de Fe (Ca-goethita). <sup>6/</sup>Ca na forma de Apatita. <sup>7/</sup>Ca na forma de calcita não dissolvida.

Quadro 8. Modelos de regressão descontínuos relacionando a proporção das espécies de Ca com os valores de pH nas amostras do LAw.

| Espécie                  | pH        | Equação   | R <sup>2</sup> ej |
|--------------------------|-----------|---|-------------------|
|                          | V         |   |                   |
| Ca-Org <sup>1/</sup>     | 5,1 - 7,1 | $\hat{y} = 9\,503,9 - 4\,798,0 x + 803,64 x^2 - 44,561 x^3$ | 0,980             |
|                          | 7,1 - 8,2 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$                                     |                   |
| Ca-MON <sup>2/</sup>     | 5,1 - 5,5 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$                                     | 0,883             |
|                          | 5,5 - 7,1 | $\hat{y} = -3\,429,2 + 1\,114,4 x - 89,088 x^2$             |                   |
|                          | 7,1 - 8,2 | $\hat{y} = -6\,401,5 + 1\,661,8 x - 107,07 x^2$             |                   |
| Ca-Cau <sup>3/</sup>     | 5,1 - 5,9 | $\hat{y} = -1\,847,4 + 718,75 x - 68,750 x^2$               | 0,917             |
|                          | 5,9 - 8,2 | $\hat{y} = 8\,514,9 - 3\,752,3 x + 546,31 x^2 - 26,263 x^3$ |                   |
| Ca-AlO <sup>4/</sup>     | 5,1 - 5,9 | $\hat{y} = 5\,318,0 + 1\,991,9 x - 184,37 x^2$              | 0,958             |
|                          | 5,9 - 8,2 | $\hat{y} = 1\,949,1 - 973,24 x + 159,05 x^2 - 8,4124 x^3$   |                   |
| Ca-FeO <sup>5/</sup>     | 5,1 - 5,5 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$                                     | 0,903             |
|                          | 5,5 - 8,2 | $\hat{y} = -516,494 + 155,907 x - 11,0852 x^2 - 0,0300 x^3$ |                   |
| Ca-Apat <sup>6/</sup>    | 5,1-8,2   | $\hat{y} = \bar{y} = 0$                                     |                   |
| Ca-Calcita <sup>7/</sup> | 5,1 - 7,3 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$                                     | 1,000             |
|                          | 7,3 - 8,2 | $\hat{y} = -397,44 + 54,444 x$                              |                   |

<sup>1/</sup>Ca na forma orgânica (Σ de Ca-celulose e Ca-oxalato). <sup>2/</sup>Ca adsorvido à matéria orgânica natural (Σ de Ca-ácido húmico e Ca-turfa). <sup>3/</sup>Ca adsorvido à caulinita. <sup>4/</sup>Ca adsorvido em óxido de Al (Σ de Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita). <sup>5/</sup>Ca adsorvido em óxido de Fe (Ca-goethita). <sup>6/</sup>Ca na forma de Apatita. <sup>7/</sup>Ca na forma de calcita não dissolvida.

Quadro 9. Modelos de regressão descontínuos relacionando a proporção das espécies de Ca com os valores de pH nas amostras do LVd.

| Espécie                  | pH        | Equação  | R <sup>2</sup> cj |
|--------------------------|-----------|--|-------------------|
|                          | V         |  |                   |
| Ca-Org <sup>1/</sup>     | 4,4 - 6,1 | $\hat{y} = 31\,965,0 - 18\,479,0 x + 3\,536,2 x^2 - 223,92 x^3$  | 0,999             |
|                          | 6,1 - 7,2 | $\hat{y} = -2\,342,4 + 709,33 x - 53,333 x^2$                    |                   |
|                          | 7,2 - 8,2 | $\hat{y} = -7\,872,0 + 2\,053,3 x - 133,333 x^2$                 |                   |
| Ca-MON <sup>2/</sup>     | 4,4-5,9   | $\hat{y} = -708,0 + 297,0 x - 30,0 x^2$                          | 0,959             |
|                          | 5,9-8,1   | $\hat{y} = 14\,336,0 - 6\,561,2 x + 992,12 x^2 - 49,456 x^3$     |                   |
|                          | 8,1-8,2   | $\hat{y} = -4\,293,0 + 530,0 x$                                  |                   |
| Ca-Cau <sup>3/</sup>     | 4,4 - 5,4 | $\hat{y} = 81,0 - 15,0 x$  | 0,998             |
|                          | 5,4 - 6,7 | $\hat{y} = 14\,743,0 - 7\,644,3 x + 1\,315,0 x^2 - 75,0 x^3$     |                   |
|                          | 7,2 - 8,2 | $\hat{y} = -6\,560,0 + 1\,711,1 x - 111,11 x^2$                  |                   |
| Ca-AlO <sup>4/</sup>     | 4,4 - 5,4 | $\hat{y} = 27,4 - 1,0 x$   | 0,966             |
|                          | 5,4 - 8,1 | $\hat{y} = -3\,494,3 + 1\,568,8 x - 229,91 x^2 + 11,107 x^3$     |                   |
|                          | 8,1 - 8,2 | $\hat{y} = 2\,542,0 - 310,0 x$                                   |                   |
| Ca-FeO <sup>5/</sup>     | 4,4 - 5,9 | $\hat{y} = -1\,090,3 + 432,6 x - 42,0 x^2$                       | 0,999             |
|                          | 5,9 - 7,2 | $\hat{y} = -30\,158,0 + 13\,516,0 x - 2\,010,0 x^2 + 99,242 x^3$ |                   |
|                          | 7,2 - 8,2 | $\hat{y} = -19\,024,0 + 4\,962,2 x - 322,22 x^2$                 |                   |
| Ca-Apat <sup>6/</sup>    | 4,4 - 8,2 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$  |                   |
| Ca-Calcita <sup>7/</sup> | 4,4 - 7,2 | $\hat{y} = \bar{y} = 0$  | 0,999             |
|                          | 7,2 - 8,2 | $\hat{y} = 15\,602,0 - 4\,111,0 x + 270,0 x^2$                   |                   |

<sup>1/</sup>Ca na forma orgânica ( $\Sigma$  de Ca-celulose e Ca-oxalato). <sup>2/</sup>Ca adsorvido à matéria orgânica natural ( $\Sigma$  de Ca-ácido húmico e Ca-turfa). <sup>3/</sup>Ca adsorvido à caulinita. <sup>4/</sup>Ca adsorvido em óxido de Al ( $\Sigma$  de Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita). <sup>5/</sup>Ca adsorvido em óxido de Fe (Ca-goethita). <sup>6/</sup>Ca na forma de Apatita. <sup>7/</sup>Ca na forma de calcita não dissolvida.

Quadro 10. Proporção das espécies de Ca nas amostras dos solos LVd<sub>2</sub>, LAw e LVd que prevaleceriam em valores de pH 5,8 ou 6,0 após a calagem.

| Solo                          | pH  | Ca-Org <sup>1/</sup> | Ca-MON <sup>2/</sup> | Ca-Cau <sup>3/</sup> | Ca-AlO <sup>4/</sup> | Ca-FeO <sup>5/</sup> | Ca-Apat <sup>6/</sup> | Ca-Calcita <sup>7/</sup> |
|-------------------------------|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|
|                               |     | %                    |                      |                      |                      |                      |                       |                          |
| LVd <sub>2</sub> <sup>p</sup> | 6,1 | 30,3                 | 28,1                 | 0,0                  | 41,6                 | 0,0                  | 0,0                   | 0,0                      |
| LAw                           | 5,8 | 15,2                 | 36,3                 | 7,8                  | 31,9                 | 8,8                  | 0,0                   | 0,0                      |
|                               | 6,0 | 48,3                 | 21,0                 | 0,0                  | 17,8                 | 12,9                 | 0,0                   | 0,0                      |
| LVd                           | 5,8 | 48,6                 | 4,8                  | 8,2                  | 33,2                 | 5,2                  | 0,0                   | 0,0                      |
|                               | 6,0 | 26,8                 | 2,5                  | 16,8                 | 39,9                 | 14,0                 | 0,0                   | 0,0                      |

<sup>1/</sup>Ca na forma orgânica ( $\Sigma$  das formas Ca-celulose e Ca-oxalato). <sup>2/</sup>Ca adsorvido à matéria orgânica natural ( $\Sigma$  das formas Ca-ácido húmico e Ca-turfa). <sup>3/</sup>Ca adsorvido à caulinita. <sup>4/</sup>Ca adsorvido em óxido de Al ( $\Sigma$  das formas Ca-hidróxido de Al não-cristalino e Ca-baierita). <sup>5/</sup>Ca adsorvido em óxido de Fe (Ca-goethita). <sup>6/</sup>Ca na forma de Apatita. <sup>7/</sup>Ca na forma de calcita não dissolvida. <sup>p</sup>não estimado para pH 5,8 ou 6,0.

No LAw, que apresentou teor intermediário de matéria orgânica entre os solos, as espécies Ca-MON e Ca-Al óxido seriam dominantes em pH 5,8, ambas em proporções maiores que 31 %. Nesse valor de pH, também haveria 15 % de Ca-Orgânico e pequenas

proporções, entre 8 e 9 %, das espécies Ca-caulinita e Ca-Fe óxido. Em pH 6,0, Ca-Orgânico seria a espécie dominante (48 %) no LAw, que também apresentaria as espécies Ca-MON, Ca-Al óxido e Ca-Fe óxido em proporções variando de 13 a 21 % (Quadro 10).

No LVd, cujo teor de matéria orgânica foi o maior entre os solos, as espécies de Ca dominantes em pH 5,8 seriam Ca-Orgânico (49 %) e Ca-Al óxido (33 %) e em proporções menores (< 8%) seriam encontradas as espécies Ca-caulinita, Ca-Fe óxido e Ca-MON. No LVd, as espécies Ca-Al óxido (40 %) e Ca-Orgânico (27 %) também seriam dominantes em pH 6,0. Nesse valor de pH, as espécies Ca-caulinita e Ca-Fe óxido seriam encontradas em proporções variando de 14 a 17 % e Ca-MON seria a espécie de Ca em menor proporção (2,5 %) (Quadro 10).

De maneira geral, as espécies de Ca em formas orgânicas ou Ca adsorvido na matéria orgânica do solo e nos óxidos de Al seriam dominantes nos três solos e nos dois valores de pH (5,8 ou 6,0). Esse resultado evidencia a grande contribuição da matéria orgânica para a CTC em solos de carga dependente de pH, e sugere, pela predominância da espécie Ca-Al óxido, que as novas espécies de hidróxido de Al precipitadas após a calagem têm grande participação na fase trocadora do solo e, conseqüentemente, na retenção de  $\text{Ca}^{2+}$ . Os resultados também revelam que a calcita não dissolvida proveniente de doses excessivas de calcário não seria encontrada nos valores de pH 5,8 ou 6,0 (Quadro 10).

## 5. CONCLUSÕES

As formas orgânicas de Ca, Ca adsorvido aos óxidos de alumínio e Ca adsorvido à matéria orgânica natural são as espécies de Ca dominantes ao longo de toda a faixa de pH dos solos (4,4 a 8,2).

A maior parte do Ca adicionado pela calagem é adsorvida principalmente aos óxidos de alumínio e à matéria orgânica natural do solo.

Nenhuma mudança clara na especiação de Ca com o aumento do pH foi revelada pelas análises de ajuste de combinação linear, mas calcita não dissolvida proveniente de doses excessivas de calcário foi a espécie dominante em  $\text{pH} > 8$ .

O aquecimento a 120 °C alterou a configuração de ligação do Ca na montmorilonita, mas não provocou mudança espectral aparente nas outras espécies de Ca.

Em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil (5,8 ou 6,0), as formas orgânicas de Ca e Ca adsorvido à matéria orgânica natural, seguido de Ca adsorvido aos óxidos de alumínio são as espécies de Ca dominantes.

## 6. REFERÊNCIAS

- 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. (eds.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.
- ATOUEI, M. T.; RAHNEMAIE, R.; KALANPA, E. G.; DAVOODI, M. H. Competitive adsorption of magnesium and calcium with phosphate at the goethite water interface: Kinetics, equilibrium and CD-MUSIC modeling. **Chemical Geology**, v. 437, p. 19-29, 2016.
- BEAUCHEMIN, S.; HESTERBERG, D.; CHOU, J.; BEAUCHEMIN, M.; SIMARD, R.R.; SAYERS, D. E. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 5, p.1809-1819, 2003.
- BERTSCH, P. M. Conditions of Al<sub>13</sub> polymer formation in partially neutralized aluminium solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, p. 825-828, 1987.
- BLOOM, P. R.; McBRIDE, M. B.; WEAVER, R. M. Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 488-493, 1979.
- DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. Análise Química do solo. 2 ed. **Boletim de Extensão**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.
- EARNEST, C. M. Compositional analysis by thermogravimetry, **American Society of Testing Materials**, ASTM International, 1988.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Brasília, 2013. 353p.
- FENTER, P. A.; RIVERS, M. L.; STURCHIO, N. C.; SUTTON, S. R. (eds.). Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 49, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 2002.
- FRANCESCHI, V. R.; HORNER, H. T. Jr. Calcium oxalate crystals in plants. **The Botanical Review**, v. 46, n. 4, p. 361-427, 1980.
- GEE, G. W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (eds.). **Methods of soil analysis: Part 4**. v. 4, n. 598, p. 255-293, 2002.
- GOLDBERG, S. W.; DAVIS, J. A.; HEM, J. D. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. In: SPOSITO, G. (ed.). **The environmental chemistry of aluminum**, 1996. p. 271-331.

HESTERBER, D.; ZHOU, W.; HUTCHISON, K. J.; BEAUCHEMIN, S.; SAYERS, D. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, n. 3, p. 636-638, 1999.

HSU, P. H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (eds.). **Minerals in Soil Environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 331-378.

JACOMINE, P. T. K. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1, 1996, Cruz das Almas. **Anais...** Aracajú: EMBRAPA - CPATC/ EMBRAPA - CNPMF/EAUFBA/IGUFBA. 1996. p.13-26.

JARDINE, P. M.; ZELAZNY, L. W. Surface reactions of aqueous aluminum species. In: SPOSITO, G. (ed.). **The environmental chemistry of aluminum**, 1996. p. 221-270.

KELLY, S. D.; HESTERBERG, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: ULERY, A.L.; DREES, R.L. (eds.). **Methods of soil analysis. Part 5**. Madison: Soil Science Society of America, 2008. p. 387-464, 2008.

KIEHL, E. J. **Manual de edafologia: relações solo-planta**. São Paulo: Agronômica Ceres. 1 ed, 1979. 262p.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. Wiley-Interscience, New York. 1979.

LIU, J.; YANG, J.; LIANG, X.; ZHAO, Y.; CADE-MENUM, B. J.; HU, Y. Molecular speciation of phosphorus present in readily dispersible colloids from agricultural soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, n. 1, p. 47-53, 2014.

MANCEAU, A.; MARCUS, M. A.; GRANGEON, S. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 97, n. 5-6, p. 816-827, 2012.

MARGARITONDO, G. **Introduction to synchrotron radiation**, New Your: Oxford University Press, 1988.

MARION, G. M.; HENDRICKS, D. M.; DUTT, G. R.; FULLER, W. H. Aluminum and silica solution in soils. **Soil Science**, v. 127, p. 76-85, 1976.

NASCIMENTO, G. M. do; TEMPERINI, M. L. A. Elucidando os estados de oxidação do nitrogênio através da espectroscopia de absorção de raios-X na borda K do nitrogênio. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 823-828, 2006.

NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.

PRODROMOU, K. P.; PAVLATOU-VE, A. S. Formation of aluminum hydroxides as influenced by aluminum salts and bases. **Clays and clay minerals**, v. 43, n. 1, p. 111-115, 1995.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for Xray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.

RIETRA, R.; HIEMSTRA, T.; Van RIEMSDIJK, W. H. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 16, p.3369-3374, 2001.

RITZ, M.; VACULÍKOVÁ, L.; KUPKOVÁ, J.; PLEVOVÁ, E.; BARTONOVÁ, L. Different level of fluorescence in Raman spectra of montmorillonites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 84, p. 7-15, 2016.

RODRIGUES, T. E. Solos da Amazônia. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (eds.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. p. 16-60.

RUIZ, H. A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (Silte + Argila). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 2 p. 297-300, 2005.

SANTOS, R. D.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. 102p.

SCHROTH, B. K.; SPOSITO, G. Surface charge properties of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n.1, p. 85-91, 1997.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (eds.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America Books, 1989. p. 379-438.

SOUSA, D. M. G. de; MIRANDA, L. N. de; OLIVEIRA, S. A. de. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**, 2 ed. Academic Press, 2003.

SPOSITO, G.; PROST, R. Structure of water adsorbed on smectites. **Chemical reviews**, v. 82, n. 6, p. 553-573, 1982.

STEVENSON, J. F. **Humus chemistry, genesis, composition and reaction**. New York: Johan Wiley & Sons, 1982. 443p.

SUMNER, M. E.; NOBLE, A. D. Soil acidification: The world story. In: RENGEL, Z. (ed.). **Handbook of Soil Acidity**, Marcel Dekker, New York, 2003. p. 1-28.

SUTHEIMER, S. H.; CABANISS, S. E. Aluminum binding to humic substances determined by high performance cation exchange chromatography. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 61, n. 1, p. 1-9, 1997.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. 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. (eds.). **Methods of soil analysis: Part 3**. Madison: Soil Science Society of America, Book Series 5, 1996. p. 1011- 1020.

THEISEN, A. A.; HARWARD, M. E. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction. **Soil Science Society of America Journal**, v. 26, n. 1, p. 90-91, 1962.

UEHARA, G.; GILLMAN, G.P. **The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays**. Boulder: Westview Press, 1981. 170p.

VANCE, G. F.; STEVENSON, F. J.; SIKORA, F. J. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. In: SPOSITO, G. (ed.). **The environmental chemistry of aluminum**, 1996. p. 169-220.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.

## CONCLUSÕES GERAIS

No capítulo I deste trabalho, foi apresentada a evolução das recomendações da necessidade de calagem (NC) no Brasil. As primeiras recomendações com base em análise de solo surgiram na década de 1950. No entanto, essas recomendações não eram exatas e nem havia um método de ampla utilização no país. Ao longo dos anos, diversos métodos de recomendação foram propostos e, atualmente, os métodos mais utilizados são baseados nos seguintes critérios: pH em solução tampão SMP; elevação da saturação por bases; e neutralização da acidez trocável e elevação dos teores de Ca e Mg trocáveis.

No capítulo II, foi apresentado um estudo de incubação com 24 solos do Estado de Minas Gerais, cujas doses de calcário foram estimadas por sete métodos tradicionais de recomendação no Brasil. Por meio das curvas de neutralização, obtidas pela relação entre o pH resultante e a dose de calcário aplicada, determinou-se a NC para atingir pH 5,8 ou 6,0 (método padrão de incubação). Essa NC foi utilizada para avaliar os métodos tradicionais e desenvolver novos métodos de recomendação. Os resultados deste estudo revelaram que o método baseado na neutralização da acidez trocável e os demais métodos tradicionais de recomendação subestimam e superestimam, respectivamente, a NC para atingir pH 5,8 ou 6,0 estimada pelo método padrão de incubação. Quatro novos métodos de recomendação foram desenvolvidos neste estudo, os quais visam recomendar NC para atingir pH 5,8 ou 6,0 com base no pH atual do solo associado ao teor de matéria orgânica ou ao teor de acidez potencial. A NC estimada pelos novos métodos de recomendação coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 5,8 ou 6,0, assim como a NC estimada pelo método SMP coincidiu com a NC determinada por incubação para atingir pH 6,0. Os novos métodos são melhores que os métodos tradicionais de recomendação, exceto o método SMP, pois estimam com exatidão a quantidade de calcário necessária para atingir o valor de pH desejado. A NC estimada pelos novos métodos de recomendação pode ser selecionada por meio de um algoritmo, que busca a mínima NC para atender as exigências nutricionais da planta (Ca + Mg) sem exceder o teor de acidez potencial, o que poderia aumentar excessivamente o pH do solo.

No capítulo III, foi apresentado um estudo de especiação de Ca em três dos 24 solos utilizados no estudo anterior. Esses solos receberam doses crescentes de  $\text{CaCO}_3$  para elevar o pH natural a  $\text{pH} > 8$  por meio de doses excessivas de corretivo. Os resultados deste estudo revelaram que as formas orgânicas de Ca, Ca adsorvido aos óxidos de alumínio e Ca adsorvido à matéria orgânica natural são as espécies de Ca dominantes ao longo de toda a

faixa de pH dos solos (4,4 a 8,2). A maior parte do Ca adicionado pela calagem é adsorvida principalmente aos óxidos de alumínio e à matéria orgânica natural do solo. Nenhuma mudança clara na especiação de Ca com o aumento do pH foi revelada pelas análises de ajuste de combinação linear, mas calcita não dissolvida proveniente de doses excessivas de calcário foi a espécie dominante em  $\text{pH} > 8$ . O aquecimento a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  alterou a configuração de ligação do Ca na montmorilonita, mas não provocou mudança espectral aparente nas outras espécies de Ca. Em valores de pH adequado para a maioria das culturas no Brasil (5,8 ou 6,0), as formas orgânicas de Ca e Ca adsorvido à matéria orgânica natural, seguido de Ca adsorvido aos óxidos de alumínio são as espécies de Ca dominantes.