

No. 1



Convênio MA/DPFS - USAID/BRASIL

Resource Survey Pro-Ag 512-15-120-249

TRADUÇÃO DE A. NASCIMENTO E L. VETTORI

Curso Intensivo
por P. F. PRATT
Professor da
Universidade da Califórnia

Química do Solo

Fevereiro 1966

*Ruth Beal Jones
julho 1966*

Convênio MA/DPFS - USAID/BRASIL
Resources Survey Pro-Ag. 512.15.120.249

QUÍMICA DO SOLO

Curso intensivo por P.F. Pratt
Professor da Universidade da California

Tradução de A. Nascimento

Fevereiro de 1966

- INTRODUÇÃO -

Em certo sentido, a química do solo consiste na aplicação da química pura ao sistema do solo. Grande parte da química do solo consiste, portanto, em destacar o que conhecemos de química orgânica, inorgânica, coloidal e físico-química, adaptando esses conhecimentos ao estudo do solo. Em outro sentido, por ser o solo um sistema diferente e complexo, a química do solo desenvolveu-se a ponto de constituir uma especialidade isolada, contribuindo com muitas ideias para seu próprio desenvolvimento. Os próprios químicos de solo têm trazido contribuição para o conhecimento da química coloidal e analítica e de outros ramos da química.

Durante os últimos cinquenta anos, a química do solo tem sido usada para propor soluções, direta ou indiretamente, de problemas práticos, tais como disponibilidade de nutrientes, toxicidade de ions, conversão em formas não assimiláveis de elementos adicionados aos fertilizantes, reações aos corretivos e a dispersão dos solos sódicos das regiões irrigadas. A química do solo proporciona uma base para a compreensão das variações de fertilidade, carência de calcareo pelos solos ácidos e de gesso pelos solos sódicos. Foi ela que introduziu os testes-diagnósticos para a previsão da resposta aos fertilizantes e aos corretivos.

Portanto, um dos objetivos da química do solo é trazer uma explicação básica para as práticas de campo úteis e auxiliar no diagnóstico da fertilidade. Todavia, outro alvo em química do solo é o conhecimento do solo como um sistema químico, ou conhecimento suficiente para que os problemas possam ser antecipados e as soluções encontradas antes que eles cresçam, procurando conhecer o comportamento químico do solo de tal forma que novos tratamentos e sistemas de manejo possam resultar da química do solo antes que da prática de campo.

Outro importante aspecto da química do solo é pertinente à classificação e mapeamento dos solos. Ao químico de solo compete aplicar seus conhecimentos para auxiliar na classificação, da maneira mais inteligível possível, para fins científicos, bem como para propósitos de uso da terra, dos solos de todo o mundo. O objetivo final dessa especialidade seria a previsão, partindo das propriedades químicas, físicas e biológicas, dos sistemas de uso da terra que melhor se enquadram nas unidades de mapeamento. Se este objetivo pudesse ser um dia alcançado, muitas pesquisas de campo, dispendiosas e demoradas, poderiam ser eliminadas, no aproveitamento de novas áreas ou na reorientação do uso de antigas áreas agrícolas. Muito embora, a parte mais importante da química de solo seja provavelmente de análise química, este curso não se entrosará diretamente com a química analítica. Entretanto, entra em seus propósitos prover os conhecimentos do solo necessários para o entendimento das aplicações da química analítica ao solo. É imprescindível que semelhantes processos, como a extração de cations permutáveis, determinação da capacidade de troca de cations, ou a adsorção de sulfato, sejam removidos de

uma base estritamente empírica para um campo mais científico. Temos a esperança de que este curso servirá mais como um alicerce científico para a análise do solo.

Este curso tratará principalmente da química do solo que não requer fórmulas matemáticas complexas ou equipamento complicado e dispendioso. Entretanto, certos conceitos teóricos e matemáticos serão introduzidos no estudo do equilíbrio da troca de cations e referências casuais serão feitas a equipamento que normalmente não faz parte dos laboratórios de solos.

1. AMOSTRAGEM

Introdução

Considerando que a maioria dos químicos terá que se de-
frontar, mais dia menos dia, com problemas de coletar amostras
de solo de uma área qualquer e, todas as vezes, tendo de resol-
ver dificuldades de manuseio e subamostragens, é justo que dis-
cutamos aqui este assunto. Falando de um modo geral, os erros de
amostragem no campo são maiores que os erros analíticos no labo-
ratório e por isso o problema da amostragem não pode ser menos-
prezado.

Amostragem em relação aos objetivos

O conceito geral, segundo o qual os métodos de amostra-
gem devem ser ajustados aos fins para os quais a amostra é cole-
tada, é verdadeiro, mas nos auxilia muito pouco a percebermos as
características de uma amostra satisfatória e como obtê-la. Pa-
ra que possamos compreender este conceito geral, consideremos
três diferentes objetivos da amostragem de solos e vejamos como
o processo da amostragem pode ser modificado para se ajustar ao
objetivo.

A. O Estudo em Laboratório das Relações entre as Pro- priedades do Solo

Quando o objetivo é efetuar estudos em laboratório ou em
estufas, das propriedades químicas, físicas ou biológicas, sem
qualquer aplicação direta dos resultados a recomendações de cam-
po, de uma determinada área de terreno, o processo da amostragem
torna-se relativamente fácil. O requisito principal consiste em
conseguirmos um volume suficiente do solo desejado de determina-
da área e determinado horizonte do solo. A amostra pode ser mui-
to bem misturada, de modo que as subamostras, de dimensões apro-
priadas, seja representativa da amostra total. Desse modo, a a-
mostra total se torna no item de interesse primário e as predi-
ções a serem feitas, partem das subamostras para a amostra to-
tal.

Ainda que, nesse tipo de pesquisa, não se faça uma apli-
cação à área do terreno, certas precauções são necessárias. A a-
mostra deve ser coletada de uma área de uma determinada série de
solos, e de um determinado horizonte nesta série. Isto é, o ma-
terial do solo de diferentes séries ou diferentes horizontes não
deve ser misturado. Se um nome de série ou outro nome qualquer

usado num sistema de classificação, tiver de ser usado para identificar a amostra, esta deve ser coletada em área de solo perfeitamente identificado.

Os exemplos de pesquisas para as quais este tipo de amostragem é satisfatório são numerosos. Um bom exemplo é o do estudante, graduado, que desejou estudar a química das reações do fósforo em relação ao teor de Fe_2O_3 dos solos vermelhos da região costeira da Califórnia. Cada uma das dez amostras por ele usadas consistia de aproximadamente 4 quilos de terra coletada em lugar específico, a qual estava perfeitamente caracterizada em termos de série e características do perfil. Seu principal interesse era obter um grupo de amostras representando uma variação ampla no teor de Fe_2O_3 a fim de estabelecer correlações entre esta propriedade e as reações do fósforo. Nenhuma tentativa foi feita para interpretar os dados em função das áreas do terreno de onde as amostras foram extraídas, mas apenas para estabelecer correlações entre várias características de solo.

B. Talhões de campo

Quando os dados químicos tiverem de ser relacionados a uma determinada área de terreno no campo, o procedimento da amostragem se torna mais difícil e mais complexo. Uma atenção especial deve ser adotada para que a amostra seja representativa da área de solo ou do volume do solo.

Quando as amostras de solo são analisadas, os dados definem especificamente as características de uma pequena subamostra, isto é, a que foi usada durante a análise. O valor encontrado aproxima-se da característica exata de um solo apenas na extensão em que (a) a amostra inteira seja representativa do volume de solo no campo, (b) nenhuma modificação, afetando os resultados, tenha ocorrido na amostra antes da análise, (c) as subamostras sejam representativas da amostra original e (d) a análise é precisa e representa realmente o desejado. Para que possamos discutir, com maiores detalhes, o problema da obtenção de uma amostra representativa, certas definições nos afiguram apropriadas.

Volumes de solo, e não áreas, é que são amostrados. Cada volume, do qual se retira uma amostra, pode ser considerado uma população de muitas partículas individuais que variam entre si tanto horizontal como verticalmente. Uma subamostra é definida como um cilindro (de um tubo de amostragem) ou uma fatia de determinadas dimensões. Uma amostra consiste de todas as subamostras coletadas de uma população de solo isolada. Se todas as subamostras forem coletadas e analisadas, a população poderá ser definida em termos de um conjunto de números estáveis, chamados parâmetros. Visto que não podemos coletar todas as subamostras,

coletamos apenas umas poucas e analisámo-las com a finalidade de obtermos estatísticas, que são estimativas dos parâmetros.

A precisão com que a amostra representa a população depende (a) da variabilidade do solo, (b) do número de subamostras coletadas e (c) da maneira pela qual as mesmas são retiradas.

A eliminação da variabilidade do solo é algumas vezes uma tarefa difícil sem certo conhecimento prévio da propriedade do solo a ser estudada. Entretanto, com ou sem um conhecimento prévio, o princípio geral da subdivisão de populações heterogêneas num todo homogêneo pode ser usado para se aumentar a precisão das áreas de amostragem, e sua subdivisão vertical em todos os horizontes possíveis, é usada nos casos de necessidade de extremo cuidado.

O número de subamostras necessário para se obter uma avaliação desejável da média para determinada análise de uma parcela experimental já foi objeto de estudo. Se duas ou mais subamostras são coletadas e avaliadas separadamente, a variabilidade e a média podem ser estimadas. O tratamento estatístico desta situação pode ser simples ou complexo, dependendo da precisão desejada e dos recursos disponíveis para análise estatística. Um método simples de avaliação é o que apresentamos a seguir. São necessárias duas equações para se fazer uma estimativa a grosso modo do número de subamostras necessário para se poder determinar certas características dentro de certos e determinados limites. A primeira equação é

$$s = \frac{r_n - r_1}{C}$$

onde s é o desvio padrão da média de uma amostra, $(r_n - r_1)$ é igual a extensão de uma população normalmente distribuída e C é uma constante relativa ao número de subamostras, sendo 3, 4, 5 e 6 respectivamente, para 10, 25, 100 e 500 subamostras. A outra equação é

$$n = \frac{2t^2 s^2}{D^2}$$

onde n é igual ao número de subamostras necessário, t é a diferença entre duas médias divididas pelo erro padrão de diferença e é dependente do grau de probabilidade desejado, s é definido acima e D é a diferença desejada para ser significativa. Na prática t pode ser aproximadamente igual a 2 e D depende do conceito do amostrador quanto a precisão desejada.

Um exemplo servirá para mostrar como essas equações simples podem ser usadas. Um experimento de campo com calcareo e fertilizante potássico foi programado e amostras de várias parce-

las foram escolhidas para o estudo das relações entre a análise do solo e o crescimento da planta. Vinte e cinco subamostras individuais foram coletadas de uma parcela tratada e analisadas separadamente. A faixa de variação nos valores de K permutável foi (220-100) para determinada parcela. Portanto, s foi igual a 220-100, ou sejam 30 quilos por ha. (0-15 cm de profundidade). O valor de n passou a ser então

$$n = \frac{2 \cdot 2^2 \cdot 30^2}{20^2} = 18 \text{ subamostras}$$

onde o valor desejado para a significância era 20 quilos por hectare. Portanto, as 25 subamostras mostraram-se adequadas para a desejada análise de K.

Entretanto, no caso do Ca permutável, a variação ($r_n - r_1$) foi de 4000 quilos por ha. com 25 subamostras. O valor de s foi de 1000 e n passou a ser 200, quando um valor de D, de 200 quilos por hectare, era o necessário. Portanto, a variabilidade no caso do tratamento com calcareo, requereu oito vezes mais subamostras que o necessário para o potássio. Um tratamento estatisticamente mais elaborado da variabilidade dos blocos é justificado em muitos casos. Allmaras e Gardner (Agron. Journ. 48:15 1956) conseguiram poupar tempo e despesas consideráveis em amostragem de solo para determinações de umidade mediante um estudo da amostragem durante o primeiro ano, num programa de estudos para três anos. Os dados na tabela 1.1 ilustram o que pode ser feito com respeito a esses problemas.

A seleção adequada da amostra também justifica certas considerações. Uma estimativa da média, livre de influência subjetiva, requer que cada subamostra tenha oportunidade de ser igualmente selecionada e que cada amostra de n subamostras tenha essa mesma oportunidade de seleção. A amostragem segundo um padrão reticulado sobre uma área satisfaz os requisitos de igual oportunidade para cada subamostra. Porém não satisfaz completamente o segundo requisito. Entretanto, ela fornece um modelo, sistemático, que pode ser adotado em todas as parcelas e todas as áreas, e elimina as influências subjetivas por parte do encarregado da coleta das amostras.

Se uma estimativa imparcial da média é o único objetivo uma amostra composta é o bastante. Nenhuma outra informação é obtida e uma estimativa dos limites fiduciais não pode ser calculada. A reunião de subamostras para formar uma amostra composta só é válida se o seu volume representa uma população homogênea e iguais porções de cada subamostra integra a aliquota a ser analisada.

C. Estudos de Perfís

Os princípios gerais envolvidos nos trabalhos de amostragem -

tragem de parcelas experimentais podem ser aplicados na amostragem dos perfis. Entretanto, o trabalho e as despesas na obtenção das subamostras são muito maiores. A seleção de um perfil para amostragem requer prolongados estudos no sentido da escolha de um perfil que represente o modal ou a média em termos de características observáveis no campo. Mas, considerando que as propriedades químicas ou físicas não correspondem necessariamente as características observáveis no campo, muitos perfis terão de ser amostrados antes que se possa avaliar a variabilidade nas series de solo ou nas categorias de classificação.

Tabela 1.1

Dados extraídos do trabalho de Allmaras e Gardner (Agron. Journ. 48:15. 1956) relativo à amostragem de solo para determinações de umidade em parcelas experimentais.

Repetições para tratamento	Locais amostrados por parcela	Subamostras por locais	Subamostras por tratamento	Variância das médias dos tratamentos	Eficiência relativa
r	v	K	n = r v K	S ² X 10 ³	%
4	4	3	48	1.91	100
4	4	1	16	2.09	91
4	6	1	24	1.74	110
4	6	2	48	1.65	116
4	6	3	72	1.62	118
4	8	1	32	1.56	122
4	8	2	64	1.50	128
4	8	3	96	1.47	130

Preparo da amostra

Para a maioria das finalidades, a amostra coletada no campo deve ser secada rapidamente a temperatura ambiente de 20° a 30° C. Em muitos casos a amostra pode ser misturada e reduzida em volume no próprio campo. As amostras para certas finalidades devem ser analisadas antes da secagem, tendo em vista as modificações que podem ocorrer no processo da secagem. A amostra pode ser destorroada em agregados finos quando úmida, durante o processo da secagem ou após a secagem. Alguns solos são de moagem difícil quando secos e difíceis de trabalhar quando úmidos e por isso a moagem e tamizagem dos mesmos é feita com mais vantagem

durante certo estágio da secagem.

Antes da subdivisão da amostra, os agregados devem ser reduzidos a dimensões tais que qualquer partícula represente menos de 0.1% da alíquota. Este tamanho da partícula evita qualquer influência subjetiva na composição ou propriedades da alíquota tomada para análise. A aplicação desse princípio significa que quanto menor a alíquota a ser tomada, mais finamente dividido deve ser o solo. Se tivermos de tomar uma amostra de 1.0 grama, esta amostra deverá passar por uma peneira de 80 mesh. Visto que a moagem de um grande volume de solo é tarefa difícil a amostra total deve ser subdividida várias vezes até que se tenha uma subamostra de aproximadamente 50 gramas para ser moída até esta finura.

Por exemplo, se uma amostra do campo acusa um peso de 1 quilograma e daí necessitarmos de uma amostra de 60 gramas, a amostra total poderá ser moída até passar numa peneira de 2 mm de diâmetro. As partículas que atravessam um orifício de 2 mm representam 0.1% de 60 gramas se a densidade das partículas for de 1.5 gramas por cm^3 .

Armazenamento

As amostras devem ser armazenadas em latas ou vidros ou ainda em vasilhas de plástico que deverão ser bem tampadas para protegê-las contra os vapores do laboratório e de outros possíveis agentes de contaminação. As amostras úmidas poderão ser guardadas congeladas, para serem descongeladas antes da análise.

Um problema comum com as amostras guardadas em recipientes abertos nos laboratórios é que elas absorvem o NH_4Cl existente na fumaça, resultante do uso de NH_4OH e HCl , e quando nesse solo se determina NH_4 ou Cl , os resultados são elevados.

Referência

- Allmaras e Gardner Agron. Journ. 48:15. 1956
Cline Soil Sci. 59:3. 1945
Cline Soil Sci. 58:275. 1944
Jacob e Klute Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20:170. 1956

Problemas

1) Calcular o número de subamostras a serem coletadas de uma parcela experimental onde a diferença de 4 ppm de P é a ne

cessária para ser significativa. A faixa de valores para 10 sub amostras foi (16-7).

2) Porque é comum, entre as pessoas que fazem levantamento e classificação de solo, analisar apenas um perfil de determinada serie de solo ou de determinada categoria de classificação?

3) Qual seria o valor, numa análise estatística de amostragem de solo, para um estudo de laboratorio da relação entre a capacidade de permuta de cations e o teor de C orgânico dos solos? E para um ensaio de campo da disponibilidade de enxofre para o cafeeiro?

2. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E MINERALÓGICA

Composição Elementar

A. Constituintes principais . Cerca de 90% do peso seco da parte inorgânica da maioria dos solos é composta dos elementos: O, Si, Fe e Al. Há algumas exceções que incluem alguns solos tropicais com elevados teores de Ti e alguns solos calcareos com grandes quantidades de Ca e Mg em forma de carbonatos. O silício, expresso como SiO_2 , contribui com 59% do peso da crosta terrestre e a maioria dos solos contem de 50 a 75% de SiO_2 . Quantidades mais baixas de Si são encontradas em solos com elevados teores de óxido de Fe e Al e em solos com elevados teores de carbonatos.

O alumínio, como Al_2O_3 , acha-se usualmente entre os limites de 7 a 14%, com amplas variações fora daqueles limites. O ferro, como Fe_2O_3 , acha-se usualmente compreendido dentro dos limites de 2 a 6%, mas o Fe é muito mais elevado em numerosos solos das regiões úmidas tropicais. O titânio, em forma de TiO_2 , acha-se usualmente entre 0.5 a 1.0%, mas segundo relatório a respeito, chega a elevar-se até 20% em alguns latossolos ferruginosos do Hawaii.

O teor de Ca dos solos é usualmente inferior a 1% nas regiões tropicais úmidas, 1 a 2% nas regiões temperadas úmidas e 4 a 5% ou mais nos solos calcareos. O magnésio acha-se usualmente dentro da faixa de 0.2 a 5%, e com valores mais altos nos solos contendo grandes quantidades de dolomita. O potássio ocorre usualmente entre 0.05 a 3% e o Na em menos de 1% nas regiões úmidas, e com um teor de 1 a 2.5% nos solos menos intemperizados e um teor mais elevado nos solos extremamente salinos.

O fósforo, como P, ocorre usualmente na faixa de 50 a 2000 ppm e a ocorrência de N oscila entre menos de 0.1% a 2%, com valores mais elevados nos solos orgânicos. O enxofre, como S, acha-se usualmente entre 0.01 e 0.15%, porém sua ocorrência é mais elevada nos solos que adsorvem SO_4 ou nos solos que contem gesso.

B. Elementos menores . O termo elemento menor, conforme empregado no presente trabalho, refere-se a elementos que ocorrem no solo na faixa de ppm e não em décimos de percentagem ou frações maiores. Alguns solos contem teores mais elevados de certos elementos menores que alguns dos elementos citados como maiores mas isso não ocorre frequentemente e não faz menos útil a classificação dividindo em elementos menores e maiores.

A tabela 2.1 traz uma lista de alguns elementos menores e seus teores na crosta terrestre e nos solos. Os valores me-

dios sugeridos são fornecidos apenas como uma orientação para quando sua ocorrência no solo não é conhecida.

C. Matéria orgânica. A matéria orgânica dos solos consiste de material das plantas em vários estágios de decomposição, produtos das células microbianas e as próprias células. As ligninas e as proteínas acumulam-se na matéria orgânica a proporção que esta se decompõe a partir dos resíduos das plantas frescas. A relação normal de C para N e para P é aproximadamente de 110-9-1 nos solos minerais. O especialista em química inorgânica está constantemente interessado na matéria orgânica porque, (a) ela tem capacidade de troca de cations, (b) ela reage com os coloides inorgânicos, (c) ela complexa certos cations inorgânicos e (d) ela se decompõe para produzir constituintes inorgânicos.

Tabela 2.1

Teores de alguns elementos menores na crosta terrestre e nos solos, e teores médios sugeridos para os solos.

Elemento	Litosfera	Solos	Média sugerida para os solos
	ppm	ppm	ppm
As	5	1 - 50	5
B	10	2 - 100	8
2° Ba	430	100 - 3000	300
Co	40	1 - 40	10
Cr	200	5 - 1000	20
Cu	70	2 - 100	20
Li	65	5 - 200	10
1° Mn	1000	200 - 3000	600
Mo	2	0.5 - 5	2
5° Ni	100	5 - 500	30
Se	-	0.1 - 10	1
3° V	1 50	20 - 500	100
4° Zn	80	10 - 300	80

baixa SiO_2 → teor elevado em O^{2-} de Fe e Al ou CO_3^{2-}

Composição Mineralógica

Muito embora a mineralogia não seja discutida em detalhes no presente trabalho, dela faremos uma exposição suficiente para que certos conceitos relativos a capacidade de permuta de cations e a fixação e liberação de K possam ser facilmente compreendidos.

A. Frações de Areia e Silte . Dentro das partículas de solo classificadas como areia e como silte ha um grande numero de minerais. O quartzo é, indubitavelmente, o mineral mais comum nessas duas frações granulométricas na maioria dos solos. O quartzo é também o mais resistente ao intemperismo sob a maioria das situações. Além do quartzo, os feldspatos, as micas, os piroxenos e vários outros tipos de minerais, incluindo os óxidos de ferro e alumínio, ocorrem comumente nas frações de areia e silte.

Os feldspatos consistem, principalmente, de microclina e ortoclasio, de fórmula química $KAlSi_3O_8$. Ambos são relativamente resistentes a decomposição, mas a microclina é mais resistente que o ortoclasio. O plagioclasio consiste de cristais mistos de albita, $NaAlSi_3O_8$ e anortita, $CaAlSi_3O_8$, como membros finais de uma serie.

As micas são importantes nas reações de fixação e liberação do potassio e do amônio e a vermiculita, com dimensões de silte, pode influir em parte na capacidade de troca de cations de alguns solos. A muscovita, a biotita e a glauconita, que são todos silicatos complexos de K e Al com várias quantidades de Mg, Fe e Mn , constituem importantes reservas desses elementos no solo.

B. A fração argila . Esta fração é usualmente definida como consistindo das partículas inferiores a 0.002^{mm} em diâmetro efetivo. Alguns dos referidos minerais encontrados na fração silte estão presentes na fração argila e o quartzo é encontrado tanto na argila grosseira como na argila fina, mas a maioria dos minerais típicos dos siltes não são encontrados na fração de argila inferior a 0.0002 mm em diâmetro efetivo.

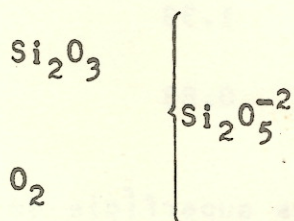
Os minerais argilosos são compostos principalmente de produtos decorrentes da intemperização de rochas e consistem tanto de minerais bem cristalizados como de outros que são aparentemente não-cristalinos. Os minerais cristalinos são usualmente divididos em dois grupos, as argilas 2:1 ou argilas montmoriloníticas e do tipo miça e as argilas 1:1, ou argilas caoliniticas. Alguns solos contem argilas que parecem ser minerais não cristalinos. O termo "allophana" é aplicado a esses minerais , mas ha provavelmente certo numero de minerais, ou pelo menos entidades químicas, aos quais o termo "allophana" pode não ser apropriado.

Estrutura dos Minerais Silicatados

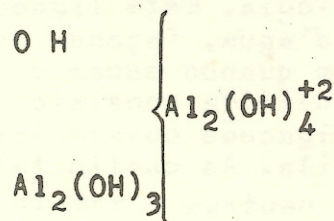
Os minerais silicatados são de tal importância nos solos que certos aspectos de sua estrutura merecem discussão. A maioria dos ions que reagem para formar silicatos, são de 6 elementos. O arranjo com os ions O, o raio efetivo e o número de coordenação dos ions de Si, Al, Mg, K e Fe são apresentados na tabela 2,2. Os arranjos com os ions O representam as configurações geométricas que se tornam possíveis com os ions O, de maiores dimensões, envolvendo de maneira compacta os cations menores. O raio efetivo e o raio calculado para os minerais solidos cristalinos, o número de coordenação e o número de ions O que podem circundar o ion metálico. O Si^{+4} , por exemplo, é de tais dimensões que 4 O^{-2} podem envolvê-lo, produzindo um número de coordenação 4. Quando se considera a disposição dos 4 oxigenios, obtém-se uma figura de quatro lados, cada O formando o angulo de um tetraedro. Se cada O^{-2} é dividido ou ligado a Si numa estrutura contínua de tetraedros de SiO_2 compacta, o mineral formado é o quartzo, que não possui planos de clivagem.

Se tivermos uma camada de tetraedros formada de O^{-2} e Si^{+4} , de tal modo que venham a formar unidades de $Si_2O_5^{-2}$ com parte de O^{-2} ligada a outro cation, os átomos de O naquela camada, distribuem-se em unidades de tres em um plano, com um quarto O apoiando-se no topo dos tres. Do mesmo modo considerando que cada O na unidade de tres acha-se ligado ao Si no interior da unidade de Tres e ainda a outro Si, as unidades de tres se agrupam para formar espaços vazios circundados por 6 átomos de O. Esses espaços vazios transformam-se em importantes características para o aprisionamento de cations com um tamanho apropriado para encaixar-se no referido espaço vazio.

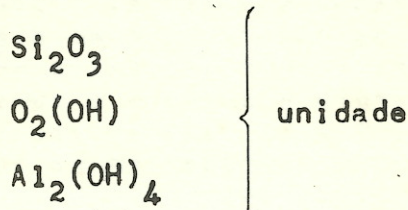
Os átomos de O que se acham na terceira dimensão ou que se acham apoiados nas unidades de tres, ligam-se a ions tais como Al^{+3} , Mg^{+2} e Fe^{+2} . As camadas de sílica, descritas linhas atrás, ou unidades de $Si_2O_5^{-2}$ transformam-se na camada tetraedrica das argilas e são tidas como possuindo duas camadas.



A outra principal unidade estrutural consiste de duas camadas



O -2 da camada de silicato neutraliza o $+2$ da camada octaédrica do alumínio. O O_2 da camada de silicato e o OH da camada de alumínio ajustam-se no mesmo plano, de tal modo que o quadro se apresenta da seguinte forma



para constituir uma unidade de caolinita. Podemos ainda apresentá-la de outra forma:

Átomo	Carga	
6 O	-12	
4 Si	+16	- 28 -
4 O 2(OH)	-10	+ 28
4 Al	+12	
6 (OH)	- 6	
	<hr/>	
	$\Sigma = 0$	0

Tabela 2.2

Arranjos com os ions O, raio e número de coordenação dos elementos importantes na estrutura dos silicatos.

Ion	Arranjo com ions O^{-2}	Raio \AA	Número de coordenação
O^{-2}	-	1.40	-
Si^{+4}	tetraedro	0.39	4
Al^{+3}	octaedro	0.57	4 ou 6
Mg^{+2}	octaedro	0.78	6
K^{+1}	cubo ou cubo octaedro	1.33	8, 12 ou 14
Fe^{+2}	octaedro	0.83	6

O octaedro de alumínio forma uma superfície de ions OH, os quais estabelecem ligações de hidrogênio com as superfícies adjacentes do oxigênio das camadas de tetraedros das unidades localizadas acima ou abaixo, na partícula. Esta ligação de hidrogênio impede a entrada de moléculas d'água, fazendo com que as argilas caoliníticas não se contraíam quando secas ou se expandam quando umidas. A partícula de caolinita consiste de um grande número de plaquetas unidas por ligações covalentes e de hidrogênio numa partícula sólida de argila. As caolinitas são geralmente tidas como sendo completamente neutras, exceto para os ions rea-

tivos de Al, Si, O, ou OH nas arestas das partículas cristalinas. Notícias recentes nos dão conta de caolinitas com uma carga interna de 1 ou 2 meq. por 100g. As argilas caoliníticas são chamadas argilas 1:1 porque a relação atômica ou molecular de Si para Al é 1.

A estrutura da montmorillonita pode ser visualizada de uma maneira semelhante, exceto que ela apresenta uma relação de Si para Al de 2. A unidade montmorillonítica pode ser redigida assim:

Átomo	Carga
9 O ⁻²	-18
6 Si ⁺⁴	+24
6 O ⁻² ₃ (OH) ⁻¹	-15
6 Al ⁺³	+18
6 O ⁻² ₃ (OH) ⁻¹	-15
6 Si ⁺⁴	+24
9 O ⁻²	-18

$$\Sigma = 0$$

Como ocorre nas caolinitas, uma partícula de montmorillonita consiste de muitas dessas unidades formando plaquetas e muitas plaquetas formando a partícula. Diferentemente das caolinitas, suas plaquetas possuem átomos de oxigênio em ambos os lados e essas camadas permitem a entrada de água, fazendo com que a partícula se expanda quando úmida e se contraia quando seca. Ainda ao contrário da caolinita, há uma grande carga negativa nas plaquetas. Esta carga resulta da substituição isomórfica de Mg⁺² no lugar de Al⁺³ na camada de octaedros ou de Al⁺³ no lugar de Si⁺⁴ na camada tetraédrica.

Há um certo número de minerais compreendidos no grupo da caolinita e outro no grupo da montmorillonita. Um conhecimento da natureza geral das argilas 1:1 e 2:1 acrescido de uma compreensão da carga que resulta da substituição isomórfica, são requisitos essenciais para se conhecer o porque de muitas reações nos solos.

Questões

- 1) porque é possível a substituição isomórfica de Mg⁺² no lugar de Al⁺³ ou Al⁺³ no lugar de Si⁺⁴? Como se processa a substituição de Fe⁺² no lugar de Al⁺³ ?

- 2) Se houver uma pequena quantidade de carga negativa associada as plaquetas de caolinita, qual tipo de reações produz esta carga?

- 3) Qual é a justificativa para a classificação de elementos do solo em elementos maiores e menores?

3. TROCA DE CATIONS

Introdução

A carga negativa nos solos, resultante da substituição isomórfica nos minerais 2:1, do rompimento das ligações nas arestas dos minerais argilosos, da ionização do H^+ dos vários radicais na matéria orgânica ou de outras origens, é neutralizada pelos cations carregados positivamente. Os cations usuais são Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , H^+ e Al^{+3} . Estes cations são adsorvidos pela superfície das partículas coloidais ou são adsorvidos nas arestas dos minerais argilosos ou pelos espaços interiores formados pela rede cristalina dos minerais argilosos 2:1. Todos os cations adsorvidos são seguros por ligações eletrostáticas as partículas carregadas negativamente. O cation H^+ , entretanto, é mantido tanto por ligações eletrostáticas como por ligações covalentes. Uma discussão mais detalhada do comportamento do H^+ será tratada na seção sobre "carga permanente e carga pH-dependente". Os cations adsorvidos são chamados cations trocáveis porque eles fazem troca com os cations dos sais da solução que envolve as partículas do solo.

Capacidade

A. Materiais. Os materiais que contribuem, normalmente, para a capacidade de troca de cations (CTC) dos solos juntamente com seus valores CTC são apresentados na tabela 3.1. Visto que a maioria dos solos consiste desses materiais em mistura com várias proporções de areias inertes e partículas de silte, a CTC dos solos varia entre limites amplos de 2 até acima de 60 meq. por 100 gramas. Devido a mistura de varios materiais de troca o termo "complexo de troca de cations se justifica".

Devido à elevada CTC da matéria orgânica, muitos solos de baixo teor de argila e solos com presença de argilas kaoliniticas e óxido de Fe e Al acusam uma elevada percentagem de sua CTC na matéria orgânica, ainda que a matéria orgânica constitua apenas uma pequena percentagem dos solos em questão. Por exemplo, num solo com 30% de argilas 2:1 e 1% de matéria orgânica, a CTC pode ser de 17 meq. por 100 gramas: 15 meq. da parte mineral, e 2 meq. da matéria orgânica. Num solo kaolinitico, os 30% de argila podem contribuir apenas com 3 meq. e se a matéria orgânica contribue com 2 meq., 40% da CTC procede da matéria orgânica. Nos solos arenosos das regiões áridas irrigadas da parte meridional da California, a matéria orgânica contribue com 40 a 60% da CTC das camadas superficiais que contem aproximadamente 1% de matéria orgânica. A matéria orgânica contribue com, aproximadamente, toda a CTC dos solos arenosos usados para a produção de citrus na Florida.

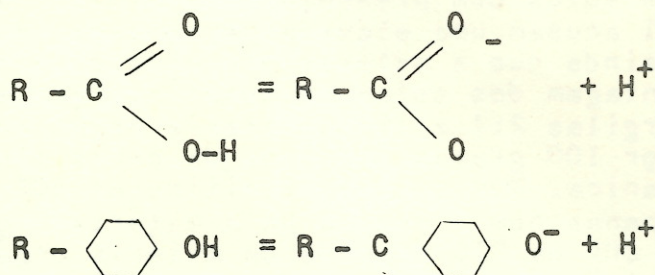
Tabela 3.1

Capacidades de troca de cations de vários materiais que contribuem para a CTC dos solos.

<u>Material</u>	<u>CTC</u> meq. por 100 g
Montmorillonitas	50 - 100
Illitas (Micas)	30 - 50
Vermiculitas	80 - 100
Kaolinitas	5 - 15
Óxidos de Fe e Al	2 - 5
Amórfo (Allofânico)	40 - 150
Matéria Orgânica	150 - 250

B. Carga permanente e carga pH-dependente. O componente da carga permanente da CTC é definido como carga negativa que é independente do pH. Os cations ligados eletrostaticamente a esta carga são livres de permuta em todos os valores de pH. A carga pH-dependente se perde na presença de valores de pH baixos devido a ligação de covalência com H⁺ em valores de pH baixos e é reconstituída por dissociação do H⁺ em valores de pH elevados.

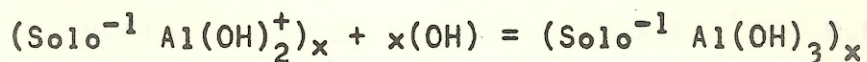
O componente da carga permanente é resultante da substituição isomórfica dos minerais da argila, ao passo que o componente da carga pH-dependente é associado a matéria orgânica, e aos minerais. Na matéria orgânica a carga pH-dependente tem como causa a associação e dissociação do H⁺ com radicais tais como os dos grupos carboxílico e fenólico. As reações são as seguintes



onde os produtos à esquerda são prevalentes em condições mais ácidas e os produtos a direita são formados a proporção que o pH se eleva. Quando o pH é elevado, esses radicais estão livres para se ligarem eletrostaticamente, ou não, com os cations adsorvidos, ao passo que sob condições ácidas esses radicais não desempenham esta função. Portanto, os ganhos e perdas da carga efetiva

va é o que chamamos de CTC pH-dependente.

A origem da carga pH-dependente nas argilas cristalinas é assunto a ser debatido. Uma idéia antiga e comumente aceita é que as ligações quebradas nas arestas dos minerais associam-se e dissociam-se com o H^+ para produzir uma carga variável com modificações do pH. Há um conceito introduzido recentemente, o qual relaciona a carga pH-dependente aos polímeros de hidróxido de alumínio parcialmente neutralizados, associados com argilas. Os polímeros têm cargas positivas que neutralizam as cargas negativas nas argilas, e desde que os polímeros são considerados como estando presos no interior das plaquetas das argilas 2:1 e são não-permutáveis, a carga negativa fica bloqueada a livre permuta de cations. Quando o pH é aumentado, os polímeros captam os ions OH^- , perdem carga positiva a medida que se tornam mais completamente neutralizados e ao mesmo tempo verifica-se uma elevação de carga negativa livre do solo. Esta reação poderia ser ilustrada da forma seguinte:



Além da CTC pH-dependente das argilas cristalinas, a CTC de certos materiais alofanicos mostrou considerável carga negativa pH-Dependente. Pode ser que uma grande fração da CTC pH-dependente da parte mineral do solo tenha sua origem nesses minerais aparentemente amorfos.

Schofield na Inglaterra introduziu o conceito de carga permanente e pH-dependente quando constatou que a CTC de uma argila montmorillonítica aumentava de 95 para 100 a medida que o pH se elevava de 6 para 7, e uma argila kaolinítica mostrava um aumento de 4 para 10 meq. por 100 gramas. Uma argila montmorillonítica da California possuía uma CTC de 97, 102 e 104 meq. por 100 gramas respectivamente, para valores de pH 3, 7 e 8. A tabela 3.2 apresenta dados de CTC pH-dependente de argila e materia organica de certo numero de solos da California. A carga pH-dependente era a diferença em CTC entre pH8 e pH3 e a carga pH-dependente da argila foi determinada diretamente em amostras de argila separadas do solo. A tabela 3.3 apresenta dados mostrando a magnitude da CTC pH-dependente em alguns solos do Estado de São Paulo. A CTC pH-dependente determinada diretamente para qualquer intervalo de determinado pH tem demonstrado ser igual ao H^+ que é neutralizado quando o pH é aumentado através o mesmo intervalo. Portanto, os valores CTC pH-dependente para os solos na tabela 3.3 são para o intervalo entre o pH do solo e o pH7.

Tabela 3.2

Teores de argila e C orgânico, CTC a pH8 para solos e CTC-dependente para argila e C orgânico do solo.
Dados de Pratt e Bair (Hilgardia 33:689. 1962).

Solo nº	Teor de argila %	C orgânico %	CTC a pH8	CTC pH-dependente		
				Solo	Argila *	C orgânico *
				Meq por 100 g		
3	10.9	0.7	12.8	5.7	17.0	470
6	32.3	1.4	21.4	6.6	11.2	210
8	8.9	0.8	7.1	5.3	13.0	380
9	43.2	3.4	46.2	22.4	13.9	480
10	49.3	3.7	43.0	20.6	13.9	370
11	41.8	3.4	39.0	21.6	16.7	430
12	28.3	3.2	32.2	21.3	24.2	450
17	15.6	1.9	13.9	8.6	13.0	280
22	9.5	0.2	7.8	2.5	13.0	650
23	10.6	0.4	8.9	2.5	13.0	280
28	47.3	14.8	87.0	47.4	20.5	260
29	45.1	15.1	86.0	48.1	18.6	260
30	25.4	9.5	57.1	33.0	16.8	300
Média					15.8	370

* A CTC pH-dependente da argila foi determinada diretamente em argila do solo e a CTC pH-dependente do C orgânico foi calculada admitindo-se não existir qualquer interação entre a argila e a matéria orgânica.

Tabela 3.3

pH, acidez de troca, acidez a pH7, e CTC pH-dependente a pH7 para certo numero de solos ácidos do Estado de São Paulo, Brasil.

Solo nº	pH da pasta de solo	Acidez de troca *	Acidez a pH7 **	CTC pH-dependente a pH7
- meq. por 100 g -				
1	4.2	1.2	3.0	1.8
2	4.1	1.0	4.0	3.0
5	4.6	2.8	16.0	13.2
6	5.1	6.6	13.4	6.8
11	4.1	2.3	7.7	5.4
12	4.4	2.8	7.0	4.2
16	4.3	1.0	9.4	8.4
18	4.1	0.8	8.0	7.2

* Extração com solução não-tamponada de KCl.

** Quantidade de CaCO_3 necessária para trazer o pH da pasta de solo a pH 7.0. Esta acidez, menos a acidez de troca é igual ao CTC pH-dependente a pH7.

C. Métodos de determinação. O principal método usado para se determinar a CTC (Capacidade de Troca de Cations), consiste em saturar a carga negativa com cations de um elemento e determinar a quantidade desse cation que é adsorvida. Há um grande número de processos específicos que representam variações do método citado. Muitos dos referidos processos consistem de quatro fases: a) a amostra é lavada com uma solução salina do cation desejado, até que todos os demais cations sejam substituídos; b) o excesso da solução salina é removido por lavagem com o mesmo tipo de solvente, usualmente água ou álcool; c) os cations adsorvidos são substituídos por uma segunda solução salina, portadora de um cation diferente; e d) a quantidade do primeiro cation é determinada por meio de um método analítico adequado. A fase (b) pode ser eliminada se a quantidade do cation de saturação, presente em forma de sal solúvel, for determinada e subtraída da quantidade total do cation utilizada. Tal método consiste em usar um cloreto, como por exemplo o $BaCl_2$ ou $CaCl_2$, como solução saturante, substituir o sal excedente e os cations permutáveis com uma solução de NH_4NO_3 e subtrair os cloretos dos cations totais. Os cations presentes, em forma de sal solúvel, são iguais aos cloretos determinados e a diferença entre os cations totais e os cloretos é igual aos cations adsorvidos no solo.

Um outro método de determinação da CTC consiste em determinar e obter a soma de todos os cations trocáveis, incluindo H e Al. Esta soma de cations é frequentemente usada como padrão para comparação com os outros métodos. Posto que a quantidade de H permutável determinável é uma função do pH da solução extratora, o pH desta deverá ser especificado. Na determinação da CTC por qualquer método ou processo, o pH deve ser especificado juntamente com o cation de saturação, seguindo-se outros detalhes. Se usarmos um pH de 7 para determinação da CTC e um pH de 8 para determinarmos o H^+ permutável, a soma dos cations trocáveis será maior que a CTC determinada.

Inúmeras pesquisas têm sido devotadas à escolha do cation de saturação para determinações do CTC. O ion NH_4^+ tem sido usado há muitos anos, mas há duas desvantagens que contraindicam seu emprego. Este cation fica retido nas argilas 2:1 sendo, pois, o seu uso desvantajoso nos solos que contêm vermiculitas e micças, os quais retêm o NH_4^+ quando úmidos. Outra desvantagem do NH_4^+ na solução de NH_4OAc a pH7, que é o reagente comumente usado, consiste em não fornecer uma CTC merecedora de confiança nos solos ácidos. Os valores usuais para a CTC usando NH_4OAc a um pH7, são iguais aos valores CTC a um pH em torno de 6 usando Ba ou Ca como cations de saturação. Tendo em vista que a maioria dos cations nos solos ácidos, excluindo-se o H e o Al, são divalentes, o uso do NH_4^+ não se afigura como o cation de saturação adequado. O uso de um cation de saturação que não se ache presente nos solos, ou cuja presença é apenas em quantidade ínfima, tem merecido a preferência de alguns pesquisadores. O bário é um desses cations, cuja presença na maioria dos solos é de traços somente; ele fornece valores CTC aproximadamente idênticos aos do Ca ou do Mg, sendo facil-

mente determinado por fotometria de chama e está sendo usado em muitos lugares. O autor prefere usar Ba ou Ca como cations saturantes na determinação da CTC dos solos ácidos, principalmente em relação aos problemas de calagem. Nos solos afetados por sais o cation de saturação que se afigura melhor na determinação da CTC é o Na.

Quando aproximadamente toda a CTC de um solo é resultante de uma substituição isomórfica e há muito pouca carga pH-dependente, a CTC do solo é independente do cation usado para saturar a mesma. Entretanto, quando uma carga considerável pH-dependente acha-se presente, a CTC depende do cation e é mais accentuada para Ca, Mg, e Ba do que para Na, K, ou NH₄. Uma causa possível para isso é que os cations divalentes são mais adequados a um determinado pH, para promover a dissociação do H⁺ dessas cargas pH-dependentes. Exemplificando, a um determinado pH os cations Ca, Mg e Ba competem mais efetivamente contra o H para uma troca de posições. Quando a carga pH-dependente é originária de matéria orgânica, ha uma razão adicional para os valores mais elevados da CTC com cations divalentes. Vários complexos organo-metálicos são formados com os cations divalentes, e não com os cations monovalentes. A formação de complexos organo-metálicos é ainda maior com os cations Cu, Zn e Ni do que com Ca, Mg e Ba.

Reações de troca de cations

Se tivermos uma amostra de solo saturada com um cation X e adicionarmos 100 ml de uma solução salina, ocorrerá uma reação de troca entre o cation adsorvido e o cation adicionado.



Quando em equilíbrio, a quantidade de X⁺ substituído é igual a quantidade de M⁺ trocado. Se temos uma série de amostras e adicionamos certa quantidade de cloreto, de modo que os equivalentes dos sais adicionados sejam os mesmos em todos os casos e a quantidade de solo X seja também a mesma, verificam-se reações de troca, como segue:

1. Solo-X + Li = X⁺ + Solo-Li
2. Solo-X + Na = X⁺ + Solo-Na
3. Solo-X + K = X⁺ + Solo-K
4. Solo-2X + Mg⁺² = 2X⁺ + Solo-Mg
5. Solo-2X + Ca⁺² = 2X⁺ + Solo-Ca
6. Solo-3X + Al⁺³ = 3X⁺ + Solo-Al

Quando em equilíbrio, a quantidade de X⁺ na solução aumentará, quando aumenta o numero das valencias nas reações acima. Deste modo os cations, em suas permutabilidades, formam uma serie cha

mada série liotrópica. A capacidade de permuta aumenta com o aumento em valência, e dentro da mesma valência ele aumenta com o decréscimo do tamanho do cation hidratado. Se a permutabilidade de Ca é fixada em 1.0, as permutabilidades relativas de Mg, K e Na são, aproximadamente, 1.6, 2.2 e 6.2 respectivamente.

A. Permutabilidade. A permutabilidade ou a facilidade com que um cation é substituído está na razão inversa da sua capacidade de substituição. A permutabilidade de um cation não é constante, mas depende (a) da concentração dos sais na solução (o efeito diluição), (b) do cation complementar e (c) do tipo do material de permuta.

1. O Efeito Diluição. A capacidade de substituição dos cations divalentes versus cations monovalentes e dos cations trivalentes versus cations divalentes e monovalentes aumenta a proporção que a concentração salina da solução diminui. Isto se acha ilustrado na figura 3.1, na qual a quantidade de Ba é substituída em um solo-Ba por Ca e por NH_4 em uma solução de CaCl_2 e NH_4Cl . A proporção que a concentração da solução se diluia, com NH_4 servando a razão de equivalência de Ca para NH_4 igual a 1, a quantidade de NH_4 no complexo de permuta diminuía e a quantidade de Ca aumentava.

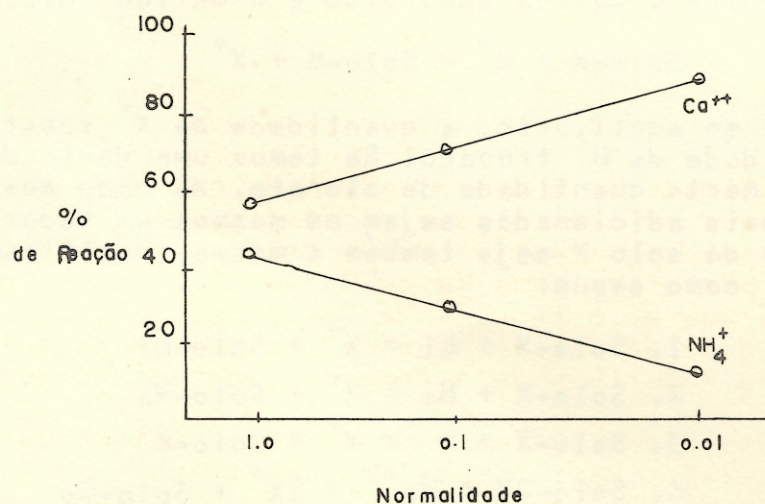
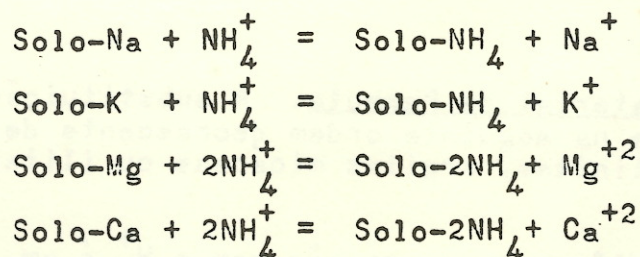


Fig. 3.1 Substituição de Ba por Ca e NH_4^+ em relação à normalidade da solução na qual os NH_4^+ equivalentes de Ca e NH_4 estão na razão constante de 1.

Schofield formulou uma lei da raiz quadrada para definir o efeito diluição. Esta lei estabelece que quando os cations em solução diluída se acham em equilíbrio com um grande numero de cations adsorvidos, uma alteração na concentração de um cation não perturbará o equilíbrio se todos os cations monovalentes forem alterados em uma determinada razão, todos os cations divalentes se alterarem numa razão quadrática e todos os cations trivalentes se alterarem numa razão cúbica. Por exemplo, se a concentração de Na^+ e Ca^{+2} é 2 meq. por litro e dobramos a concentração de Na, deveremos elevar a concentração de Ca em 2×2^2 , ou seja, quatro vezes. Se a concentração de Na tivesse de ser reduzida a metade, a concentração de Ca deveria ser reduzida a $2 \times (1/2)^2$, ou seja a quarta parte, para não interferir no equilíbrio. Muito embora as reações de permuta nos solos nem sempre obedeçam esta lei da raiz quadrada, esta lei serve como modelo teorico e expressa bem o efeito diluição nas reações de permuta envolvendo cations de valencias diferentes.

2. Efeito Complementar do Cation. Quando uma solução salina é adicionada a um solo que contém quatro cations permutáveis, verificam-se dez diferentes reações de permuta. Por exemplo, se cations NH_4^+ são adicionados a um solo que contém Na, K, Ca e Mg permutáveis, verificam-se as seguintes reações:



Entretanto, em adição a estas, os quatro cations deslocados reagem uns com os outros, produzindo seis outras reações.

A quantidade de K que é permutado por NH_4^+ depende da quantidade de NH_4^+ que sai da solução ao reagir com os outros cations; se o solo em questão possui uma grande quantidade de Na que é mais permutável que Mg ou Ca verifica-se maior substituição de K do que se o teor de Na fosse baixo. Noutras palavras, a quantidade de determinado cation que se permuta depende das quantidades relativas de outros cations permutáveis.

Um exemplo deste efeito do cation complementar é apresentado na figura 3.2. Havia menos K substituído com Na como cation complementar do que com NH_4^+ , menos com NH_4^+ do que com Ca, não porque fosse adicionada menor quantidade de reagente, e sim porque menos reagente ficara na solução para a permuta com K.

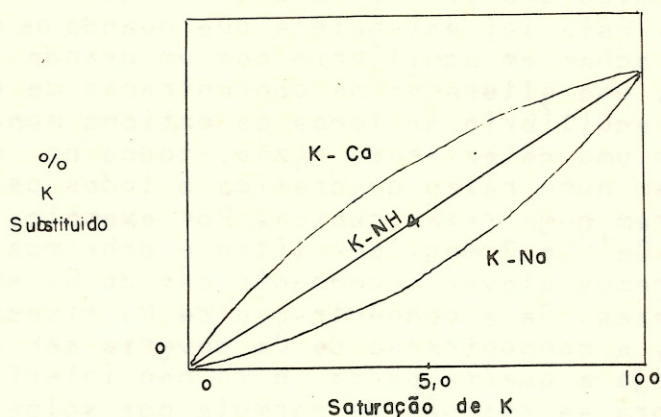


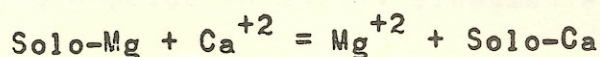
Fig. 3.2 Substituição de K por HCl adicionado em proporção á quantidade de K permutável, em relação á saturação de K e cation complementar.

3. Tipo de Material de Permuta. A substituição de cations por H⁺ verifica-se na seguinte ordem decrescente de permuta: matéria organica, kaolinitas, argilas micaceas ou ilitas, montmorillonitas.

Esta diferença na reação com o H⁺ é em realidade uma diferença na afinidade do H⁺ pelos diversos lugares de permuta. A potência desses permutadores como ácidos é na ordem reversa, com as montmorillonitas aparecendo como ácido mais forte de todos, quando saturadas pelo H⁺. Esta diferença entre os diversos materiais permutadores tem influencia na absorção de Ca pelas plantas conforme demonstrado na figura 3.3.

B. Equações de Troca. Várias equações matemáticas têm sido elaboradas para exprimir o equilíbrio de troca como também para exprimir os sistemas de troca dinâmica. Apresentamos no presente trabalho algumas das expressões mais usadas e discutidas.

As reações dos cations de igual valência são descritos por um simples coeficiente de equilibrio da ação das massas. Na reação



o coeficiente de equilibrio é descrito por:

$$K = \frac{(\text{Solo-Ca})(\text{Mg}^{+2})}{(\text{Solo-Mg})(\text{Ca}^{+2})}$$

Devido ao cancelamento das unidades e ao fato de os coeficientes de atividades para Ca^{+2} e Mg^{+2} serem aproximadamente os mesmos, as concentrações dos cations adsorvidos podem ser expressas em moles, equivalentes, millimoles ou meq. por unidade de peso e a concentração de Ca^{+2} e Mg^{+2} pode ser exprimida em moles, equivalentes, millimoles ou meq. por litro.

Expressões envolvendo cations de valência desigual, tornam-se mais complicadas conforme se deduz do desenvolvimento das equações de permuta que se seguem.

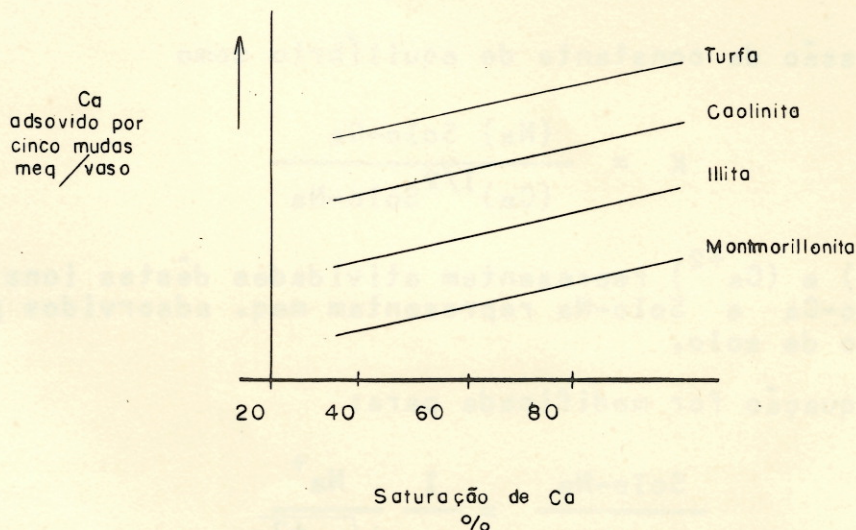


Fig. 3.3 Efeito do material permutador sobre a absorção do Ca pelas mudas de soja. Dados extraídos de Allowai (Soil Science 59:207).

1. Equação de Gapon. Esta equação foi desenvolvida por Gapon, na Rússia, em 1931-1932, para a reação entre um cation divalente e um cation monovalente. O par de cations usados usualmente é Ca^{+2} e Na^{+} .

Gapon partiu da expressão

$$K = \frac{C_1}{C_2} \times \frac{f_2}{f_1}$$

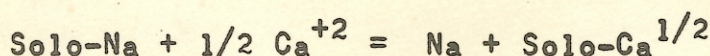
para a reação

$$f_1 + C_2 = f_2 + C_1$$

onde C_1 e C_2 são concentrações dos cations monovalentes e divalentes em millimoles por litro e f_1 e f_2 são as areas da superfície neutralizada pelos cations 1^{mono} e $2^{\text{divalentes}}$. Posto que a area ocupada é de medição difícil, Gapon equacionou f_1 e f_2 para meq. de cations mono e divalentes adsorvidos por 100 gramas de solo. A expressão transformou-se então em

$$K = \frac{C_1}{C_2} \times \frac{M_2}{M_1}$$

Na reação de Solo-Na e Ca^{+2} , Gapon anotou



e a expressão da constante de equilíbrio como

$$K = \frac{(\text{Na}) \text{Solo-Ca}}{(\text{Ca})^{1/2} \text{Solo-Na}}$$

onde (Na^+) e (Ca^{+2}) representam atividades destes ions em solução e Solo-Ca e Solo-Na representam meq. adsorvidos por unidade de peso de solo.

Se essa equação for modificada para:

$$\frac{\text{Solo-Na}}{\text{Solo-Ca}} = \frac{1}{K} \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\text{Ca}^{+2}}}$$

obtem-se uma expressão que é usada no estudo da acumulação de Na nos solos irrigados, a qual sera estudada com maiores detalhes num dos proximos capitulos, que trata dos solos afetados pelos sais.

A equação de Gapon tem sido criticada sob o argumento de que ela carece de uma base teorica solida e não se ajusta aos dados de equilíbrios de permuta numa ampla escala de razões das concentrações de soluções de Na^+ para Ca^{+2} , significando que não se obteve uma constante que se ajuste aos dados experimentais. Entretanto, esta equação é uma expressão util e baseia-se em equação mais teorica extraída da teoria da dupla camada.

2. Equação de Vanselow. Vanselow expôs a reação



na qual todos os elementos estão em atividade. Para obter uma expressão das atividades para a fase adsorvida, Vanselow admite que o Solo-Ca e o Solo-Na formam uma série de cristais mixtos, na qual as atividades do Solo-Na e do Solo-Ca são iguais a fração molar de cada um nestes cristais mixtos, de modo que

$$(\text{Solo-Na}) = \frac{(\text{Solo-Na})}{\text{Solo-Na} + \text{Solo-Ca}}$$

$$(\text{Solo-Ca}) = \frac{(\text{Solo-Ca})}{\text{Solo-Na} + \text{Solo-Ca}}$$

A constante de equilíbrio então se transforma

$$K = \frac{(\text{Na}^+)^2 (\text{Solo-Ca})}{(\text{Ca}^+)^2 (\text{Solo-Na})^2}$$

ou, substituindo na equação acima,

$$K = \frac{(\text{Na}^+)^2}{(\text{Ca}^{+2})} \times \frac{\text{Solo-Ca} (\text{Solo-Ca} + \text{Solo-Na})}{(\text{Solo-Na})^2}$$

onde as concentrações da solução são expressas em moles por litro e os cations adsorvidos em millimoles por 100 gramas, ou as atividades de Na^+ e Ca^{+2} podem ser obtidas e usadas.

Verificou-se que a equação de Vanselow fornece uma constante nas reações de equilíbrio de vários cations permutáveis monovalentes e divalentes nas argilas montmorilloníticas mas não fornece uma constante quando se trata de solos. Quando se acha presente uma mistura de dois ou mais materiais de permuta, de constantes diferentes, a equação de Vanselow não fornece uma constante. Outro problema com a equação de Vanselow é que ela não é de fácil aplicação prática.

3. Equação de Davis. Partindo da aplicação da estatística à termodinâmica, Davis desenvolveu a seguinte equação para a permuta Ca-Na

$$K = \frac{(\text{Na}^+)^2}{(\text{Ca}^{+2})} \times \frac{\text{Solo-Ca} (1.5 \text{ Solo-Ca} + \text{Solo-Na})}{(\text{Solo-Na})^2}$$

Esta expressão é aproximadamente a mesma contida na equação de

Vanselow. Nela encontramos, porém, as mesmas limitações e as mesmas desvantagens na sua aplicação aos solos e aos problemas de ordem prática.

4. Equações das Camadas Duplas. A camada dupla refere-se à camada de cargas negativas sobre as superfícies de partículas de solo e a camada de cargas opostas representada pelos cátions carregados positivamente. Algumas vezes esta camada dupla é chamada "camada dupla difusa", devido a natureza difusa dos cátions. A figura 3.4 nos mostra três meios para alcançarmos a noção do que é a camada dupla.

A camada de Gouy nos afigura como método de apresentação mais claro quanto a elaboração de equações relativas a permuta de cátions e a repulsão de ânions ou adsorção negativa. Apresentamos a seguir um desenvolvimento da equação de Gouy para a camada dupla difusa.

Erickson (Soil Sci. 74:103) desenvolveu uma equação de permuta para a camada dupla difusa baseada na equação diferencial de Poisson-Boltzmann. Esta equação aplica-se a um sistema ideal, no qual as atividades dos íons são iguais às respectivas concentrações. Ela é usada para indicar a fração de carga dos cátions monovalentes em relação aos cátions totais na camada dupla difusa como uma função dos cátions monovalentes e divalentes na solução. Certos princípios são admitidos. Estes são a) a distribuição dos cátions móveis, carregados positivamente, nas proximidades da superfície de uma partícula de conformação laminada, carregada negativamente, e dada pela equação Poisson-Boltzmann na forma uni-dimensional e os desvios da forma uni-dimensional nas arestas e ângulos podem ser desprezados, pois essas laminas são muito pouco espessas em comparação com o comprimento e a largura das mesmas, b) os sais são do tipo $M^{+2}A^{-2}$ e $M^{+}A^{-}$, tais como o $NaCl$ e o $MgSO_4$, muito embora evidências recentes sugerem que este fator pode ser desprezado, c) a concentração da solução salina é determinada num ponto distante da superfície, o que na prática é a composição de um pequeno volume de solução extraída de um grande volume de todo o sistema e d) que a interação entre as camadas duplas difusas é zero e que as laminas são paralelas umas as outras.

A equação Poisson-Boltzmann é a seguinte

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{E} \sum_i V_i C_{o_i} \text{Exp}(- E_i / K^+)$$

onde ψ = potencial elétrico, x = Coordenada da distância, V = valência, E = constante dielétrica, C_{o_i} = concentração total dos íons na solução e E = trabalho para deslocar um íon da solução para a posição considerada. Quando propomos soluções simplificadas concernentes a E_i e a equação for resolvida por integra-

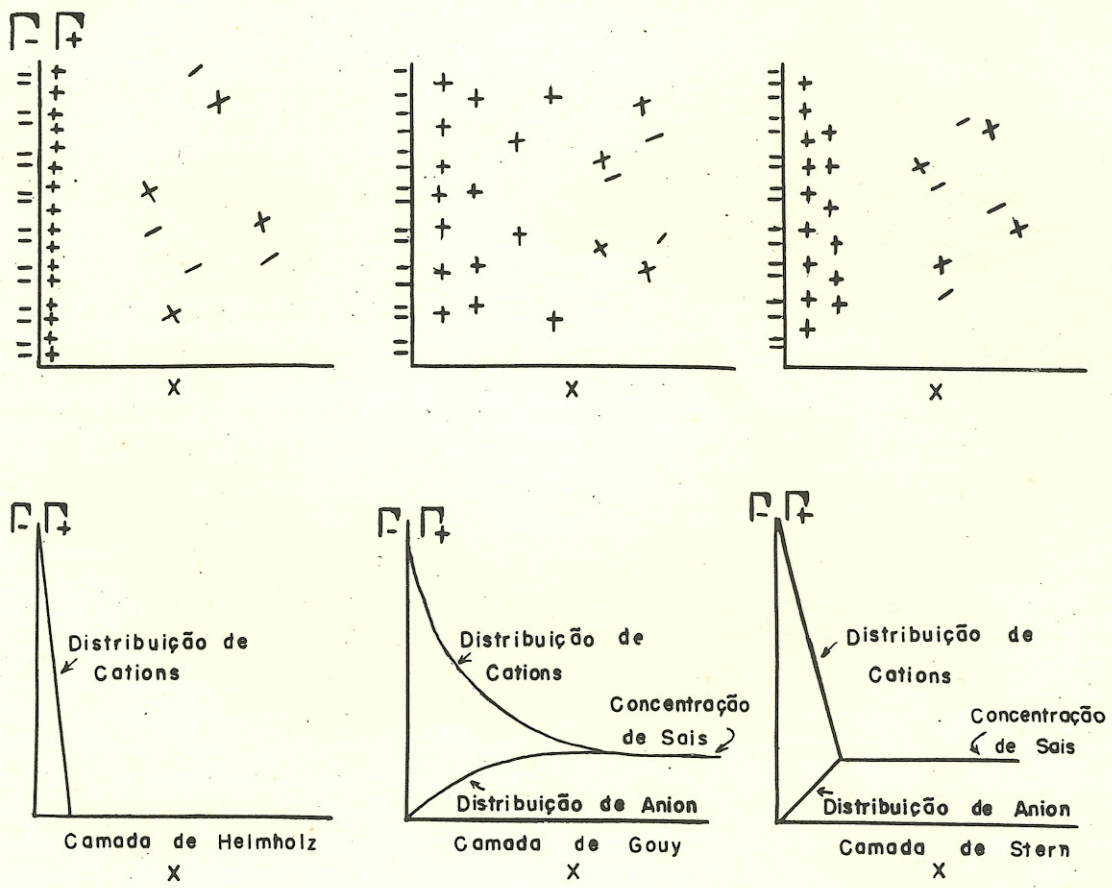


Fig. 3.4- Estas são as três formas de representação gráfica da camada dupla. X é a distância a partir da superfície carregada negativamente, \ominus é a carga negativa e \oplus é a carga positiva

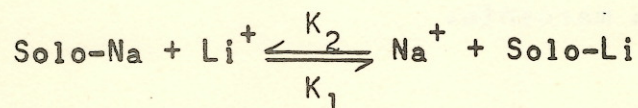
ção, encontraremos então a seguinte equação enunciada por Bolt (Soil Sci. 79:267).

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma} = \frac{r}{\Gamma \sqrt{\beta}} \sinh^{-1} \frac{\Gamma \sqrt{\beta}}{r + 4 V_c \sqrt{C_2}}$$

na qual, $\frac{\Gamma_1}{\Gamma}$ = a relação entre o cation monovalente e o excesso total de cations na camada dupla difusa, $r = C_1 / \sqrt{C_2}$ (moles/litro)^{1/2} onde C_1 e C_2 são as concentrações molares dos cations monovalentes e divalentes na solução, $\beta = 1.06 \times 10^{+15}$ cms/mmole, V_c = unidade, Γ = densidade de carga da superfície e \sinh^{-1} é o sinh do arco nas funções hiperbolicas. Esta equação tem certo valor qualitativo e semi-quantitativo previsível nos estudos de solos. A discussão quanto a aplicação desta equação sera tratada com maiores detalhes no capítulo sobre solos afetados pelos sais.

Histeresis

Se iniciarmos com um Solo-Na e adicionarmos uma solução de LiCl para determinarmos uma constante de permuta e não obtemos a mesma constante quando usamos um Solo-Li e adicionamos NaCl, dizemos então que a reação apresenta histeresis. Esta reação pode ser redigida da seguinte maneira



se $K_1, K_2 = 1.0$, não há qualquer histeresis e se ela não iguala 1.0, K_1, K_2 houvera histeresis, o que significa que a reação não é realmente reversível.

Tabikh e Barshad (Soil Sci. 90:219. 1960) constataram que a permuta Li-Na e Na-K não apresentava histeresis se não houvesse secagem após a produção dos solos monocationicos. Entretanto, se as amostras do Solo-K eram submetidas a secagem antes da determinação das reações de permuta, verificava-se a histeresis. Eles demonstraram ainda que novo umedecimento após a secagem remove a histeresis. Os dados apresentados na tabela 3.4 sugerem que o processo da secagem coloca certos cations numa posição em que sua substituição é mais difícil, ou se tornam menos permutáveis, e que um novo umedecimento traz os cations de volta para suas posições originais. Esta é uma explicação lógica para a histeresis, mas que, provavelmente, não explica todos os casos do fenomeno.

Tabela 3.4

Histeresis nas reações de Na-K, Na-Li e Ca-Mg em vários materiais em relação a secagem e ao reumedecimento. Dados extraídos de Tabikh e Parshad (Soil Sci. 90:219. 1960)

Cations	Materiais	Tratamento	K_1	K_2	K_1K_2
Na-K	Montmorillonita	úmido	1.75	0.57	0.99
Na-K	Montmorillonita	sêco	2.0-1.51	0.51-0.36	0.72*
Na-K	Montmorillonita	reumedecido	1.78	0.56	1.00
Na-K	Dowex 50	úmido	1.84	0.57	1.05
Na-K	Dowex 50	sêco	1.84	0.57	1.05
Na-Li	Montmorillonita	úmido	1.11	0.98	1.09
Na-Li	Montmorillonita	sêco	1.38-1.09	0.51-0.64	0.75*
Ca-Mg	Montmorillonita	úmido	0.61	1.65	1.00
Ca-Mg	Montmorillonita	sêco	1.93-0.78	1.44-3.4	2.7 *

* Histeresis marcante.

Referências

- Bolt, G.H. Soil Sci. 79:267. 1955
 Bower, C.A. Soil Sci. 88:32. 1959
 Eriksson, E. Soil Sci. 74:103. 1952
 Krishnamorthy, C. e Overstreet, R. Soil Sci. 69:41. 1950
 Pratt, P.F. et al. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26:227. 1962
 Pratt, P.F. et al. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24:96. 1961
 Tabikh, A. e Barshad, I. Soil Sci. 90:219. 1960
 Vanselow, A.P. Soil Sci. 33:95. 1932.

4. pH DO SOLO

A Escala pH

A escala pH é desenvolvida a partir da constante de dissociação da água a 25° C. A constante de dissociação K_w é igual a 10^{-14} nesta temperatura. Na água pura a dissociação de $H_2O = H^+ + OH^-$ produz concentrações iguais de H^+ e OH^- e o solvente é neutro. O pH é definido como o logaritmo negativo da atividade do H^+ ou $pH = \log A_{H^+}$. Se a equação $K_w = A_{OH^-} = 10^{-14}$ é resolvida para A_{H^+} e o pH é calculado, a resposta que é 7 define o pH de neutralidade. Entretanto, o pH 7 é o pH da neutralidade somente a 25° C. A dissociação da água é menor a temperaturas mais baixas e o pH da neutralidade é mais elevado que 7. A temperaturas mais elevadas que 25° C a dissociação é também mais elevada e por isso o pH de neutralidade é mais baixo. Esta relação entre a constante de dissociação da água e a temperatura é dada na tabela 4.1.

Tabela 4.1

A dissociação constante da água a várias temperaturas.

<u>Temperatura</u> C°	<u>K_w</u>
0	0.116×10^{-14}
18	0.59×10^{-14}
25	1.02×10^{-14}
50	5.5×10^{-14}
100	1.0×10^{-12}

Partindo desses dados pode-se relacionar o pH da neutralidade à temperatura e demonstrar que o mesmo varia de 7.46 a 0° C até 6.0 a 100° C e de 6.93 a 20° C até 7.08 a 30° C. Portanto, usando soluções a temperatura ambiente na maioria dos laboratórios o pH 7 pode ser usado como o ponto neutro, sem grande margem de erro. Mas para soluções frias ou quentes há necessidade de se corrigir o efeito da temperatura. Isso se consegue mediante um ajustamento no potenciômetro do medidor de pH.

O pH é bem compreendido e estritamente definido, quando se trata de soluções aquosas. Quando usado para suspensões coloidais ou pastosas ele não é tão bem definido, mas é usado mesmo assim, constituindo um elemento extremamente valioso na análise dos solos. Os valores de pH dos solos têm correlação com a resposta da planta ao uso de calcareo nos solos ácidos, com as variações na absorção do Mn, com a acumulação de Al permutável e com outros fenômenos.

Métodos de determinação

A. Indicadores. Os indicadores são compostos cuja cor varia com a variação do pH da solução, de modo que uma estimativa do pH possa ser obtida se a variação se situa na faixa do indicador específico que estiver sendo usado. Os indicadores são usualmente compostos orgânicos que se associam ou desassociam com H^+ ou OH^- a medida que o pH varia e a cor se modifica.

Na determinação do pH dos solos, os indicadores não são altamente precisos em virtude de serem algumas vezes absorvidos pelos colóides do solo e devido a coloração apresentada pelo próprio solo. Não obstante, um certo número de indicadores vem sendo usado no campo para se obter uma estimativa do pH. Consistem usualmente de misturas de vários indicadores que produzem uma mudança contínua de cor correlacionada com a variação do pH.

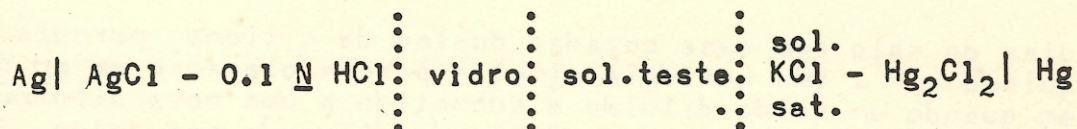
B. Conjunto Potenciômetro - Electrodo de Vidro. O medidor de pH consiste geralmente de um conjunto de electrodo de calomelano e electrodo de vidro ligados a um voltímetro eletrônico. O mesmo equipamento pode ser usado para determinação direta de potenciais e pode ser útil nas titulações potenciométricas de determinados íons, como o Cl^- .

O potencial determinado pelo conjunto electrodo de calomelano-electrodo de vidro é dado pela equação

$$E_g = E_g^0 - 0.60 \log \frac{H_o^+}{H_i^+}$$

na qual E_g é o potencial determinado, E_g^0 é o potencial do electrodo standard do vidro e H_o^+ é a concentração H^+ fora do electrodo de vidro e H_i^+ é a concentração H^+ na parte interna. Não há necessidade de se conhecer o E_g^0 , porque uma solução padrão é usada para standardizar o medidor de pH. O potenciômetro é ajustado para proporcionar a leitura de uma unidade pH para cada variação de 60 milivolts produzida a cada 10 variações ocorridas em H_o^+ .

O conjunto de electrodos pode ser assim esquematizado



no qual a única variável é a solução teste. O potencial através da membrana do electrodo de vidro é lido entre o Ag e o Hg das duas meias células. O vidro é do tipo de baixa resistência ao H⁺ possuindo uma resistência de 100 a 500 megaohms em comparação com o vidro isolante cuja resistência é de 10¹⁴ megaohms.

Determinação do pH do Solo

A. Teor em Água. Os valores pH em amostras secas não apresentam qualquer significado e as determinações em solos de secura superior a 0.3 bars de sucção não são reproduzíveis. Com os teores em água atingindo e ultrapassando o ponto de saturação, o pH se eleva com o aumento da diluição. Este efeito da diluição é particularmente acentuado em solos de teor considerável de Na permutável. A tabela 4.2 apresenta dados extraídos do trabalho de Chapman e Axley (Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 5:191. 1941) que mostra o efeito da diluição.

Tabela 4.2

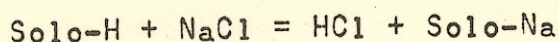
pH de quatro solos determinados na pasta de saturação e com água na proporção de 2.5:1, água:solo. Dados de Chapman e Axley (Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 5:191. 1941).

Descrição do solo	pH de pasta de solo	pH da suspensão de 2.5:1
Saturado com sódio	8.8	9.4
Solo arenoso	7.8	8.1
Cecil	5.0	5.4
Colby	4.4	4.8

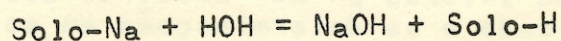
O efeito da diluição é frequentemente explicado em termos de uma hidrólise crescente dos cations permutáveis, pela diluição do eletrólito do solo. Ele tem sido ainda explicado em termos de números reduzidos de contatos entre o electrodo de vidro e as par

tículas de solo com suas camadas duplas de c-ions permutáveis, incluindo o H^+ . Uma analogia simples para a elevação em pH que se obtém quando um ácido diluído é submetido a uma nova diluição não é suficiente para explicar o efeito da diluição nos solos. Se esta analogia fosse usada para solos ácidos, seríamos forçados a concluir que a diluição de um solo alcalino provocaria um decréscimo do pH, quando na realidade o pH desses solos aumenta com a diluição.

B. Efeito dos Sais. Na maioria dos solos o pH decresce com a elevação das concentrações salinas. Nos solos ácidos a reação é provavelmente



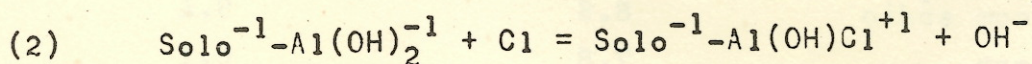
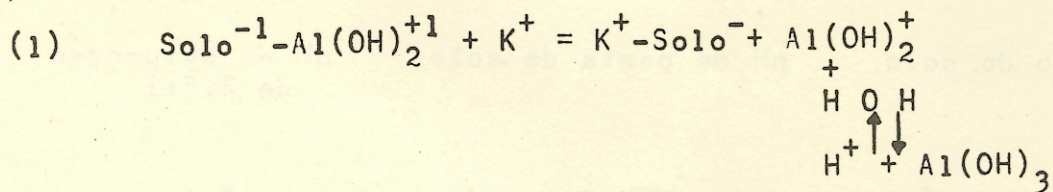
Nos solos alcalinos o sal reduz provavelmente a reação



e, portanto, o pH decresce. Essa depressão do pH pelos sais de diferentes cations tem relação com a serie liotrópica. Quanto maior o poder de substituição do cation, maior será a depressão do pH.

Uma excessão ao efeito dos sais conforme a discussão acima é encontrada nos solos que adsorvem grandes quantidades de anions por um processo de permuta do anion por OH^- , resultando em nenhuma modificação do pH ou em nenhum aumento do pH. O Dr. R. Alvahydo constatou que os solos com teores muito elevados de.... Fe_2O_3 e Al_2O_3 e os solos contendo gibsita ($Al(OH)_3$) apresentavam valores pH mais elevados numa solução N KCl do que na água.

O efeito dos sais tem sido explicado em termos da reação de polímeros de hidroxido de alumínio parcialmente neutralizados, adsorvidos em locais de permuta. As reações com KCl podem se simplificadas da forma que se segue



De acôrdo com esta explanação, o pH decresce se a reação (1) predomina e se a predominancia é da reação (2) o pH aumenta.

C. Efeito de suspensão. Os dados extraídos do trabalho de Coleman et al (Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 15:106. 1951) apresentados na tabela 4.3 nos mostra o efeito da suspensão.

Tabela 4.3

Valôres do pH para suspensão de solo, líquido sobrenadante e sedimento depois de completada a sedimentação.

Solo nº	pH da suspensão	pH do líquido sobrenadante	pH do sedimento
1	5.8	6.2	4.7
2	6.2	6.6	5.6
3	6.5	6.8	5.8
4	6.8	7.2	6.3
5	4.6	5.0	4.2

De acôrdo com os dados contidos na tabela 4.3, o pH determinado a proporção que o solo se deposita de uma suspensão, seria submetido a uma variação contínua ate que a sedimentação fosse completa. O pH final é mais elevado que na suspensão se os electrodos se acham mergulhados no líquido sobrenadante, e mais baixo se estão em contato com o sedimento. Ao determinarmos o pH a suspensão deve ser agitada continuamente para se evitar o efeito acima citado

O uso de uma pasta de solo saturado para determinação do pH evita o efeito sedimentação e o efeito diluição, proporcionando um pH em condições proximas do teor de umidade no campo que é o que a prática nos aconselha, no tocante a determinação do pH. Uma vez que a pasta de solo é fácil de se fazer e de uma reprodução cômoda, a determinação do pH com este teor de umidade é recomendado e usado por inumeros laboratórios.

D. Oxidação-Redução. A oxidação de muitas substâncias, tais como NH_4^+ e FeS , produz acidificação. No caso do NH_4^+ , transformandô-se pela oxidação em NO_3^- , verifica-se a produção de um equivalente de HNO_3 . No caso da oxidação de FeS , verifica-se a produção de um equivalente de H_2SO_4 . O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é praticamente insolúvel para os valores naturais de pH dos solos e o H_2SO_4 permanece ativo; em consequencia, a oxidação do FeS é uma reação de acidificação. Esta reação produz condições acentuadamente ácidas nos solos não calcáreos recuperados

dos oceanos.

Os processos de redução nos solos produzem alcalinização. É assim que as inundações praticadas nas culturas de arroz produzem um aumento no pH do solo.

E. O Efeito do Dióxido de Carbono. Nos solos calcáreos, bem como nas suspensões de calcita pura, o efeito da pressão do CO_2 é bem conhecida. Numa suspensão de calcita o pH é de 8.3 a uma pressão de CO_2 de 0.0003 atmosferas e de um pH de 6.0 a uma pressão de uma atmosfera de CO_2 . O pH é uma função linear do logaritmo negativo da pressão do CO_2 entre os valores acima descritos. O mesmo efeito se verifica nos solos, excetuando-se que o pH é mais elevado ou mais baixo, dependendo da natureza do solo.

Literatura citada

- Chapman, H.D. et al. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 5:191,1941
Coleman, N.T. et al. Soil Sci.Soc.Amer.Proc.15:106,1951

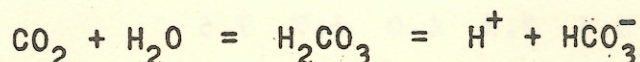
Problemas.

- 1) Converter as seguintes concentrações de H^+ em pH:
 1.0×10^{-4} , 10×10^{-8} , 5.2×10^{-6} , 9.0×10^{-5} ,
 3.1×10^{-9}
- 2) Converter os seguintes valores pH em concentrações de H^+ e OH^- à temperatura de $25^\circ C$.
7,2 9.5 3.8 4.0 6.7 7.5
- 3) Quantas vezes pH5 é mais ácido que pH6?
O pH4 mais ácido que pH6?
- 4) Quais as vantagens do uso de uma pasta de solo nas determinações do pH?
- 5) Porque é usado um electrodo de calomelano como meia-pilha padrão nas determinações do pH? Porque não se usa um electrodo de hidrogênio?
- 6) Sob quais condições ocorre a possibilidade de o pH no $KClN$ vir a ser mais elevado que na água?

5. SOLOS ÁCIDOS

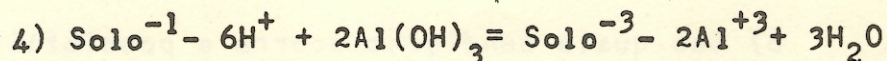
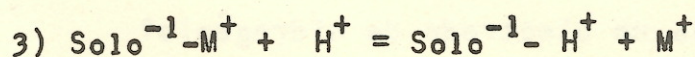
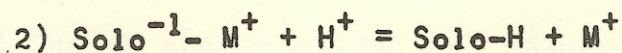
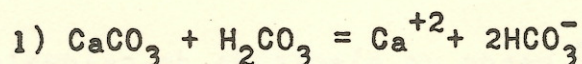
Desenvolvimento

Verificando-se condições em que a água das chuvas, carregada de CO_2 , penetra contínua e intermitentemente nas camadas de um solo, este vai se tornando progressivamente mais ácido. A taxa de acidificação depende do poder tampão do solo, do volume de água que penetra no solo e da quantidade de CO_2 que ela contém. A reação consiste no tratamento com H_2CO_3 diluído, a qual se desenvolve do seguinte modo



O H^+ reage com o solo para produzir um M^+HCO_3^- que então é eliminado do solo por lixiviação. Há um suprimento contínuo de H^+ e não há um suprimento infundável de cations básicos no solo, dando como resultado final uma acumulação de H^+ e uma deficiência de cations básicos.

O processo da acidificação pode ser visualizada em quatro partes de acordo com as seguintes reações



A reação (1) deverá estar completa, antes que qualquer uma das outras possa ocorrer. Os carbonatos insolúveis tamponizam o solo em torno de pH 7.6 e na maioria dos casos o pH não desce além desse valor, até que os carbonatos estejam todos dissolvidos pelo ácido carbônico. Quando a reação (1) está completa, a reação (2) se inicia. Nesta reação o H^+ se torna ligado em covalência aos lugares pH-dependentes de troca de cations, com redução na CTC. A proporção que o pH se aproxima de 5 as reações (3) e (4) tem lugar. A reação (3) representa um acúmulo de H^+ eletrostaticamente ligado aos lugares de carga permanente da CTC mas a reação (4) impede o acúmulo de H^+ eletrostaticamente ligado. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ desta última reação pode proceder de $\text{Al}(\text{OH})_3$ livre, de Al_2O_3 ou da decomposição da própria argila. Quando os valores pH são baixos, as reações (2), (3) e (4) podem ocorrer simultaneamente.

Experimentos com argilas montmorilloníticas têm revelado que uma montmorillonita-H pode ser produzida, mas se conver-

te, decorridos alguns dias ou semanas, em montmorillonita-Al e no processo de conversão o pH se eleva. A montmorillonita-H é um ácido mais forte que a montmorillonita-Al. Os solos desprovidos de carga permanente, evidentemente não acumulam H^+ ou Al^{+3} eletrostaticamente ligados. Isto pode não ser verdadeiro em alguns solos turfosos ácidos que contêm H^+ substituível por soluções salinas não tamponizadas. Mas temos a impressão de que tal se verifica também em alguns solos minerais desprovidos de carga permanente. Na tabela 5.1 são apresentados os dados para o H^+ ligado por co-valência o qual não é substituído por solução N de KCl mas é substituído por solução de $BaCl_2$ tamponizada em pH 8 com triethanolamina, acidez retirada por KCl , Al^{+3} e H^+ determinados num solo a proporção que ele era progressivamente acidificado e lixiviado.

Tabela 5.1

H^+ ligado por co-valência e Al^{+3} e H^+ eletrostaticamente ligado desenvolvidos durante a acidificação progressiva de um solo da região costeira da California.

pH	H^+ ligado por co-valência	Acidez total pelo KCl	Deslocado pelo KCl	
			Al^{+3}	H^+
7.3*	1.7	0.08	0.01	0.08
5.6	3.5	0.15	0.01	0.15
4.7	5.1	0.29	0.01	0.28
4.4	7.9	0.48	0.19	0.29
3.5	9.6	5.20	4.55	0.65

Os resultados estão expressos em meq por 100 g
* Solo não calcareo. pH da pasta de solo.

A titulação da maioria dos solos ácidos revela pouca ou nenhuma informação concernente as quantidades de Al^{+3} e H^+ trocáveis, deslocados por KCl. Entretanto, as quantidades de Al^{+3} extraídas, determinadas por métodos calorimétricos, representam geralmente 98 a 100% da acidez titulável. Em alguns solos minerais com uma relação elevada entre a carga permanente e a pH-dependente e em algumas argilas montmorilloníticas, a titulação pode ser usada para se distinguir entre H^+ e Al^{+3} permutáveis. Argilas lixiviadas com soluções de HCl ou $AlCl_3$ e em seguida lavadas até a eliminação de todo Cl^- e tituladas antes que a argila H^- se reverta a argila-Al revelam curvas de titulação conforme vemos na fig. 5.1. Argilas ácidas envelhecidas revelam o tipo de curva da argila-Al.

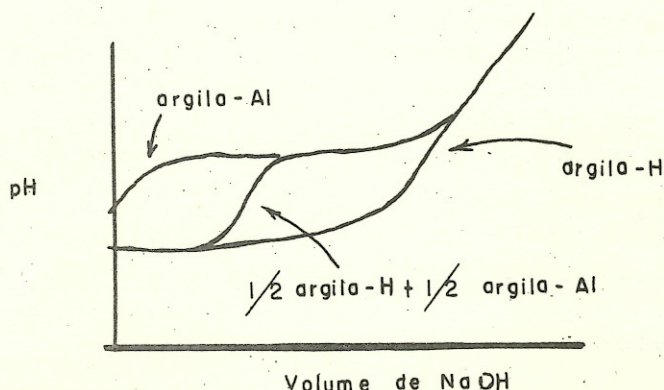


Fig. 5.1 Relação entre o pH e o volume de solução de NaOH, nas suspensões de argila-H e argila-Al.

As titulações condutométricas fornecem indicações ainda melhores do Al^{+3} e do H^+ permutáveis. Uma amostra de solo da região costeira da Califórnia, percolada com HCl e em seguida com álcool para remoção do excesso de HCl produziu uma curva de titulação condutométrica conforme nos mostra a figura 5.2. A condutância decresce a proporção que o Na^+ é substituído pelo H^+ no complexo, ao passo que quando Na^+ desloca o Al^{+3} a condutância aumenta.

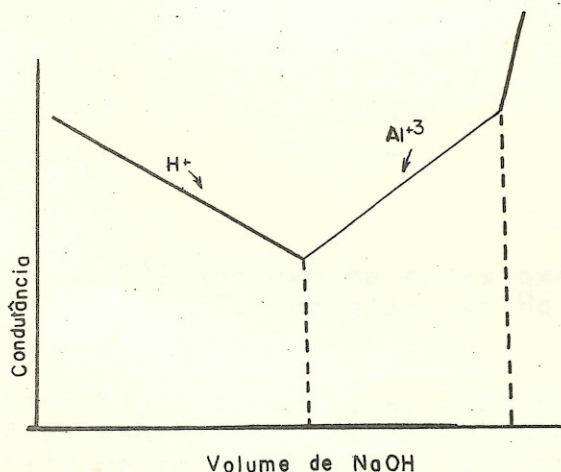


Fig. 5.2 Relação entre a condutância de uma suspensão de solo e o volume de uma solução de NaOH. O solo havia sido lavado previamente com HCl e em seguida com álcool.

O segundo ponto final na maioria dos solos, não é possível devido a influencia da carga pH-dependente. Considerando ainda que a maioria dos solos possui muito pouco H^+ permutável, as

curvas de titulação condutométrica não constituem geralmente um método útil para estudo dos solos ácidos.

Saturação de Bases

A saturação de bases é definida simplesmente como a saturação com os cations metálicos Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} e é geralmente expressa como uma percentagem da CTC. Se a CTC incorporava lores pH-dependentes, deve-se decidir qual a quantidade desse componente da CTC que devesse ser incluído, ou qual o pH que devesse ser usado como ponto de referencia.

Se determinarmos a CTC a um pH igual ao do solo, todos os solos estarão aproximadamente 100% saturados de bases, caindo quando aparecem valores de pH ácidos onde o Al^{+3} começa a acumular. Da mesma forma, se os solos não possuem nenhuma carga permanente, eles permanecem saturados de bases aproximadamente 100% até que estejam completamente desprovidos de cations básicos. A figura 5.3 nos mostra uma representação idealizada dessas ideias em forma gráfica.

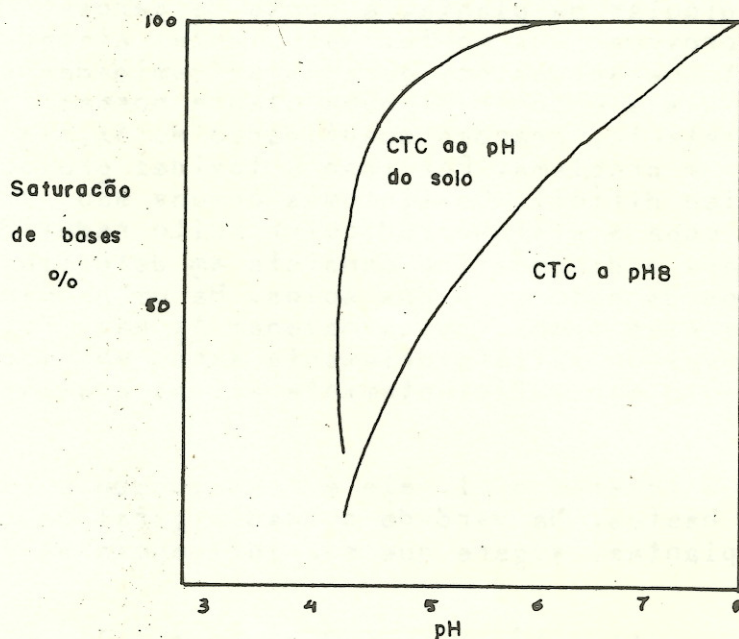


Fig. 5.3 Relação entre a saturação de bases e o pH, tomando como base a CTC determinada a pH8 e a CTC determinada ao pH do solo.

O pH do Solo e o Crescimento das Plantas

Plantas cultivadas em solução nutritiva, crescem satisfatoriamente numa faixa de grandes variações de pH, se as doenças forem controladas e houver ausência de toxidez ou deficiên-

cias. Os dados para tomates, por exemplo, mostram que aos pH 3 e 9 houve quedas de crescimento, mas entre pH 4 e 8 o crescimento foi uniforme. Muitas plantas ainda se desenvolvem bem, mesmo quando os valores de pH descem até 4. Os citrus se desenvolvem mais satisfatoriamente quando o pH se aproxima de 4 em solução nutritiva porque as doenças das raízes são mais fáceis de se controlar quando o pH se acha nesse valor, do que quando atinge valores mais elevados.

Se os ions H^+ ou OH^- não são diretamente tóxicos numa vasta faixa de valores pH, os efeitos da acidez do solo agem indiretamente através dos efeitos do pH sobre as doenças, a toxidez e as deficiências, posto que o efeito do pH nos solos ácidos é um efeito indireto e há inúmeros fatores relacionados ao pH; o pH ótimo do solo, para efeito de desenvolvimento das plantas, encontra não uma única resposta, mas inúmeras, dependendo do tipo específico da cultura e do solo. Alguns fatores relacionados ao pH, que influenciam o desenvolvimento das plantas, serão discutidos a seguir.

A. Alumínio. Um ppm de Al solúvel é tóxico para um certo número de plantas cultivadas. O alumínio interfere nas funções biológicas do sistema radicular da planta, a ponto de cercear o crescimento das raízes e provocar sua morte. Nas plantas atacadas pela toxidez do Al, o Al que se desloca para as extremidades superiores não é maior do que a encontrada numa planta normal. Suas raízes armazenam, entretanto, grandes quantidades de Al, mas sua separação dos solos é um problema. Por isso a toxidez provocada pelo Al é de diagnóstico difícil. Os sintomas comuns são crescimento deficiente da copa e sistema radicular muito reduzido. Uma técnica possível para o diagnóstico consiste em determinar o Al solúvel nos extratos de saturação dos solos. Há um pequeno número de plantas, entre elas o chá, que armazenam Al nas folhas e de fato não se desenvolvem satisfatoriamente, senão em locais onde as condições do solo são suficientemente ácidas e exista Al disponível.

Nas plantas que toleram o Al, êle é translocado e acumulado nas folhas e nas hastes. Na verdade o quadro geral do comportamento do Al nas plantas, sugere que sua influencia se restringe as raízes.

A relação entre o Al solúvel e o pH das soluções, achase ilustrado na figura 5.4. Há pouca ou quase nenhuma ocorrência de Al solúvel em valores de pH entre 5.2 e 7.5. O Al solúvel nos solos é extremamente variável. Nos valores de pH entre 4 e 5, o Al permutável pode ser alto ou baixo, dependendo da natureza do solo e da concentração de eletrólitos, cujo aumento provoca um aumento na concentração de Al solúvel. Nos solos com pouca ou nenhuma carga permanente há pouca ou nenhuma formação de Al permutável e o Al solúvel é naturalmente baixo, ao passo que os solos com carga permanente apresentam Al permutável e pro-

vavelmente contém elevado teor de Al solúvel. Nos solos turfosos com pouco ou nenhum material inorgânico, não se encontra Al permutável ou solúvel.

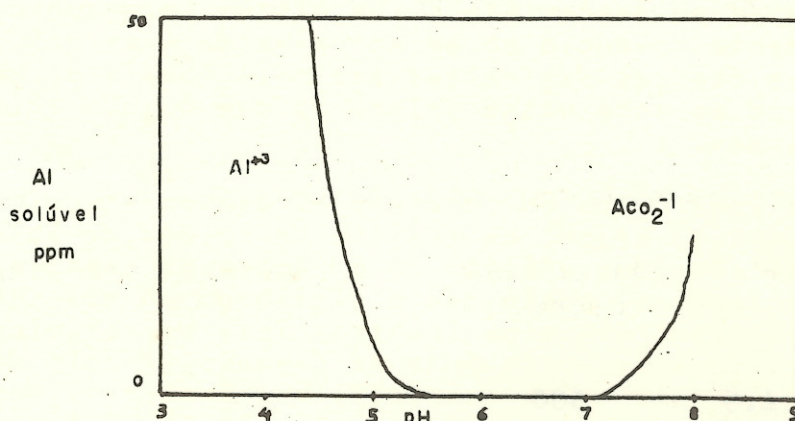


Fig. 5.4 Relação entre o Al solúvel e o pH das soluções.

Os solos muito arenosos, nos quais a maior parte do material ativo é formado pela matéria orgânica, são muito semelhantes aos solos turfosos, quanto ao comportamento do Al.

Os dados da tabela 5.2 e 5.3 relativos à toxidez ácida de um solo a nordeste dos Estados Unidos (Brown et al. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 15:240. 1951) indicam que o Al foi o agente tóxico.

Tabela 5.2

Crescimento dos tomateiros em relação ao tratamento do solo ácido.

Tratamento	pH ao término do experimento	Matéria seca das plantas (g por vaso)
Na_2CO_3	5.7	9.5
$Ca(OAc)_2$	5.2	8.8
$CaCO_3$	5.4	7.5
$Ca(OH)_2$	5.0	6.6
$CaCl_2$	4.3	0.1
$CaSO_4$	4.4	0.5
Nenhum	4.4	0.5

O cálcio suprido em forma de $CaCl_2$ não produziu qualquer efeito benéfico sobre o crescimento das plantas e o Na_2CO_3 produziu o

mais elevado rendimento e desse modo a deficiência do Ca não foi o fator causador do fraco crescimento. Não houve sintoma de toxidez pelo Mn e também não houve nenhuma relação entre o crescimento e o Mn extraído pela solução de Morgan.

Tabela 5.3

Al e Mn solúveis na solução de Morgan (NaOAc - HOAc, pH4.8) em relação ao crescimento dos tubérculos das batatas.

Tratamento tons por acre	pH	Al solúvel Libras/A	Mn solúvel Libras/A	Tubérculos g/vaso
nenhum	4.9	500	75	20
3CaCO ₃	6.2	50	0	48
12 ferti- lizante fosfatado	4.9	100	75	49

Qualquer tratamento que aumentasse o pH, aumentava os rendimentos e qualquer tratamento que diminuísse o Al extraído pela solução de Morgan, aumentava os rendimentos. Os efeitos dos tratamentos fosfatados na redução da toxidez do Al são bem conhecidos. Neste experimento uma aplicação farta de P não elevou o pH mas reduziu o Al extraído e aumentou o rendimento das batatas.

B. Manganez. A concentração de 10 ppm de Mn é tóxica para grande número de plantas cultivadas. Os sintomas de toxidez aparecem nas folhas e elevadas concentrações de Mn ocorrem nas partes aéreas da planta. Os níveis tóxicos vão usualmente a 1000 ppm ou mais nas folhas ou nos limbos, mas isso varia com as espécies.

A toxidez pelo manganez pode ser encontrada a valores de pH mais elevados que os encontrados na toxidez pelo Al. Esses dois tipos de toxidez são frequentemente associados, embora nem sempre. Todas as combinações possíveis de toxidez pelo Mn e Al, são possíveis.

C. Cálcio e Magnésio. As deficiências desses elementos são a causa do fraco desenvolvimento das plantas em alguns solos ácidos. As deficiências de Ca têm sido determinadas em certo número de casos e existem grandes áreas que necessitam de um tratamento com calcáreo dolomítico para suprimento tanto de Ca como de Mg. Há, entretanto, muitos solos ácidos que são bem supridos tanto por Ca como por Mg, nos quais o calcáreo é usado ape-

nas como um recurso para elevar o pH visando reduzir a toxidez do Al e do Mn.

D. Outros Elementos. A disponibilidade da maioria dos elementos é influenciada pelo pH. As disponibilidades do Mn, Zn e Fe, sofrem uma redução com a elevação do pH, ao passo que do Mo se eleva. A mais elevada disponibilidade de P se verifica onde os valores pH se situam entre 6 e 7, não obstante haja exceções a esta regra geral.

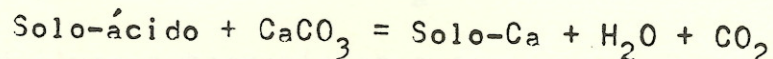
E. Efeitos Microbiológicos. Alguns legumes se adaptam mal em solos ácidos devido a escassa sobrevivência, ou fraca atividade, das bactérias fixadoras de N sob condições ácidas. Sob condições ácidas, a taxa de decomposição microbiana de matéria orgânica dos solos é baixa. Acresce que o pH exerce influência sobre os organismos de vários tipos propagadores de doenças, incluindo o Actinomyces Scabies.

Portanto, levando em consideração todas as condições de solo conhecidas, não é de admirar a não existência de uma resposta simples a indagação de qual seria o pH ótimo para determinada cultura. Quando entra em consideração a variabilidade das culturas e das condições de solo, há muitos valores de pH em que é possível um desenvolvimento satisfatório das plantas.

Necessidade de Cal

A necessidade de cal de um solo ácido pode ser definida como a quantidade de CaCO_3 ou equivalente em CaCO_3 de outros materiais, como a dolomita, capazes de trazer o pH ao ponto ótimo para a combinação solo e cultura. Isto pressupõe que o pH ótimo tenha sido previamente determinado através de experimentos de campo ou estufa. A necessidade de cal pode também ser definida como o CaCO_3 necessário para trazer o pH ate qualquer valor, arbitrariamente escolhido, como por exemplo, 6.5. O valor 6.5 é desejável para culturas sensíveis aos ácidos, como a alfafa, por exemplo.

Do ponto de vista químico o ponto final da reação



é atingido quando há um leve excesso de CaCO_3 ao ser atingido o equilíbrio. O pH deste ponto é dependente da pressão do CO_2 mas a uma pressão de CO_2 de 0.0003 atmosferas, que é a média para condições normais, o pH deverá estar em torno de 8.3. Na prática o ponto final situa-se mais ou menos em 7.5.

O ponto final na reação com CaCO_3 não tem aplicação nas condições de campo porque não há necessidade de trazer o pH até

êste ponto. Alguns solos prèviamente selecionados acusam deficiências de Mn e Fe quando os valores pH estão acima de 7, criando uma situação chamada de danos por excesso de calagem.

A reação dos solos ácidos com CaCO_3 produz essencialmente três tipos de curvas que se acham apresentadas graficamente na figura 5.5.

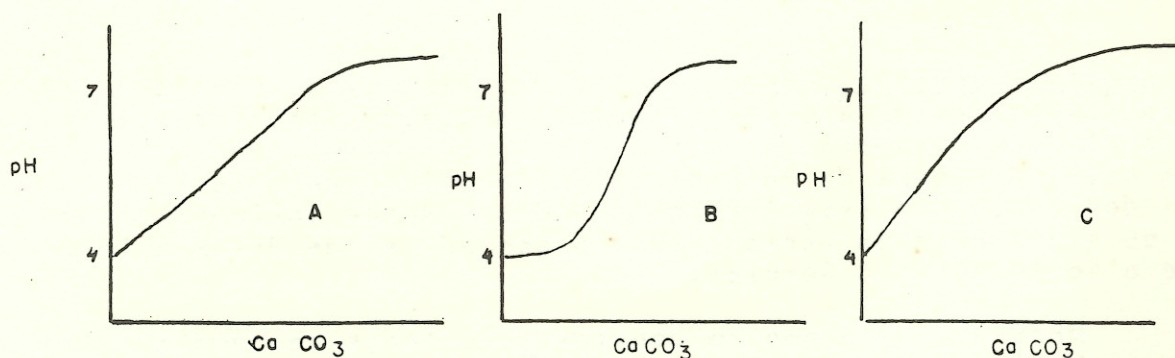
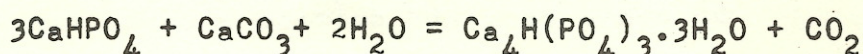
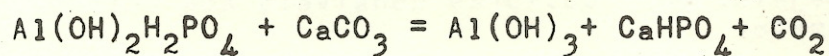


Fig. 5.5 Relação entre o pH e a quantidade de CaCO_3 adicionada.

A maioria da parte superficial dos solos apresentam curvas do tipo A, a curva do tipo B é encontrada em alguns solos mi-nerais com teores substanciais de Al permutavel e a do tipo C é encontrada em solos com elevados teores de caolinita e Fe_2O_3 e que, praticamente, não apresentam carga permanente.

O tempo requerido para a obtenção de um equilíbrio sob condições ideais, isto é, CaCO_3 finamente pulverizado e bem misturado com o solo e este armazenado úmido a temperatura ambiente, é de tres a quatro semanas. Esse tempo sera mais prolongado se não forem respeitadas as condições ideais. O equilíbrio verdadeiro demora provavelmente um pouco mais a ser alcançado mesmo sob as condições ideais, devido ao grande numero de reações colaterais que ocorrem lentamente. Um exemplo dessas reações colaterais é



que leva meses para alcançar o equilíbrio devido à lentidão com que se dissolve a variscita e devido a demora da precipitação do fosfato dicalcico e sua conversão em fosfato octo calcico.

Métodos de Determinação da necessidade de Cal

A. Saturação de Bases. Quando se estabelece uma correlação entre o pH e a saturação de bases para determinada faixa

de valores de um solo, o montante de calcáreo necessário para modificar o pH através quaisquer intervalos pode ser calculado por estimativa. As determinações necessárias são as do pH e da CTC pelos mesmos métodos usados para se estabelecer a relação entre a saturação de bases e o pH. A desejada mudança do pH é obtida através da correspondente mudança na saturação de bases; multiplicando o aumento da saturação pelo CTC obtém-se a necessidade de cal em meq por 100 gramas.

A conversão em peso por unidade de área do solo depende do volume de solo ao qual o calcáreo deverá ser misturado e da unidade de área que for considerada. Um meq de CaCO_3 por 100g é igual a 1000 libras de CaCO_3 por acre e seis polegadas de profundidade, se o peso específico aparente do solo for 1.3.

A relação pH-saturação de bases usada em uma área não deve ser usada para outra área sem que se tenha uma idéia das diferenças dos solos. Existe a possibilidade de as curvas correspondentes ao pH-saturação de bases serem diferentes em solos de material de permuta radicalmente diferente.

B. Incubação. A incubação de amostras substanciais (500 a 1000 gramas) com diferentes quantidades de calcáreo até se completar o equilíbrio produz uma curva na qual a necessidade de cal pode ser determinada para qualquer pH. Este método tem sido usado como padrão para calibrar métodos mais rápidos porém mais empíricos. Para se estimar as quantidades de CaCO_3 a serem adicionadas, determina-se a acidez do solo por meio de solução de BaCl_2 contendo triethanolamina para tamponizar a solução em pH 8.0. Em seguida adiciona-se as amostras a serem incubadas CaCO_3 equivalente a 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0 vezes a acidez determinada.

C. Métodos que usam Soluções Tamponizadas. Certo número de métodos tem sido desenvolvidos para se usar a depressão do pH de uma solução tamponizada como um índice para a carência de calcáreo. A depressão do pH quando o solo é adicionado a tais soluções é calibrada contra a necessidade de cal determinada por incubação. Um método semelhante, desenvolvido em Ohio, usa como componentes tamponadores: triethanolamina, P-nitrofenol, KCrO_4 e Ca(OAc)_2 . A solução tampão é ajustada a um pH de 7.5 e requer 2.6 a 2.7 meq de HCl para chegar a um pH de 3.5 com uma curva de titulação retilínea entre esses dois valores.

D. Métodos de Extração. Vários reagentes usados incluem Ca(OAc)_2 a pH7 e BaCl_2 com triethanolamina a pH8.0. Esses métodos são satisfatórios quando calibrados contra experimentos de campo ou estufa, ou contra a necessidade de cal determinada pelo método de incubação.

Fator de Calagem

Este fator é definido como o calcáreo realmente necessário no campo, para trazer o pH a um certo valor, dividido pela estimativa obtida no laboratório, ou na estufa. O fator de calagem depende do método de laboratório usado mas situa-se geralmente em torno de 2. Se as condições ideais de uma mistura perfeita de CaCO_3 puro com um determinado volume de solo forem conseguidas no campo e o CaCO_3 reagiu completamente, o fator de calagem deve ter sido causado pelo deslocamento do calcáreo até uma profundidade abaixo da camada de deposição do calcáreo ou por um método de laboratório que subestima a necessidade de cal.

Muitos dos fatores de calagem registrados são indubitavelmente causados pela mistura deficiente, tempo insuficiente de reação sob condições de calor úmido, uso de calcáreo de granulação grosseira que requer muitos anos para reagir, ou ainda a uma avaliação deficiente das impurezas do calcáreo.

Os calcáreos, ou melhor, os cations Ca e Mg dos mesmos migram com maior velocidade nos solos contendo argilas caulínicas do que nos solos com argila do tipo 2:1. Nas regiões subtropicais e tropicais, onde a precipitação é elevada, os solos podem acusar um elevado fator de calagem devido ao mais fácil movimento daqueles cations no perfil.

6. SOLOS ALCALINOS

A maioria dos solos alcalinos é encontrada nas regiões áridas onde a lixiviação não removeu o CaCO_3 ou os cations permutaveis. Muito embora as regiões áridas não estejam definidas ou cartografadas com precisão, elas são regiões nas quais a irrigação é uma necessidade para se obter produção da maioria das plantas cultivadas. Uma característica comum a todas as regiões áridas é que em determinados anos elas podem ser extremamente áridas e são esses anos áridos que determinam o tipo de vegetação e o uso que se poderá fazer da terra.

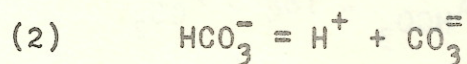
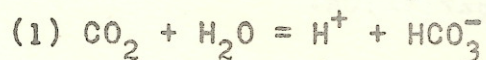
Os solos das regiões áridas são de muitos tipos e variedades mas a maioria deles contém carbonatos de Ca e Mg. Esses carbonatos podem provir da rocha mãe ou formados no proprio local pela reação do H_2CO_3 com o Ca libertado dos minerais do solo por hidrólise ou dissolução ou ainda pela precipitação dos ions Ca^{+2} e HCO_3^- trazidos pela agua procedente de outras áreas.

Muitos solos de regiões áridas contém sais solúveis que reagem com o complexo de troca ou precipitam para formar compostos ligeiramente solúveis, como o gesso. Os sais reduzem o desenvolvimento das plantas e determinam a proporção dos varios cations no complexo de troca, influenciando assim grandemente o uso e a recuperação dos solos.

A produção de muitas culturas nas regiões áridas depende da irrigação e da qualidade da agua usada na irrigação. Sais totais, as proporções dos varios cations e anions nesses sais, os teores de boro e lítio, são fatores que influenciam a qualidade de agua.

Carbonato de cálcio

As três reações seguintes acham-se envolvidas na precipitação e na dissolução do CaCO_3 :



da reação (1) destacamos a primeira constante de dissociação de H_2CO_3 como

$$K_1 = \frac{A_H + A_{HCO_3}}{A_{CO_2} A_{H_2O}} = 4.45 \times 10^{-7}$$

A atividade da água é igual à unidade e $A_{CO_2} = C P_{CO_2}$, onde P_{CO_2} é a pressão parcial de CO_2 em atmosfera e C é a constante de solubilidade igual a 0,0344 à temperatura de 25° C. Esta constante é deduzida da lei de Henry que estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é igual a uma constante multiplicada pela pressão parcial do gás sobre o líquido.

A constante de dissociação do ion HCO_3^- é

$$K_2 = \frac{A_H A_{CO_3}}{A_{HCO_3}} = 4.69 \times 10^{-11}$$

e a constante do produto de solubilidade do $CaCO_3$ é

$$K_{SP} = A_{Ca} A_{CO_3} = 4.82 \times 10^{-9}$$

à temperatura de 25° C. As combinações dessas equações produzem as seguintes equações

$$A_{CO_3} = \frac{K_1 K_2 C P_{CO_2}}{(A_H)^2} \quad A_{Ca} = \frac{K_{SP} (A_H)^2}{K_1 K_2 C P_{CO_2}}$$

relacionando as atividades dos ions CO_3^{2-} e Ca^{+2} à pressão do CO_2 e a atividade do ion H^+ .

Outra equação interessante é derivada da conversão da equação de K_1 em sua forma logarítmica.

$$\log K_1 = \log A_H + \log A_{HCO_3} - \log C P_{CO_2}$$

ou

$$pK_1 = pH - \log A_{HCO_3} + \log C P_{CO_2}$$

ou

$$pH = pK_1 + \log A_{HCO_3} - \log C P_{CO_2}$$

o valor para $\log A_{\text{HCO}_3}$ é igual a $\log \gamma_{\text{HCO}_3} + \log M_{\text{HCO}_3}$ e $\log \gamma_{\text{HCO}_3} = -0.509\sqrt{u}$ segundo a lei dos limites de Debye-Hu-
chel. Fazendo as substituições, a equação se transforma:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 - 0.509\sqrt{u} + \log \text{HCO}_3 - \log C \text{ P}_{\text{CO}_2}$$

onde $u = 1/2 (M_1 Z_1^2 + M_2 Z_2^2 + \dots)$ e M representa as concentra-
ções molares e Z é a valência. Quando esta
equação é aplicada aos dados da tabela 6.1, uma relação retili-
nea é encontrada entre o pH e o $-\log$ da pressão de CO_2 , com um
pH de 6 a 1 atmosfera de pressão de CO_2 e um pH de 8.3 a
0.0003 de atmosfera de CO_2 .

Tabela 6.1

Pressão do dióxido de carbono e concentrações de HCO_3^- e Ca^{+2} nu-
ma suspensão de calcita.

Pressão de CO_2 atmosferas	Concentração de	
	HCO_3^-	Ca
	molaridade	
0.00031	1.02×10^{-3}	0.52×10^{-3}
0.00093	1.50×10^{-3}	0.76×10^{-3}
0.0069	3.01×10^{-3}	1.51×10^{-3}
0.016	4.01×10^{-3}	2.01×10^{-3}
0.043	5.76×10^{-3}	2.87×10^{-3}
0.112	8.06×10^{-3}	4.03×10^{-3}
0.968	1.78×10^{-2}	8.91×10^{-3}

Os dados na tabela 6.1 são para um sistema de calcita em
suspensão aquosa. Whitney e Gardner (Soil Sci. 55:127 1943) cons-
tatarem que em cada um de 18 solos calcareos examinados o pH ver-
sus \log da pressão CO_2 produzia uma linha reta exceto que os va-
lores pH eram mais elevados do que a calcita em alguns so-
los e mais baixos em outros.

Considerando que o pH de um solo neutro ou alcalino é va-
riável dependendo da pressão de CO_2 , qualquer determinação iso-
lada pode ser considerada como um ponto sobre um pH versus a
curva de pressão CO_2 e não como um valor constante. Devido ao fa-

to de que a pressão de CO_2 no solo é geralmente mais elevada que na atmosfera, o pH do solo "in loco" é usualmente mais baixo que o determinado numa amostra destorroadada. Considerando que o HCO_3^- e o Ca^{+2} solúveis aumentam com a elevação da pressão de CO_2 , um solo calcareo pode conter um teor maior de Ca^{+2} e HCO_3^- solúveis que o determinado numa amostra que tenha sido coletada e secada antes da análise.

Se convertermos a equação

$$\frac{A_{\text{Ca}} P_{\text{CO}_2}}{(A_{\text{H}})^2} = \frac{K_{\text{SP}}}{K_1 K_2 C} = 6.71 \times 10^9$$

em sua forma logarítmica, obteremos

$$\text{pH} - 1/2 \text{pCa} = 4.91 - 1/2 P_{\text{CO}_2}$$

o que significa que para qualquer valor de P_{CO_2} , $\text{pH} - 1/2 \text{pCa}$ é uma constante. Para a calcita esta constante é 5.56 com $-\log P_{\text{CO}_2} = 1.36$. Sterling Olsen, de Fort Collins, Colorado, constatou CO_2 que o CaCO_3 em alguns solos calcareos acusavam valores $\text{pH} - 1/2 \text{pCa}$ mais elevados que a calcita, o que significa que o CaCO_3 nesses solos é mais solúvel que a calcita.

Outra equação útil no estudo da precipitação do CaCO_3 proveniente do Ca^{+2} e HCO_3^- da água de irrigação é

$$\text{pH} = \text{pK}_2 - \text{pK}_{\text{SP}} + \text{p}^{\text{Ca}} + \text{p}^{\text{HCO}_3} - 1.018 \sqrt{u}$$

onde o pH é aquele que seria encontrado numa suspensão de calcita a quaisquer concentrações de Ca^{+2} e HCO_3^- . Se o pH do solo é mais elevado que o pH calculado de determinada água, o CaCO_3 se precipitará da água a proporção que ela passe a ser solução do solo. Uma discussão mais detalhada desta equação será apresentada na seção sobre qualidade da água.

Gesso

A constante do produto de solubilidade do CaSO_4 é

$$K = A_{\text{Ca}} A_{\text{SO}_4} = \gamma_{\text{Ca}} \text{Ca} \gamma_{\text{SO}_4} \text{SO}_4 = 3 \times 10^{-5}$$

$$\text{ou } \log K = \log (\text{Ca})(\text{SO}_4) + \log \gamma_{\pm}^2$$

onde γ_{\pm} é o coeficiente de atividade de CaSO_4 . Posto que o valor γ_{\pm} é sempre menor que a unidade, o produto da concentração do ion (ICP) de Ca^{+2} e SO_4^{-2} é muito mais elevada que K . O valor de γ_{\pm} decresce a proporção que a concentração ionica u da solução aumenta e assim o ICP do gesso aumenta com o aumento de u . Os valores p^{ICP} de 2.5, 2.8, 3.0, 3.2, 3.5, 3.64 são encontrados nos valores \sqrt{u} de 1.14, 0.775, 0.61, 0.47, 0.32 e 0.25 respectivamente. Um grafico de p^{ICP} versus \sqrt{u} pode ser usado para se encontrar o p^{ICP} ou ICP para quaisquer valores atribuidos a u .

A solubilidade do gesso na água sem a presença de qualquer outro sal é 30 meq por litro, mas se 40 meq de NaCl são adicionados, haverá uma dissolução de 36.7 meq de gesso. Em uma agua de drenagem na California, o teor de Ca^{+2} era de 25 meq por litro e o SO_4^{-2} era 55 meq por litro. Quando se fez o cálculo de γ e o ICP foi calculado de \sqrt{u} , o valor achado foi 3.47 que é muito próximo do calculado através das concentrações, medidas, de Ca^{+2} e SO_4^{-2} . Portanto, a supersaturação aparente de CaSO_4 foi causada por um aumento em u .

Boro

O boro acumula-se no leito dos lagos das regiões áridas e também nos solos irrigados. Devido ao fato de que poucos ppm de boro solúvel sejam tóxicos para muitas plantas o B acumulado reduz o rendimento das culturas economicas. A quantidade de Boro nas águas de irrigação e as reações do B com os solos são, portanto, fatores importantes na irrigação para fins agrícolas.

Vários pesquisadores têm demonstrado que a reação de B com qualquer solo pode ser descrita pela equação da adsorção de Langmuir. Esta equação pode ser apresentada como

$$\frac{X}{m} = \frac{K b C}{1 + K C}$$

onde X/m = quantidade de B adsorvido por unidade de peso do solo, K é uma constante que exprime a afinidade do solo pela adsorção de B, b é um maximum de adsorção e C é a concentração de B na solução em equilíbrio. A apresentação grafica desta equação é apresentada na figura 6.1.

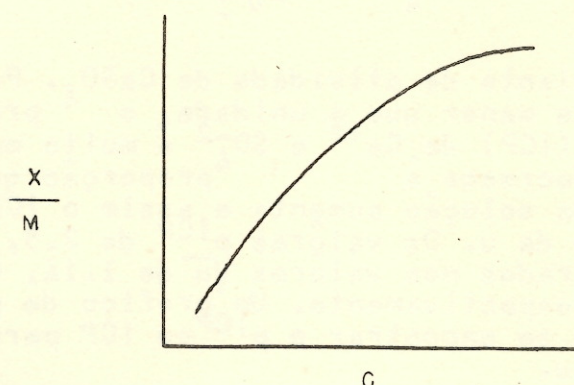


Fig. 6.1 Relação entre a quantidade de B adsorvido por unidade de peso do solo e a concentração de equilíbrio do B em solução.

A equação de Langmuir descreve o comportamento do B na maioria dos solos no estado úmido. Com a repetição dos ciclos de umedecimento e secagem, a quantidade de B retida pelo estado sólido aumenta e C se torna menor de modo que a relação de X/m para C se transforma numa linha reta e não segue a equação de Langmuir. Entretanto, essa equação descreve o comportamento adequadamente para fins práticos.

A referida equação prevê que, quando um solo é submetido pela primeira vez a irrigação com uma água contendo B será necessário um certo número de irrigações ou um certo decurso de anos para se obter um valor C bastante amplo para se tornar tóxico. A adsorção pela fase sólida tampona a solução de solo contra elevações rápidas da concentração de B. E uma vez atingido o nível tóxico de B, devido a provimento pela fase sólida, será necessária uma lixiviação do solo mais intensa para a remoção do B do que para os anions solúveis e não adsorvidos.

Em colunas de solo, B é adsorvido e desorvido conforme indicado na figura 6.2.

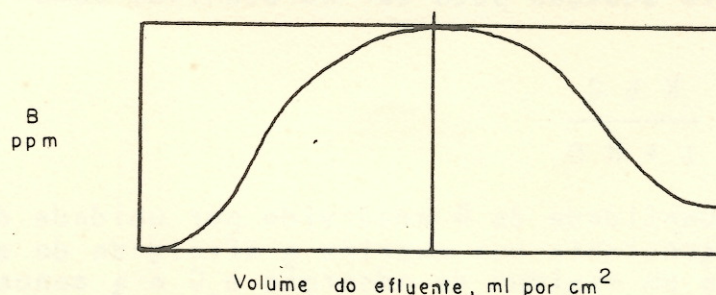


Fig. 6.2 Relação entre a concentração de B e o volume do efluente. Quando a concentração do efluente atingiu a da solução introduzida, a coluna foi lavada com água destilada para determinação da taxa de desorção.

Sais Solúveis

Os sais solúveis se acumulam por evaporação ou por transpiração da água do solo. Muito embora uma pequena quantidade desses sais seja originária da decomposição das rochas, depositada pelas chuvas, erupções vulcânicas e atividades biológicas, as quantidades são tão reduzidas que os solos salinos raramente se formam com sais dessas fontes.

Os sais são transportados até o solo pelos cursos d'água de superfície ou subterrâneas e depositados sobre ou sob a camada de solo por evaporação ou evapo-transpiração. O único meio efetivo de remoção é por lixiviação (penetração da água através do solo). A lixiviação pode ser desempenhada pela água das chuvas ou provocada, usando-se a mesma água que salinizava o solo.

A quantidade de água necessária para penetrar no solo e manter os sais a um nível baixo, define a lixiviação necessária que é geralmente expressa como uma percentagem da água total adicionada. A lixiviação necessária é um conceito desejável, mas não há um meio prático de se aplicá-lo diretamente na prática da irrigação. Uma análise periódica do solo em relação aos sais solúveis, indica se a prática da irrigação está adequada, mas não há meios para se determinar a percentagem de lixiviação diretamente.

Acúmulo de sódio

O acúmulo de Na trocável tem relação com a proporção entre Na e Ca + Mg na água de irrigação, com a precipitação de Ca e Mg para formar sais insolúveis à medida que a água de irrigação vai se transformando em solução de solo, e com a afinidade do solo por Na versus cations divalentes.

A. Razão de Adsorção do Sódio. A equação de Gapon na forma

$$\frac{\text{NaX}}{(\text{Ca} + \text{Mg}) \text{X}} = K \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}}}$$

na qual Na X e (Ca + Mg) X são as quantidades de cations permutáveis em meq por 100 g e os cations solúveis são expressos em milimoles por litro, tem sido usada com sucesso no estudo das relações entre a acumulação de sódio permutável nos solos e os cations solúveis na solução do solo. O segundo membro da equação, $(\text{Na}^+ / \sqrt{\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}})$, é definido pelo Laboratório de Salinidade dos Estados Unidos, como a Razão de Adsorção do Sódio (SAR) e tem as unidades de (mmoles/l)^{1/2}. A expressão usual para SAR é

$$\frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}}{2}}}$$

onde tôdas as concentrações são expressas em meq por litro. O algarismo 2 é meramente usado para converter as concentrações dos cations em unidades de milimoles por l. As concentrações dos cations são usualmente determinadas no extrato de uma pasta saturada, devido a facilidade com que a pasta é feita e uma porção da solução é obtida por filtração a vacuo.

O Laboratório de Salinidade dos Estados Unidos verificou que a percentagem de Na permutavel pode ser estimada do SAR do extrato de saturação com um grau de precisão razoavel, muito embora alguns solos revelem um consideravel afastamento da média. Alguns desses afastamentos são explicados pela equação da camada dupla.

Trabalhos consideráveis de pesquisa têm sido efetuados no sentido de relacionar as razões Na-Ca na fase solida para com o SAR, conforme previsto pela equação da camada dupla. A equação da camada dupla preve que a razão de Na para Ca no complexo de permuta deve crescer com o decrescimo em σ , que é a densidade da carga de superfície. A teoria da camada dupla considera que Na^+ e Ca^{+2} são fontes de carga e que não têm dimensões. Desse modo, um fator constante poderia provavelmente corrigir as diferenças das dimensões efetivas para qualquer dupla de cations.

Bolt (Soil Sci. 79:267. 1955) verificou que a equação da camada dupla predizia as razões Na-Ca em uma argila ilítica quando a densidade de carga da superfície era multiplicada por 1.2. Até cerca de 70% de saturação de Na, a equação da camada dupla e a equação de Gapon são aproximadamente identicas. Nas saturações mais elevadas de Na a equação de Gapon não se ajustou aos dados experimentais, ao passo que a equação da camada dupla o fez a contento.

Trabalho de Bower (Soil Sci. 88:32. 1959) com quatro solos e duas argilas revelou que os dados experimentais para os equilíbrios de troca de Na-Ca e a equação da camada dupla são concordantes quando as densidades de carga de superfície eram multiplicadas por 1.4. Ele demonstrou também que os equilíbrios entre Na e Ca eram aproximadamente os mesmos que entre Na e Ca+Mg de modo que os equilíbrios de troca Na-Ca, que podem ser determinados mais rapidamente, podem ainda ser interpretados geralmente para sistemas que incluem também Mg. A capacidade de troca de cations, a area de superfície e a densidade de carga de superfície para as amostras de Bower são apresentadas na tabela 6.2

Tabela 6.2

Capacidade de troca de cations, área da superfície e densidade de carga de superfície para solos e argilas usados por Bower em seus estudos sobre os equilíbrios Na-Ca.

Solo ou argila	CTC meq/g	Área da superfície m ² /g	Carga meq/cm ²
Chilcott	0.270	162	1.67 x 10 ⁻⁷
Chino	0.434	246	1.76 x 10 ⁻⁷
Esquatzel	0.160	82	1.95 x 10 ⁻⁷
Billings	0.096	42	2.28 x 10 ⁻⁷
Bentonite	0.950	810	1.17 x 10 ⁻⁷
Kaolin	0.041	25	1.64 x 10 ⁻⁷

A um SAR de 100 (mmoles/l)^{1/2} as razões Na-Ca eram aproximadamente 1.2 e 2.2 respectivamente, para a amostra Billings e a argila Bentonita, que eram respectivamente o ponto alto e o ponto baixo na densidade de carga de superfície.

Os trabalhos efetuados por P.F. Pratt na Universidade da California, em Riverside, demonstraram que a equação da camada dupla prediz qualitativamente a acumulação de Na nos solos. As razões Na-Ca na fase adsorvida concordaram bem com a equação, quando o $\frac{1}{\text{pH}}$ foi multiplicado por um fator para cada solo. A média desses fatores era 1.4. Em certo número de argilas montmorilloníticas os dados experimentais e a equação também concordavam quando o $\frac{1}{\text{pH}}$ das argilas era multiplicado por 1.4.

A equação da camada dupla prediz que a proporção que o CTC decresce com a queda no pH, o $\frac{1}{\text{pH}}$ deve decrescer e produzir um aumento na adsorção do Na para Ca. Para verificar esta idéia, equilíbrios de troca foram testados com certo número de solos com valores pH de 5, 6, 7 e 8. Os dados relativos a um desses solos são mostrados na figura 6.3. O solo escolhido foi uma amostra de solo Aiken, da região costeira da California Setentrional. Outras amostras de solos minerais e duas de solos orgânicos apresentaram o mesmo tipo de resultados.

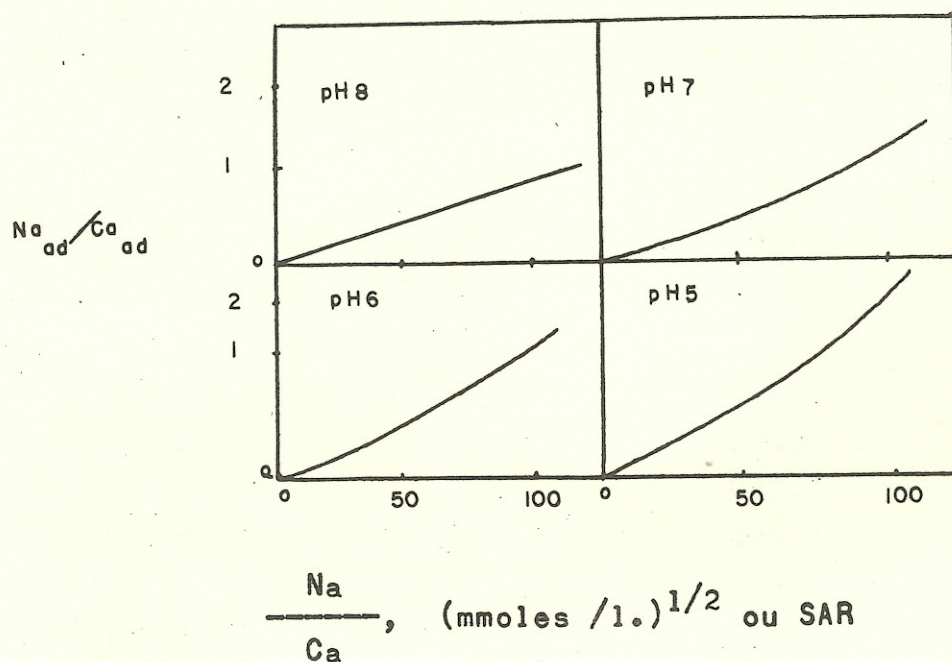


Fig. 6.3 Relações entre a razão de adsorção de Na para Ca e o SAR para quatro valores de pH.

Outro trabalho efetuado na California nos mostra que os equilíbrios de troca Na-Ca podem ter relação com o tipo de minerais no solo. Os dados a respeito são apresentados na tabela 6.3. Os equilíbrios Na-Ca em solos contendo apenas pequenas quantidades de matéria orgânica, e principalmente argilas montmorilloníticas e illíticas, parecem enquadrar-se num modelo tal que uma equação de regressão geral relativa a percentagem de Na permutável (ESP) para a razão de adsorção do sódio (SAR) seria útil. Esta idéia vem reforçar o uso da relação entre SAR e ESP conforme sugestão contida no manual nº 60 do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. Os solos contendo grandes porções de matéria orgânica e os solos dominados por caolinita e argilas amorfas parecem enquadrar-se numa regressão diferente, porém igualmente útil, de ESP para SAR e os solos contendo várias misturas se enquadrariam entre esses dois grupos. Estas conclusões são confirmadas pelos dados de Bower ao constatar que a caolinita, com uma densidade de carga de superfície mais elevada que a da montmorillonita apresentava razões mais baixas de adsorção de Na para Ca a um determinado SAR.

Tabela 6.3

Razões da adsorção de Na para Ca partindo de soluções em equilíbrio, com $\frac{Na}{\sqrt{Ca}}$ igual a 100 (mmoles/l)^{1/2} para amostras originais e amostras de solos tratados com H₂O₂ - com predomínio de argilas montmorilloníticas e illíticas ou de argilas amorfas e caoliníticas.

Solo nº	% de C no solo original	Relação entre o Na adsorvido e o Ca adsorvido	
		Solo original	Solo tratado com H ₂ O ₂
<u>Solos com predomínio de argilas montmorilloníticas e illíticas</u>			
24	0.2	1.68	1.66
3	0.7	1.58	1.67
6	1.4	1.78	1.75
13	2.2	1.80	1.76
25	3.5	1.55	1.94
30	9.5	0.95	1.67
29	15.1	0.80	1.78
<u>Solos com predomínio de argilas amorfas e caoliníticas</u>			
8	0.8	0.93	0.92
19	2.0	1.00	1.35
12	3.2	0.86	1.10

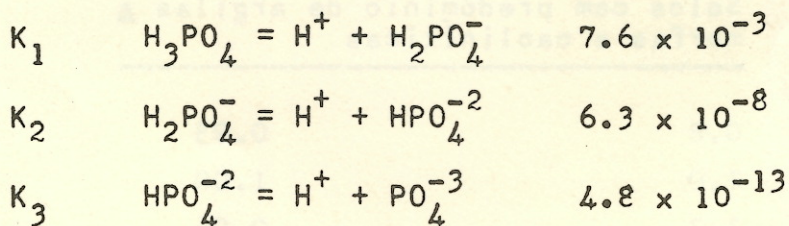
7. FOSFORO

Duas suposições básicas têm sido usadas para o estudo da química do P nos solos. A primeira admite que o P inorgânico existe em forma de compostos químicos distintos como a variscita e o fosfato dicálcico e que esses compostos controlam a solubilidade e a disponibilidade de fosforo para as plantas. A outra pressupõe que as superfícies ativas no solo adsorvem e desorvem o P e que a sua disponibilidade é controlada por essas reações de superfície. Parece que, tanto a precipitação como a dissolução dos compostos de P, bem como a adsorção e a desorção sobre as superfícies podem ocorrer no mesmo solo e no mesmo tempo, sendo o comportamento de P, em torno das faixas ou grânulos de fertilizantes, controlado e melhor explicado pelas reações de precipitação e solubilidade dos compostos distintos e pelas reações em solução diluída, enquanto que em pontos afastados das faixas de fertilizantes, melhor explicados como reações de adsorção-desorção. Estas duas ideias se completam quando levamos em consideração que a taxa de dissolução do fosfato dicálcico se relaciona com o tamanho de suas partículas.

Tanto a precipitação como a solubilidade, bem como as reações de adsorção-desorção na superfície são discutidas nesta seção.

Ácido Ortofosfórico

A maior parte de química do fósforo nos solos diz respeito aos ânions deste ácido. Quando o H_3PO_4 é titulado com NaOH, três constantes de dissociação são determinadas. São elas



Os valores pK correspondentes são 2.12, 7.20 e 12.32 respectivamente. Visto que os valores pK representam, ou são iguais ao pH na metade da curva de titulação, H_3PO_4 é a forma dominante do P solúvel quando os valores pH são menores que 2.1 e PO_4^{3-} é o ion dominante em solução de valores do pH 12.3. Ambos estão fora da faixa de pH dos solos e, portanto, na solução de solo, os ions dominantes são $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} . Com valores de pH acima de 7.2, HPO_4^{2-} é dominante e em valores de pH mais baixos, o $H_2PO_4^-$ é dominante. A concentração relativas das varias formas de P em relação ao pH é ilustrada na figura 7.1.

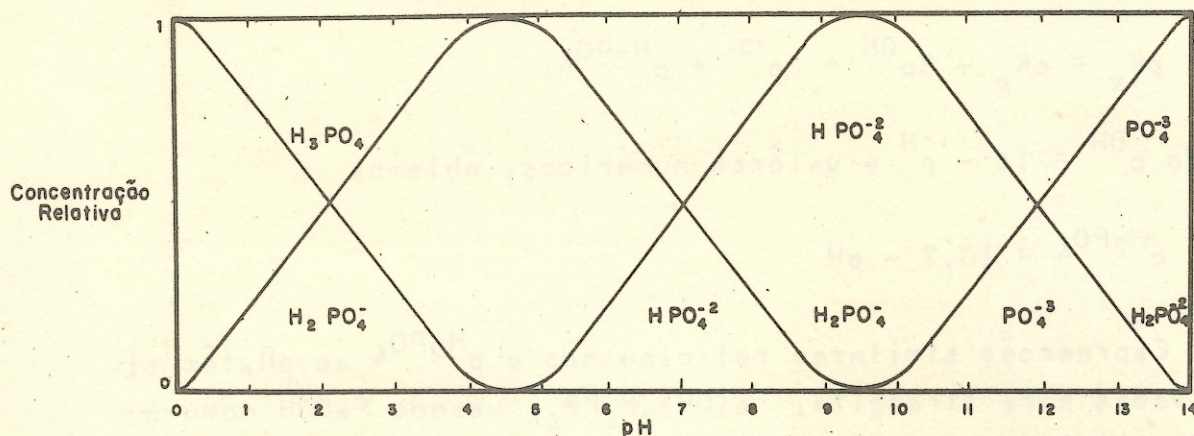


Fig. 7.1 Relação entre a concentração relativa dos ions fosfatados e o pH.

Entretanto, em todos os valores de pH, os três anions distribuem-se de acordo com as constantes de dissociação e nos valores de pH encontrados nos solos até anion o PO_4^{3-} existe de fato, muito embora em concentrações extremamente baixas, dependendo do pH. Assim, com valores de pH 7 e 8, formam-se precipitados de PO_4^{3-} com Ca e a valores de pH mais baixos, são formados precipitados de HPO_4^{2-} muito embora o anion $H_2PO_4^-$ seja predominante em solução com pH inferior a 7.2.

Ortofosfatos insolúveis

Os anions do ácido ortofosfórico reagem com Ca, Mg, Al, Fe, NH_4^+ , OH e F para produzirem uma ampla variedade de precipitados. Suas reações mais importantes são com Ca, Fe, Al. As constantes do produto de solubilidade tem sido determinadas para certo número de compostos mais simples envolvendo estes cations.

O composto variscita, $Al(OH)_2H_2PO_4$ tem um valor $K_{s.p.}$ de 30.5. Este pode ser expresso como

$$K_v = (Al^{+3}) (OH^{-1})^2 (H_2PO_4^-)$$

$$pK_v = p^{Al} + 2p^{OH} + p^{H_2PO_4} = 30,5$$

Se usarmos a gibsite como o composto que controla a atividade do Al^{+3} , podemos usar a expressão

$$pK_g = p^{Al} + 3p^{OH} = 33,8$$

Substituindo os membros na equação acima temos

$$pK_v = pK_g - 3p^{OH} + 2p^{OH} + p^{H_2PO_4}$$

e usando $p^{OH} = 14 - p^H$ e valores numéricos, obtemos

$$p^{H_2PO_4} = 10,7 - pH$$

Espressoões similares relacionando o $p^{H_2PO_4}$ ao pH, têm sido derivadas para strengita, $Fe(OH)_2 \cdot H_2PO_4$, usando $FeOOH$ como controle da atividade do Fe, para fosfato dicálcico, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, fosfato octacálcico, $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$, hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ e fluorapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ usando um valor p^{Ca} de 2,5, e fluorita, CaF_2 , como controle para a atividade de F.

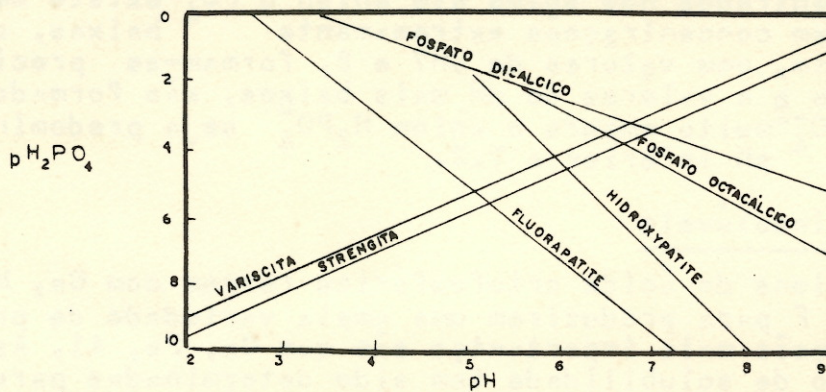


Fig. 7.2 Relação entre o $p^{H_2PO_4}$ e o pH, relativa a vários compostos fosfatados insolúveis.

As relações na figura 7.2 são feitas na suposição de que a gibsitá controla a atividade do Al, o $FeOOH$ controla a atividade do Fe, a fluorita controla a atividade do F e que todas as constantes do produto de solubilidade usadas estavam corretas. A atividade do Al no solo pode ser mais elevada que a da gibsitá. O $Al(OH)_3$ amorfo pode apresentar uma solubilidade mais elevada, mas seu ritmo de cristalização é mais lento. Do mesmo modo, a linha para a variscita pode não ocupar a mesma posição para todos os solos, ou não se achar na mesma posição para o mesmo solo em todas as ocasiões. Mesmo a inclinação de uma linha pode não ser constante. Entretanto, a linha representativa da variscita provavelmente fornece uma representação real da resposta qualitativa no que concerne ao efeito do pH sobre a solubilidade desse composto. Semelhante raciocínio pode ser estendido a strengita mesmo nos pontos onde são ainda maiores as incertezas quanto a exata posição da linha. Na reação geral do fósforo com o Fe, a quantidade deste elemento nos ciclos biológicos e de o-

xidação-redução pode controlar sua atividade até um nível mais elevado que o previsto em decorrência do FeOCH . Se pudéssemos medir as atividades do Al e do Fe nos solos e se elas fossem relativamente constantes no tempo, poderíamos calcular a reação entre o $\text{p}^{\text{H}_2\text{PO}_4}$ e o pH para a variscita e a calcita.

Desde que a atividade do Ca^{+2} nos solos é variável, os dados apresentados para a série de fosfatos de Ca na figura 7.2 são apenas qualitativos, mas como tal, eles são provavelmente dignos de confiança. Visto que em um grande número de solos a ocorrência de F é pequena ou nenhuma, é provável que compostos de F raramente se formem em decorrência da adição de fertilizante fosfatado.

Quanto mais baixa a linha ou mais elevado estiver o $\text{p}^{\text{H}_2\text{PO}_4}$ na figura 7.2, tanto mais estável será o composto em foco. Por isso há pouca diferença na estabilidade da variscita e da strengita e a conversão de um para outro pode depender das condições específicas do solo. Acresce que em valores de pH 5 e 6, esses compostos se tornam menos estáveis que a fluorapatita e podem mesmo dissolver-se para formar a fluorapatita se F estiver presente. A valores de pH um pouco acima de 6, a hidroxiapatita é mais estável e deve se formar por dissolução da variscita e da strengita, e a valores de pH acima de 7, tanto $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são mais estáveis ou menos solúveis que a variscita e a strengita.

Os dados da figura 7.2 indicam que impedindo a formação da fluorapatita, o pH de solubilidade máxima de P na maioria dos solos deve se situar entre pH6 e pH7. Muitas observações práticas têm demonstrado que este é o caso, mas há solos nos quais o pH influe muito pouco na disponibilidade de P.

A figura 7.2 indica quais as formas mais estáveis de P sob vários valores de pH, mas não fornecem indicação quanto à rapidez com que ocorrem as modificações de uma forma em outra. Se um solo contendo variscita e strengita recebe calcários até um pH onde os compostos de Ca são mais estáveis, ou se o solo contendo hidroxiapatita é acidificado até um pH5, a conversão para formas mais estáveis pode levar anos para se formar, dependendo da disponibilidade de outros componentes que possam contribuir para os novos compostos.

A variscita, strengita, fluorapatita e hidroxiapatita, se dissolvem e se precipitam tão vagarosamente que as formas mais solúveis é que controlam a solubilidade do P. Nos solos adubados o composto $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é provavelmente um dos mais importantes no controle da solubilidade do P.

Além dos compostos discutidos acima, vários fosfatos amorfos de Fe e Al, Ca-Fe^- e Ca-Al^- , bem como taranakitas são conhecidos como formados sob condições semelhantes as de algumas soluções de solo em torno de faixas ou partículas de fertilizantes. As taranakitas são compostos de K e NH de fórmula

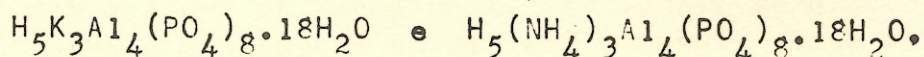


Tabela 7.1

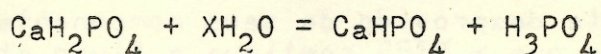
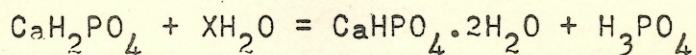
Valores para pK e a relação entre $p^{H_2PO_4}$ e o pH para fosfatos e compostos afins.

Compostos	pK	Relação entre $p^{H_2PO_4}$ e pH
$Al(OH)_2H_2PO_4$	30.5	$p^{H_2PO_4} = 10,7 - pH$
$Fe(OH)_2H_2PO_4$	35.0	$p^{H_2PO_4} = 10.9 - pH$
$CaHPO_4 \cdot H_2O$	6.56	$p^{H_2PO_4} = - 3.14 + pH$
$Ca_4H(PO_4)_3 \cdot H_2O$	46.91	$p^{H_2PO_4} = - 7.22 + \frac{5}{3} pH$
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	113.7	$p^{H_2PO_4} = - 9.4 + \frac{7}{3} pH$
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	118.4	$p^{H_2PO_4} = - 5.18 + 2 pH$
$Al(OH)_3$	33.8	
$FeOOH$	38.1	
CaF_2	9.84	

As relações entre o $p^{H_2PO_4}$ e o pH para estes vários compostos fosfatados são apresentados em forma gráfica na figura 7.2.

Fosfato Monocálcico

O fosfato monocálcico (MCP) apresenta uma solubilidade elevada na água, quando comparado a outros fosfatos de Ca. Numa solução saturada de MCP, a constante do produto de solubilidade do $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (DCPD) ou $CaHPO_4$ (DCP) é excedida e as seguintes reações ocorrem.



A formação do DCPD ocorre primeiramente mas se a solução permanece saturada durante mais de 7 dias, forma-se então o DCP. Esta solução é citada como a solução de ponto triplo metastável quando apenas DCPD se acha presente e como solução de triplo ponto quando o DCP está presente. Estas soluções têm uma composição conforme indicado na tabela 7.2 onde X na equação é 13.3.

Tabela 7.2

Composição de ponto triplo metastável (MTPS) e soluções de ponto triplo (TPS), onde o XH_2O nas reações com CaH_2PO_4 é 13.3.

<u>Características</u>	<u>MTPS</u>	<u>TPS</u>
Densidade g/ml	1.284	1.302
pH	1.48	1.01
p moles/l	3.98	4.50
Ca moles/l	1.44	1.34

Se uma solução está se escoando de uma partícula de DCP situada em um solo, restando um DCPD sólido, a solução terá um pH baixo e uma concentração de P e Ca elevada. Essas reações decorrentes da dissolução do DCP têm importância nas reações dos adubos quando o superfosfato ou o superfosfato triplo são usados, porque o P se acha presente principalmente como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Quando adicionado ao solo, o MCP se dissolve prontamente. Sua dissolução é limitada apenas pela taxa de infiltração da água no grânulo do fertilizante. Para práticas de fertilização usadas comumente, o período de dissolução requer provavelmente menos de 48 horas. Visto que a dissolução é acompanhada por hidrólise parcial, cerca de 21% do P original permanece em torno do grânulo em forma de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e forma-se então uma solução (MTPS), a qual está saturada com respeito a MCP e DCPD. Durante o processo de dissolução a água que penetra no grânulo é introduzida por difusão de vapor, ao passo que a MTPS se desloca para fora em forma líquida.

Uma série de reações químicas ocorrem durante o movimento capilar da MTPS que se escoia do grânulo. A acidez elevada dissolve quantidades relativamente grandes de Al, Fe, Ca e Mg

e outros constituintes. O solo que envolve diretamente a partícula se torna parcialmente desprovido de seus componentes rapidamente solúveis a medida que a MTPS continua a fluir através dele. Depois de escoada do grânulo, a solução acusa um aumento de pH a proporção que outros componentes básicos do solo vão sendo dissolvidos. A precipitação do P do fertilizante ocorre mais extensivamente na zona avançada da reação, onde a elevação do pH da MTPS é máxima.

O fosfato dicálcico dihidrato (DCPD) se precipita não só nas proximidades do grânulo mas também em toda a zona de reação. A quantidade de DCPD formada na zona de reação depende da quantidade de Ca dissolvido do solo.

O Fe e Al dissolvidos do solo por reação com a MTPS precipita também o P na zona de reação, tanto em solos ácidos como em solos neutros ou calcareos. Os precipitados iniciais de Fe e Al incluem provavelmente taranakitas e fosfatos de CaAl e CaFe.

Depois de todo o MCP se ter dissolvido e a MTPS deixar de se formar, o vapor d'água continua a penetrar na zona de reação, provocando uma expansão desta zona. A precipitação do P é acelerada por uma elevação do pH acima de 2.3. A medida que ocorre a diluição, a taxa do movimento vai baixando e quando o pH sobe acima de 3 o P se precipita quase completamente.

Com a mistura da zona de reação á quase totalidade do solo ou com o movimento de constituintes básicos na zona de reação, novas modificações ocorrem. Essas alterações envolvem transformações dos precipitados fosfatados em formas mais estáveis, que dependem do pH e do Fe, Al, Ca e F do solo.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ num superfosfato 0-20-0 diminui a taxa de dissolução dos grânulos e a taxa de difusão da MTPS no solo, mas sem qualquer efeito sobre o esquema geral. O gesso permanece no grânulo, onde impede uma alteração de vulto na porosidade e atenua o movimento da solução.

A esfera de reação em torno de uma partícula de MCP depende dos componentes de Al, Fe e Ca no solo, dissolvidos pela MTPS, e portanto, é extremamente variável. Ela é grande nos solos arenosos onde predomina o quartzo, mas muito reduzida nos solos calcareos ou em solos ricos em óxidos ou hidróxidos de Fe e Al facilmente solúveis.

Fracionamento do Fósforo Inorgânico

Os esquemas para o fracionamento do P inorgânico em várias espécies ou tipos de compostos, tem sido estudados a aproximadamente 30 anos. A maioria dos métodos iniciais consistia de extração por meio de soluções ácidas ou alcalinas das amostras

ou por meio de certas soluções, para que se pudesse traçar uma curva de solubilidade de P versus pH, desde pH 1.5 até 12. A figura 7.3 ilustra o tipo das curvas obtidas.

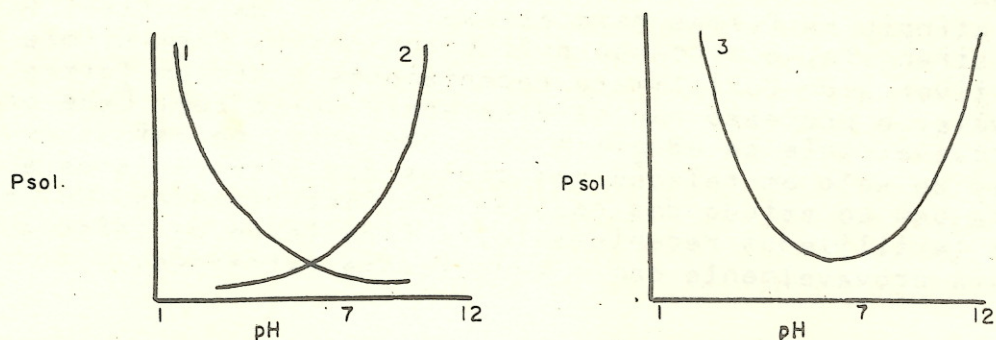


Fig. 7.3 Relação entre P solúvel e pH das soluções de extração obtidas pela mistura de HCl e NaOH em diversas proporções. As curvas são discutidas no texto.

Muito embora essas curvas de solubilidade demonstrem, que há diferenças nos compostos inorgânicos de P nos solos, elas não fornecem respostas quantitativas porque alguns fosfatos de Al ou de Fe se dissolvem em ácidos e porque não é possível estabelecer-se qualquer diferenciação entre os fosfatos de Al e Fe. A curva nº 1 da figura 7.3, por exemplo, é típica de um solo que contém principalmente fosfato de Ca e a curva nº 2 é típica de solos que contêm apenas fosfatos de Fe e Al solúveis em alcalis, mas a curva nº 3 pode indicar um solo contendo tanto fosfatos de Fe e Al, como fosfatos de Ca, ou pode indicar fosfatos AlCa ou FeCa solúveis tanto em ácidos como em alcalis.

Chang e Jackson (Soil Sci. 84:133, 1957) divulgaram um processo que traz uma série de vantagens sobre os anteriores. Usaram NH_4F (pH 8.2) para extrair fosfatos de Al (fosfatos de Fe e fosfatos de Ca não se dissolvem, ao que se saiba), alkali para extrair fosfatos de Fe e ácido para extrair fosfatos de Ca. Esta série de três extrações em sequência, foram seguidas de redução para extrair o P ligado a concreções de Fe (formas oclusas). A tabela 7.3 indica a solubilidade de três formas estáveis de P nos reagentes do processo de Chang e Jackson.

O trabalho de W.L. Lindsay, realizado no Colorado, nos Estados Unidos, revela alguns problemas inerentes a interpretação dos resultados desse método de fracionamento. Um certo número de compostos de P conhecidos foram fracionados para observação em que ponto eles se dissolviam. Amostras de variscita, strengita e apatita foram fracionadas, representando os fosfatos de Al, Fe e Ca respectivamente. Fosfatos amorfos de Al e taranakitas foram dissolvidos em NH_4F , mas um fosfato básico de Al, o $\text{K}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ dissolveu apenas 16% em NH_4F e o resíduo foi solúvel em NaOH e seria erroneamente denominado FeP. O FeP amorfo e o composto $\text{KFeH}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolveram na proporção de 20% em NH_4F .

Problemas dos mais sérios dizem respeito aos fosfatos de Ca. O NH_4F dissolveu 90% do DCPD e 85% do OCP. O composto... ..
 $\text{CaFe}_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresentou-se com 20% solúvel em NH_4F , e 60% em NaOH e 20% em H_2SO_4 . Portanto, se o P no solo atingiu as formas mais estáveis de apatita, variscita e strengita, o processo o fraciona nessas formas, mas se o solo tiver sido fertilizado recentemente e contém formas mais solúveis, o processo não as diferencia muito bem. Esse processo provavelmente se adapta mais a contento no estudo do P nos perfis de solo em relação aos ciclos dos intemperismos e não se adapta bem ao estudo das reações dos fertilizantes. No caso de solos fertilizados recentemente, a fidelidade da informação aumentará provavelmente com o aumento das extracções.

Tabela 7.3

Solubilidade de variscita, strengita e apatita em vários reagentes. Dados de Chang e Jackson (Soil Sci. 84:133. 1957)

Reagente	Composto*	Solubilidade %
0.5 N NH_4F	Variscita	100
	strengita	3
	apatita	1
0.1 N NaOH	Variscita	100
	strengita	100
	apatita	traços
0.5 N H_2SO_4	Variscita	39
	strengita	46
	apatita	100

* Um mg de P tomado em cada caso. Isto é equivalente a 100ppm em 1 g de solo.

Fósforo Orgânico

Supõe-se que existam três grupos de compostos de P orgânico no solo. São eles a phytina e seus derivados, ácidos nucleicos e fosfolípidios. Phytina é um termo usado para os sais de Ca e Mg do ácido phytico. Ácidos nucleicos estão no solo porque são essenciais para todas as células. Muito embora um certo número de compostos orgânicos de P tenha sido extraído do solo a quase totalidade do que é determinado como P orgânico permanece não identificada.

Adsorção de Fosfato

Nas soluções diluídas a retenção de fósforo pelo solo obedece à equação de adsorção de Langmuir. A reação do P com a superfície tem sido demonstrada como sendo uma reação química ou uma adsorção química ao invés de adsorção física, o que significa que os íons fosfatos reagem com Al, Fe ou Ca sobre a superfície das partículas de solo.

Na forma linear a equação de Langmuir apresenta-se como

$$C/X/M = \frac{1}{K b} + \frac{C}{b}$$

onde C = concentração de P em equilíbrio, X/M = quantidade de P adsorvido em mg por 100g ou outra unidade conveniente, K = uma constante relativa à energia de ligação do solo ao P, b = capacidade de adsorção, 1/K b = intersecção da linha quando C/X/M é plotado contra C. A figura 7.4 ilustra o tipo de relação que tem sido obtida na aplicação da equação de Langmuir a adsorção de P na faixa de concentração da solução até 1,2 mmole por l. Acima desta concentração a declividade geralmente é 0 (zero) e a equação deixa de ter aplicação.

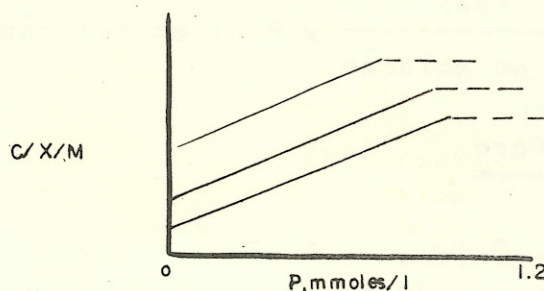


Fig. 7.4 Relação entre C/X/M e C na adsorção de P pelos solos.

A aplicação desta equação é limitada, mas sugere-nos que reações de superfície estão implicadas e os fatores K e b na equação podem ser usados para exprimir diferenças relativas na reação apresentada por diferentes solos.

Um dos problemas no emprego da equação de Langmuir para exprimir as reações do P nos solos é o que diz respeito às condições de equilíbrio. Alguns solos com alta retenção ou alta capacidade de reagir com P (solos ácidos de elevados teores de Al e Fe, por exemplo) não atingem o equilíbrio por muitos meses e quando um equilíbrio aparente é alcançado, isso ocorre em concentrações muito baixas. Na prática deve-se preferir um equilíbrio aparente após 48 ou 72 horas e usar um tempo padrão para comparar os solos.

Embora a adsorção de P seja provavelmente uma reação de troca, a capacidade para esta reação é demasiadamente específica

para ser chamada de capacidade de permuta de anion. Nas resinas artificiais de permuta de anions ha permuta estequiometrica de anions e uma capacidade relativamente constante para todos os anions e forma-se entao uma serie de permutabilidade. A adsorcao de anions pelos solos nao apresenta qualquer uma destas caracteristicas. Alguns solos que adsorvem P nao adsorvem Cl ou NO₃. Na realidade, Cl e NO₃ sao adsorvidos somente em alguns solos acidos e, raramente, se o forem, em solos neutros ou alcalinos. A permuta de P pelos anions e limitada aos anions que especificamente reagem com Al, Fe ou Ca, tais como F, arseniato e certos anions organicos que formam complexos com o Al.

O maximum de adsorcao, b, da equacao de Langmuir tem sido considerado como tendo relacao com as areas das superficies determinadas pela adsorcao de etileno-glicol. Mas a equacao de regressao foi diferente para solos acidos quando comparada aos solos alcalinos, significando que as superficies reativas eram diferentes.

O P da superficie, conforme determinado pela permuta de P 31 por P 32 radioativo num curto espaco de tempo (48 horas), e expresso como uma percentagem do valor de b, tem sido considerado como apresentando boa correlacao com a disponibilidade de P para as mudas de cevada em certo numero de solos calcareos. O P de superficie e chamado "P labil" e e calculado como

$$P \text{ labil} = \frac{P \text{ 32 adsorvido}}{P \text{ 32 em solucao}} \times P \text{ 31 em solucao}$$

Disponibilidade do Fósforo

Os compostos organicos de P nao sao normalmente adsorvidos pelas plantas, e assim, devem ser mineralizados para que possam ser assimilados. As quantidades de P mineralizado sao correlatas com as quantidades de C organico oxidado. Entretanto, a evidencia de que a mineralizacao do P organico contribui para a sua disponibilidade e inteiramente indireta devido a dificuldade de se evidenciar um efeito direto. Um dos problemas e que o P organico mineralizado se distribue numa quantidade mais ponderavel de P inorganico.

A disponibilidade do P inorganico para as plantas tem sido correlacionada ao pH, a temperatura, ao tipo de textura das superficies reativas, a umidade e as especies botanicas. Muitos experimentos demonstram que, estatisticamente, a disponibilidade do P e mais elevada nas proximidades de um pH7. Na California o Dr. Jenny constatou que 79% dos solos com pH abaixo de 5.9 deu resposta ao adubo fosfatado. Valores comparaveis para solos com pH entre 6.4 e 7.9 e superiores a 8.3 foram 31 e 80% respectivamente.

Culturas de estacao fria requerem usualmente mais ferti

lizante fosfatado que as culturas de estação quente. Este efeito pode ter relação com a atividade menos intensa do sistema radicular nos solos frios, numa mais baixa solubilidade de P ou numa taxa mais baixa de mineralização do P orgânico. Em experimentos nos quais a mesma planta foi cultivada no mesmo solo, o P adsorvido pela cultura foi proporcional a elevação de temperatura. A reação do adubo fosfatado com os solos também aumenta com a elevação da temperatura, resultando que a fixação é muito lenta nos solos frios.

O efeito da textura é principalmente uma consequência da quantidade de superfície reativa. Num mesmo grupo de solos possuindo essencialmente o mesmo tipo de superfície reativa, a quantidade de adubo fosfatado necessária para produzir uma determinada disponibilidade de P, aumenta em função da elevação do teor de argila. Porém, a quantidade de P solúvel necessária para uma determinada absorção pela planta, será tanto mais baixa quanto maior for a quantidade de argila. A tabela 7.4 apresenta o P solúvel em água e o fertilizante necessário para que ocorra igual consumo pela planta em três solos calcáreos.

Tabela 7.4

P solúvel em água e fertilizante fosfatado necessário para que ocorra igual consumo de P pela planta em três solos calcáreos. Dados extraídos do trabalho de Sterling Olsen, de Colorado

Solo	Solúvel em água P, ppm	Fertilizante fosfatado Lbs de P ₂ O ₅ /acre
Argiloso	0.48	248
Barrento	0.24	180
Arenoso	0.34	106

Os solos argilosos possuem a mais elevada capacidade de adsorver o P e, portanto, requerem maior quantidade de fertilizante para suprir as necessidades de determinada planta. Entretanto o solo argiloso necessita menos P solúvel em água porque ele armazena mais P adsorvido para recompor e manter o nível do P solúvel em água. Também, a taxa de difusão do P foi verificada como correlacionada positivamente com o teor de argila.

Os dados da tabela 7.4 para solos calcáreos têm provavelmente pouco significado para quaisquer solos ácidos e solos ácidos com grande quantidade de óxido e hidróxido de Fe e Al prova-

velmente se comportam de modo diferente do observado nos solos ácidos com predominâncias de argilas 2:1.

O mais alto teor de P disponível tem sido encontrado quando o teor de umidade se aproxima da chamada "capacidade de campo". Em alguns experimentos de irrigação com a retenção de água durante os estágios críticos de crescimento produziu deficiência de P nas beterrabas, ao passo que os talhões adequadamente irrigados não acusaram qualquer deficiência. Do mesmo modo, o coeficiente de difusão de P no solo acusou decréscimo com a diminuição do teor em água. Um dos mais interessantes aspectos da disponibilidade de P é em relação às espécies. Num determinado solo os rendimentos percentuais da parcela testemunha em comparação com a da parcela adubada com P, para abóboras, pepino, milho, trigo, aveia, alfafa, feijão manteiga e amendoa foram de 3, 7, 21, 38, 41, 57, 63 e 100% respectivamente. As árvores frutíferas geralmente não necessitam de fertilizante fosfatado, ao passo que as culturas intercaladas ou as culturas de cobertura crescendo no mesmo terreno mostraram resposta aos fertilizantes fosfatados.

Testes de Solo

Os testes de solo para os elementos disponíveis são usualmente baseados em alguns conceitos sobre como deve operar o sistema solo-planta-água no suprimento de P à planta. Mas na análise final, todos os testes de solo são empíricos, isto é, o teste de solo deve ser correlacionado com a resposta da planta.

A mais desejável calibração de um teste de solo é com o rendimento. Isto pode ser feito comparando o rendimento com os valores do teste de solo, ou pode ainda ser conseguido comparando a % de rendimento do tratamento isento de P, em relação ao rendimento com o tratamento fosfatado contra os valores do teste de solo. Se nenhum desses critérios estiverem disponíveis, o teor de P total das folhas ou o teor de P total das plantas, podem fornecer uma ideia do valor do teste de solo.

8. POTÁSSIO

O K nos solos acha-se distribuído nas formas solúveis em água, permutável e não permutável. As quantidades de K solúvel em água geralmente não ultrapassam frações de ppm. O K permutável é usualmente encontrado na faixa de 50 a 500 ppm, ou cerca de 0.1 a 10 meq por 100 g. O K não permutável, que é praticamente o mesmo que o K total, é usualmente 1 a 3% ou cerca de 25 a 75 meq por 100 g. O K permutável é usualmente determinado por extração com NH_4OAc ou NH_4NO_3 , ao passo que o K não permutável fica preso na estrutura dos silicatos.

Fixação

A fixação do potássio é definida como a conversão do K solúvel em água e permutável em formas não permutáveis. Desde alguns anos, os pesquisadores sabem que quando os adubos potássicos são adicionados em alguns solos, sua recuperação pelas culturas mais a extração por soluções salinas são usualmente inferiores a 100%. Algum tipo de fixação teria sido responsável por esta não recuperação.

N.J.Volk (Soil. Sci. 37:267. 1934) foi um dos primeiros pesquisadores a estudar a fixação de K em relação ao tratamento do solo e a mineralogia. Alguns dos pontos que demonstraram ser importantes nos solos de Wisconsin foram 1) a secagem aumentou a fixação, 2) a fração argila, como tamanho, era importante mas o tipo de argila também o era pelo fato de a kaolinita não fixar K 3) tratamento com HCl diminuiu a fixação, ao passo que um tratamento com Na_2CO_3 aumentou-a, 4) uma fertilização continuada com K trouxe um decréscimo da subsequente fixação de K e elevou a quantidade de muscovita ou material similar no solo, e 5) quanto mais substancial a quantidade de K adicionado, maior e a quantidade fixada, porém menor é a % de fixação. Volk julgava que se formava muscovita. Sabemos que não era este o caso, e sim que a muscovita degradada (que havia perdido K entre as camadas) estava fixando K e assim produzindo um subsequente pico bem delineado no Raio-X.

Pouco tempo depois da apresentação do trabalho de Volk, vários outros pesquisadores, incluindo Truog e Jones, demonstraram uma equivalência entre a fixação de K e o decréscimo na CTC (vide a respeito, a tabela 8.1).

Page e Bower (Soil. Soc. Amer. Proc. 4:150. 1940) apresentaram o que conhecemos como teoria dos espaços da rede para a fixação de K. Esta teoria estabelece que (1) as superfícies expostas das camadas da rede expansível das argilas 2:1, consiste de películas de íons oxigênio, dispostas hexagonalmente com aberturas de 2.8 \AA em diâmetro, (2) esses orifícios existem em películas opostas de camadas de O e (3) a proporção que argila se desidrata

Tabela 8.1

Dados de fixação de K e redução da CTC para bentonita (argila montmorillonítica) e para solos. Dados de Truog e Jones.

Material	Tratamento	K fixado meq por 100 g	Redução da CTC
Bentonita (saturada com K)	20 umedecimentos e 20 secagens a 80° C	33.9	33.0
"	Sêco a 100° C	27.0	28.0
"	Sêco a 145° C	31.5	34.0
Solos (saturados com K)	20 umedecimentos e 20 secagens a 80° C		
Miami A	"	1.5	1.9
Miami B	"	4.7	4.8
Carrington A	"	2.7	2.7
Carrington B	"	3.4	3.2
Richfield A	"	4.0	3.8
Richfield B	"	5.0	5.1

e os cations perdem sua água de hidratação, os cations que se encaixam nos espaços são fixados. Os cations que se desidratam ou que são muito volumosos ou tem uma valencia maior que um, não são fixados. Os cations K^+ e NH_4^+ com diâmetros efetivos de 2.66 e 2.96 Å, respectivamente, são fixados pelo processo de secagem em argilas do tipo bentonita. Estes cations fixados impedem efetivamente a expansão das argilas quando umedecidas.

Weir e White (Soil Sci. 71:1. 1951) ampliaram a teoria dos espaços da rede, a fim de explicar o comportamento de algumas argilas que fixam K em condições úmidas (sem secagem). Explicaram que a distância entre o espaço da rede e o ponto da carga negativa é 2.19 Å, no caso da substituição da Si por Al na camada tetraédrica, mas é de 4.99 Å no caso da substituição do Al por Mg ou Fe na camada octaédrica.

Visto que a força de atração entre K^+ positivamente carregado e a carga negativa é inversamente proporcional ao quadrado da distância, o K é mantido com uma força 4 vezes maior se a carga se acha na camada tetraédrica.

Alguns minerais, como a illita e a vermiculita contém suficiente carga tetraédrica para fixar K no estado úmido, ao passo que a maioria das montmorillonitas com carga octaédrica fixam somente com a secagem.

Nem todos os dados de fixação de K são explicados pela teoria do espaço na rede. Nos solos ácidos o K pode ser fixado como um derivado potássico da taranakita, que é um fosfato de K e Al, sendo também possíveis outras reações.

Um trabalho recente de Roux e Coleman, da Universidade da Califórnia, sobre a fixação de Rb, em condições úmidas, em solos que contêm vermiculita, nos mostra que (1) a fração silte fixou considerável quantidade de Rb, (2) a CTC desses solos poderia ser fracionada em CTC fixadora de K e CTC não fixadora de K. A tabela 8.2 apresenta alguns desses dados.

Tabela 8.2

Capacidade de troca de cations, fixação de Rb e índice de permutabilidade de K fixado no solo e dimensão das frações de um solo que contem vermiculita.

Material diâmetro efetivo em u	CTC meq/100g	Capacidade de fixação de Rb meq/100g	% %	Índice de permutabilidade de Rb fixado
Solo	7.6	2.4	31	4
74-147 u	1.2	0.2	13	21
20-74 u	2.5	0.7	27	6
5-20 u	6.7	3.5	52	0
2-5 u	18.8	11.5	62	1
0.5-2 u	35.2	15.8	45	10
<0.5 u	51.9	2.4	5	173

O rubidium foi usado pelo fato de ter um radioisótopo útil para fins analíticos. Os dados para K foram semelhantes. O índice de permutabilidade é a % de Rb lixiviado do solo por uma solução de 0.1 N NaCl nas últimas dez simetrias do total lixiviado em trinta simetrias.

Os dados mostram claramente a importância da fração silte na fixação do K. A fração 2-20 u, fixou uma grande quantidade de Rb, retendo-a fortemente.

Os dados na tabela 8.3 mostram a alta especificidade da fração 2-20 u em relação ao K. A relação de Na para K na solução alcançou 82 antes que uma redução significativa no material desagregado fosse verificada.

Tabela 8.3

Relação de Na para K em solução e % da área dos picos de difração pelos Raios-X que indicam a vermiculita expandida ou desagregada.

Na:K	Expandida	Desagregada
3:1	26	74
10:1	26	74
20:1	25	75
39:1	30	70
61:1	29	71
82:1	60	40
250:1	69	31
<hr/>		
Silte K-saturado	22	78
Silte Na-saturado	77	23
<hr/>		

Fixação do potássio e pH

Alguns pesquisadores têm investigado o aumento na fixação de K a proporção que o pH se eleva. O Dr. A.L. Page, da Universidade da Califórnia, estudou as relações entre a fixação de K e o pH de solos-H₂ sem e com a presença de Al permutável. Quando o Al permutável não se achava presente, o pH não produzia efeito sobre a fixação de K mas em presença do Al permutável, o efeito usual do pH foi verificado.

O efeito do Al foi explicado em termos de impedimento da penetração de K nos pontos de permuta no solo ácido, ao passo que a inativação do Al permutável e polímeros parcialmente neutralizados por elevação do pH, permitiu a penetração e fixação do K.

Libertação do Potássio

Muitos experimentos em estufa têm demonstrado que o K removido pelas plantas cultivadas é maior que a quantidade de K permutável ao iniciar-se o período do plantio. A libertação das formas não permutáveis é igual ao K removido pelas plantas durante determinado período, menos a diminuição em K permutável durante o mesmo período. Os resultados de um grande número de experimentos revelam que (1) existem diferenças ponderáveis entre as capacidades de diferentes solos de libertarem potássio de formas não permutáveis, (2) que solos de K total iguais diferem consideravelmente quanto as taxas de libertação, devido as diferenças nos minerais potássicos ou na "freshness" dos mesmos, (3) que o K fixado, oriundo de fertilizantes recentemente aplicados, é libertado mais rapidamente que o K original do solo e (4) que o K permutável nem sempre é altamente correlato com as taxas de libertação.

Visto que experimentos com culturas experimentais em estufa requerem tempo e inúmeras análises para se determinar as taxas de libertação, desenvolveram-se métodos rápidos de extração que correlacionam satisfatoriamente com a libertação durante o cultivo. Alguns desses métodos são discutidos linhas abaixo.

A. Método do ácido nítrico. Este é o método mais usado na determinação da libertação de K por processos de laboratório. É um método rápido e conveniente. Os detalhes importantes parecem ser uma certa concentração ácida, mais o calor e ligeiras condições oxidantes. O processo consiste em adicionar 25 ml de HNO_3 0.1 N a 2.5 g de solo, ferver durante 10 minutos, deixar esfriar, filtrar, lavar com HNO_3 0.1 N a frio, diluir a 100 ml e determinar o K por um método adequado. O K extraído, menos o K permutável, mede a libertação de K. O tempo de aquecimento, o tempo de resfriamento e outros detalhes devem ser padronizados para que todas as amostras sejam tratadas por igual.

Uma modificação aconselhável neste método é colocar a mistura solo-ácido num banho de óleo a 113°C durante 25 minutos. O K extraído é o mesmo que o obtido por fervura durante 10 minutos.

B. Método do ácido sulfúrico. Este método é idêntico ao do HNO_3 , exceto que o calor é suprido pela reação de H_2SO_4 com a água. O processo consiste em adicionar 25 ml de água a 10ml de H_2SO_4 concentrado, agitar, deixar em repouso durante uma hora, diluir até 60 ml com água, filtrar, lavar com H_2SO_4 0.1 N, diluir até 100 ml e determinar o K extraído. O ácido deve ser diluído antes da filtração, pois de outro modo,

destroi o papel de filtro. Se for usado um fotômetro de chama para a determinação de K, é necessário uma capela para remover o SO_2

C. Extração com ácido diluído. Vários pesquisadores têm usado a extração contínua com 0.01 a 0.10 HCl N para determinar a liberação de K. A técnica usual consiste em determinar o K extraído em cada litro de efluente e traçar um gráfico do K removido, acumulado, contra o volume de efluente. A figura 8.1 ilustra o tipo de curva obtido.

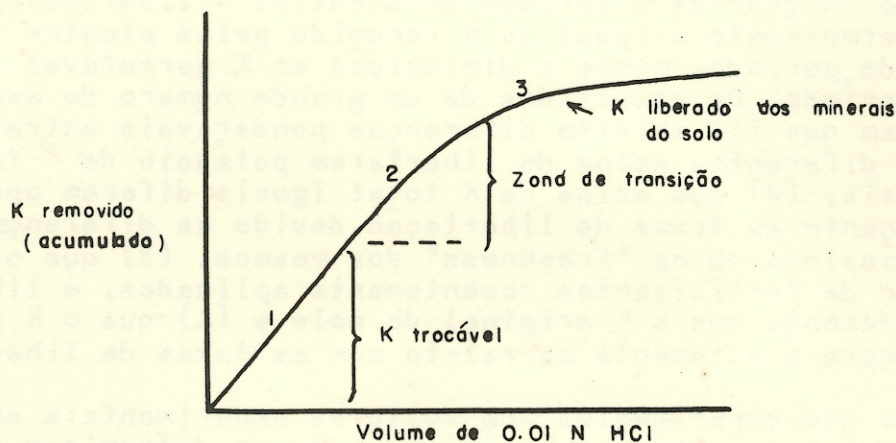


Fig. 8.1 Relação entre o K removido, acumulado, e o volume do efluente.

A primeira parte da curva representa a remoção de K prontamente permutável, a segunda parte representa a remoção de K que é permutado mais lentamente e alguma liberação dos minerais. A terceira parte representa uma taxa lenta de liberação de K, não permutável. Na realidade a liberação de K não permutável é em parte um processo de permuta. Os minerais micáceos libertam K através um processo de permuta por H, enquanto que a liberação de K dos minerais feldspáticos ocorre por decomposição.

Potássio Permutável

O potássio permutável é usualmente definido como aquele que é extraído por uma solução salina, tal como NH_4OAc N, a pH7 e usualmente inclui o K solúvel em água. A extração com ácido diluído é também usada, mas na extração ácida há pouca distinção entre potássio rapidamente permutável e liberação de K das redes cristalinas dos minerais. Um dos principais problemas químicos, na determinação de K permutável, diz respeito ao efeito do teor de umidade no momento da extração. A tabela 8.4 ilustra este problema.

Tabela 8.4

Dados de K permutável em solos úmidos, secos ao ar e secos em estufa. Dados extraídos do trabalho de Reitemeier. USDA Tech Bul 1049.

Solo	K permutável ppm		
	úmido	seco ao ar	seco em estufa
Wooster (Ohio)	29	32	40
Hagerstown (Pa.)	34	40	41
Decator (Ala.)	32	54	60
Sable (Ill.)	51	118	148
Herrick (Ill.)	36	72	98
Caribon (Maine)	25	30	35

O trabalho feito em Iowa por Luebs e Stanford demonstrou que amostras secas ao ar de um determinado solo acusava alto teor de K permutável durante o inverno quando o ar no laboratório estava seco e baixos valores durante o verão, quando o ar no laboratório estava úmido; eles demonstraram também que o aumento em K permutável pela secagem ao ar, ocorreu na região seca e não na faixa de umidade de campo e que o aumento devido a secagem é lentamente reversível.

A figura 8.2 ilustra a reversibilidade da libertação e fixação aparente do K.

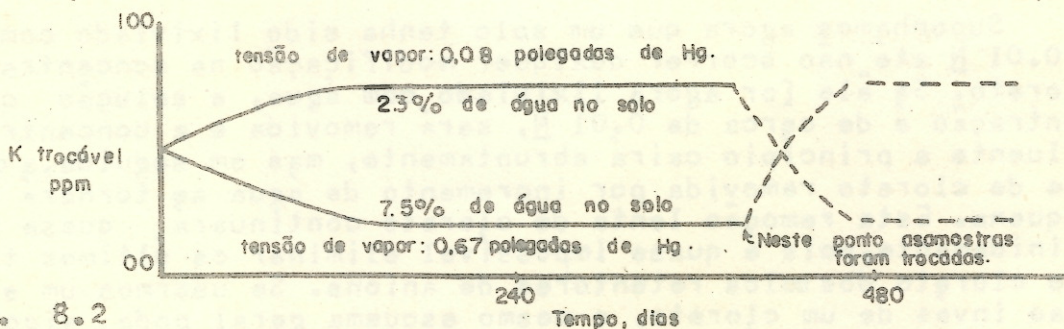


Fig. 8.2

Luebs e Stanford conduziram também um experimento em estufa usando amostras de solo não submetidas a secagem pelo ar e as outras amostras secadas por esse meio. O processo de secagem ao ar produziu um aumento de K disponível, equivalente a 7.5 a 60 ppm de fertilizante potássico, dependendo do solo.

O efeito da secagem ao ar não é limitado a extração com NH_4OAc mas ocorre ainda, conforme constatado, com as soluções de HCl e $NaOAc$.

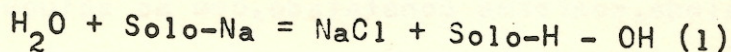
9. ADSORÇÃO ANIÔNICA

A discussão geral da adsorção aniônica, que se segue, é extraída de um seminário organizado pelo Dr. G.W. Thomas no Departamento de Solos e Nutrição das Plantas, da Universidade da Califórnia, em Riverside.

A retenção de anions pelos solos foi relatada pela primeira vez por Mattson, em 1927. Nesse primeiro documento sobre o assunto, o autor relatou que a retenção era na seguinte ordem $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$, sugerindo um efeito decorrente da valência e que a retenção era mais elevada em sistemas ácidos e que os solos intemperizados (isto é, aqueles com baixas relações SiO_2/R_2O_3) retinham mais anions que os solos menos intemperizados. A suposição de Mattson, de que a adsorção de fosfato é realizada por mecanismo idêntico à retenção do sulfato e cloreto provavelmente não é de todo correta, mas suas outras observações concernentes ao comportamento parecem ser válidas.

A adsorção de anions por solos que também retém cations tem a propriedade de reduzir a concentração da solução de solo. Assim, uma solução de $NaCl$ $0.01 N$ pode ser percolada através um solo tipicamente retentor de anion e a primeira solução a aparecer não será $0.01 N$ em cloreto. De fato, as concentrações do efluente em cloreto é a princípio zero, elevando-se então gradualmente até a concentração da solução original, a medida que mais e mais $NaCl$ vai percolando. O cloreto desaparecido aumentará linearmente a proporção que o pH diminua. Se um sulfato é percolado através um solo, o mesmo efeito é notado, exceto que uma quantidade maior de solução terá de percolar antes que a concentração da solução original seja restabelecida. Em cada caso os cations desaparecem numa proporção exatamente a mesma que o cloreto ou o sulfato.

Suponhamos agora que um solo tenha sido lixiviado com $NaCl$ $0.01 N$ até não ocorrer qualquer modificação na concentração do cloreto. Se ele for agora lixiviado com água, a solução cuja concentração é de cerca de $0.01 N$, será removida e a concentração do efluente a princípio cairá abruptamente, mas em seguida, a quantidade de cloreto removida por incremento de água se tornará muito pequena. Esta remoção lenta de cloreto continuará, quase que indefinidamente, pois é quase impossível eliminar os últimos traços de cloreto dos solos retentores de anions. Se usarmos um sulfato ao invés de um cloreto, o mesmo esquema geral pode vigorar exceto que a remoção é mais lenta ainda. Se um solo que não adsorve anions for tratado da forma acima, o cloreto ou o sulfato diminuirão um tanto regularmente com o aumento de água, até não restar um só anion. Isto sugere que nos solos retentores de anions, uma segunda reação hidrolítica é superimposta com a simples lavagem dos anions. Esta hidrólise é representada por



A retenção de anions é simplesmente o reverso da equação (1).

Se observarmos mais atentamente o mecanismo pelo qual os anions são retidos, notaremos primeiramente que os solos que adsorvem anions são relativamente baixos em carga negativa e elevados em óxidos hidratados de Fe e Al. O ferro e o alumínio acusam uma tendência para hidrólise, produzindo H^+ e os compostos..... $R(OH)_x(3-x)^+$. Com o tempo, uma grande quantidade deste misterioso $(ROH)_x(3-x)^+$ é depositado sobre os lugares de permuta da argila cristalina no solo, reduzindo sua capacidade "efetiva" de permuta de cation; e devido a sua capacidade de hidrolizar-se completamente, produzindo ions H^+ que conservam o sistema ácido. Além da hidrólise, a penetração anionica desses hidroxí-compostos pode ocorrer. Neste caso, um ion hidróxido é substituído, seja por cloreto ou sulfato, resultando um composto $R(OH, A^-)_x$. Em presença de um sal a hidrólise progride rapidamente, criando situações de permuta para o cation do sal adicionado e libertando H^+ . Ao mesmo tempo, o anion substitui os ions hidroxilas/deslocados dos hidroxí-compostos. O hidrogenio substituído e os ions hidroxilas formam então agua e a reação prossegue até que a hidrólise se interrompe. Com sulfato, pelo menos, este momento, aparentemente, nunca chega; tem sido observado que a retenção de sulfato aumenta durante até oito semanas.

O efeito da reação acima sobre a troca de cations é extremamente complicado. Se admitirmos que existe um numero constante de cargas negativas geradas pela substituição isomórfica, teríamos de admitir também que a capacidade de troca de cations seria uma constante, não importando o pH em que ela fosse tomada. No caso da montmorillonita isto talvez seja verdadeiro, mas no caso dos sistemas ferro-kaoliniticos a CTC $\frac{1}{pH}$ é uma função linear do pH, aumentando com a elevação do pH. Há uma explicação para este comportamento, pois devemos nos lembrar que a retenção de anions é também pH-dependente, aumentando com o decréscimo do pH.

Como ocorre geralmente, após a saturação dos cations, os solos são lavados até serem eliminados todos os anions. Já fizemos referência ao fato de que nesses solos os cations permutáveis são também removidos (equação 1). Assim, se mais anions são retidos, mais cations podem ser eliminados com os anions. O resultado é uma capacidade aparente de troca de cation pH-dependente.

Ficou demonstrado que os anions variam consideravelmente em suas afinidades para com o solo. De um modo geral, constatou-se que os sulfatos ou os acetatos são retidos mais compactamente que os cloretos e os nitratos. Todos esses anions podem ser substituídos uns pelos outros; entretanto, deixando o solo virtualmente intacto. No caso do fosfato, a reação aparentemente não é só de adsorção, mas também de decomposição, não sendo reversível.

O movimento dos anions no solo regula o movimento máximo dos cations, e pode ser descrito geralmente como comparavel ao movimento da agua. Se o anion não for de fato retido, o coeficiente

de distribuição é zero (K_d) e o volume vazio dividido pelo volume necessário para eludir (V) é igual a unidade.

De um modo geral

$$V = 1 + \frac{K_d p}{f} \quad (2)$$

onde p = ao peso específico aparente do solo
 f = a fração vazia do solo.

Se K_d é igual a 1, que é um valor razoável para cloreto ou nitrato, p é igual a 1.2, e f é igual a 0.5 e o número de volumes de poros da água necessário para deslocar o anion até uma distância dada é 3.4. Se for usado sulfato com um K_d razoável de 10 o número de volumes de poro necessário eleva-se a 25. Com a mesma quantidade de sulfato e de cloreto penetrando no solo, o cloreto devera se deslocar sete vezes mais rapidamente sob as condições acima. É notório que tanto o sulfato como o cloreto se acham concentrados no horizonte B dos solos do Piedmont, a sueste, numa razão de cerca de três para um. Não se dispõe de qualquer informação quanto as suas proporções nas águas pluviais.

De um modo geral, pode-se dizer que a retenção de anions pelos solos é do mais alto interesse teórico e da mais alta importância do ponto de vista pratico. Em adição aos efeitos químicos aqui abordados, ele afeta as propriedades físicas dos solos, mas pouco se sabe quantitativamente quanto a este último detalhe. Uma compreensão das reações dos anions nos solos, onde são importantes, é provavelmente tão indispensavel como um conhecimento das reações de troca dos cations.

A retenção de anions por um solo retentor de anions, é ilustrada graficamente na figura 9.1 onde C/C_0 representa a razão da concentração de anion no efluente para a concentração da solução original.

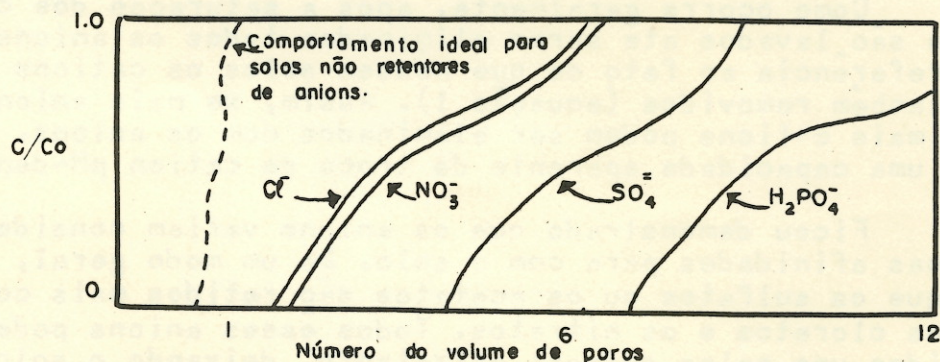


Fig. 9.1 Relação entre concentração da solução efluente e o número do volume de poros para um solo retentor de anions.

Num comportamento ideal do fluxo de solução através um

meio poroso, a concentração do efluente deveria ser igual à da solução original no ponto onde o volume do fluxo iguala o volume de poros da coluna. Realmente, em solos que não retêm anions a relação segue aproximadamente a linha pontilhada, porque taxas diferenciais de fluxo atravessam os poros do solo.

A tabela 9.1 apresenta dados da distribuição de coeficientes para os anions Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , H_2PO_4^- em um solo Yolo, na California, um solo Lloyd, na Virginia.

Tabela 9.1

Dados para coeficientes de distribuição de vários anions para os solos Yolo e Lloyd.

Anion	Kd	
	Yolo	Lloyd
Cl^-	0	2.5
NO_3^-	-	2.7
$\text{SO}_4^{=}$	0	4.8
H_2PO_4^-	5.4	7.3

Adsorção de Sulfato

Lichtenwalner e outros, (Soil Sci. 15:157. 1923) acham-se entre os primeiros pesquisadores a demonstrar que a adsorção do $\text{SO}_4^{=}$ ocorre com gels de hidróxidos de Fe e Al. Demonstraram ainda que estes gels adsorvem muito pouco NO_3^- , consideravel $\text{SO}_4^{=}$, e que a adsorção de H_2PO_4^- bloqueou a subsequente adsorção de $\text{SO}_4^{=}$.

Ensminger (Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20:463. 1956) demonstrou que varios óxidos e hidróxidos de Fe e Alumínio, Kaolinita e Turfa adsorveram $\text{SO}_4^{=}$, que era substituido por NH_4OAc , porém ainda melhor por NH_4OAc com 500 ppm de P.

Kampath e outros, (Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20:463, 1956) usando um solo acido Cecil contendo Kaolinita e um solo White

Store que continha argila 2:1, estudou o efeito do pH sobre a adsorção do $\text{SO}_4^{=}$. Os dados a respeito são apresentados graficamente na figura 9.2.

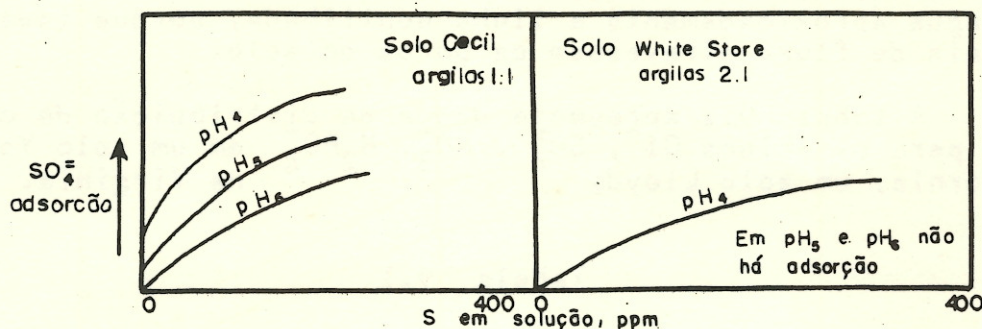


Fig. 9.2 Relação entre a adsorção de $\text{SO}_4^{=}$ e do $\text{SO}_4^{=}$ em solução, para dois solos, a 3 valores de pH.

Adsorção de Molibdato

Reisenauer (Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26:23. 1962) estudou a adsorção do Mo por vários óxidos e solos em relação ao pH. As figuras 9.3 e 9.4 ilustram seus dados.

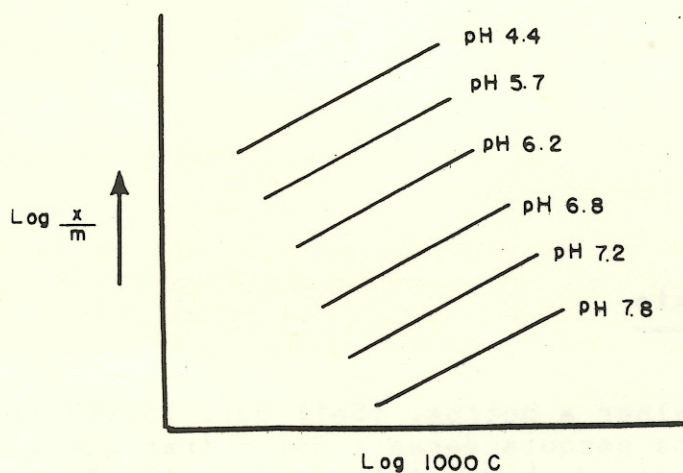


Fig. 9.3 Relação entre o log da adsorção do Mo e log de 1000 vezes a concentração de equilíbrio para a reação de Na_2MoO_4 com Fe_2O_3 a vários valores pH. As unidades para $\frac{x}{m}$ são ug por g e para C são ug por ml.

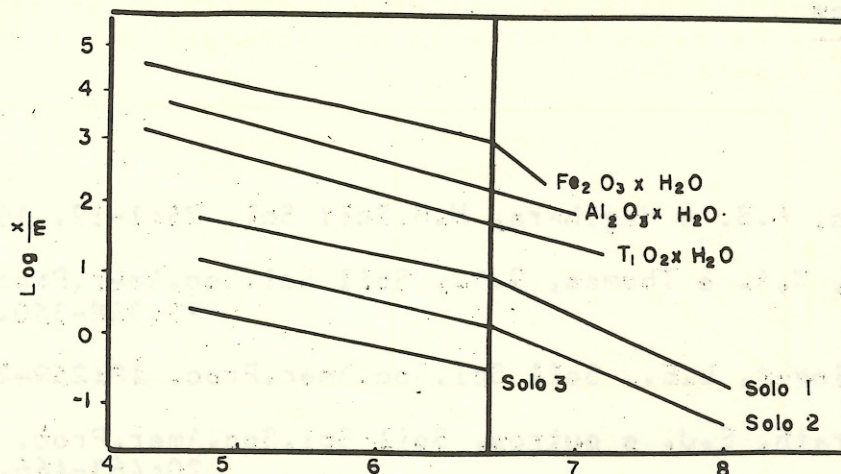
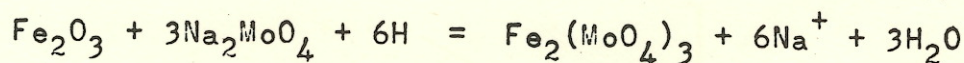


Fig. 9.4 Relação entre log da adsorção de Mo e o pH para vários óxidos e solos. As unidades para x/m são ug por g.

Os principais anions de Mo a valores de pH de 4 a 8 são $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ e MoO_4^{2-} , aumentando a proporção de MoO_4^{2-} com a elevação do pH. A proporção dos anions pode ser uma das causas do grande efeito do pH notado nas figuras 9.3 e 9.4.

A reação com as superfícies de Fe_2O_3 é provavelmente alguma reação semelhante a



Desde que H^+ se acha envolvido, a reação deve decrescer à proporção que o pH se eleva.

A adsorção do Mo pelos solos e óxidos varia de aproximadamente 10.000 a 4.7 ug por g a pH6. Esta variação sugere que os solos naturais com tremendas variações em óxidos de Al, Fe e Ti, devem acusar a mesma variação em relação a adsorção do Mo.

Referências

1. Ayres, A.S. e Hagihara, H.H. Soil Sci. 75:1-17. 1953
2. Berg, W.A. e Thomas, G.W., Soil Sci.Soc.Amer.Proc.
23:348-350. 1959
3. Ensminger, L.E., Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 18:259-264. 1954
4. Kamprath, E.J. e outros, Soil Sci.Soc.Amer.Proc.
20:463-466. 1956
5. Mattson, S., Trans.Inter.Congr.Soil Sci., Inst.Congr.
Washington 2:199-211. 1927
6. Thomas, G.W., Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 24:329-332.

E R R A T A

À página	Onde se lê	Leia-se
17 - 3ª linha	H^+4	H^+
28 - 3ª equação	$Ca\ 1/2$	$Ca\ 1/2$
31 - 4ª e 8ª linha antes da última	novo umedecimento	nova repetição do processo de produção dos solos monocationicos
33 - 6ª linha	$\log A_H^+$	$-\log A_{H^+}$
33 - 6ª linha	$K_w = A_{OH} = 10^{-14}$	$K_w = A_H A_{OH} = 10^{-14}$
59 - última linha do penultimo paragrafo	quando o das argilas	quando o \int das argilas
70 - rodapé da tabela 7.3	100 ppm	1 000 ppm
73 - Tabela 7.4	0.48	0.18
82 - última linha	$H_2O + Solo-Na =$ $NaCl + Solo-H - OH$	$H_2O + Na-Solo-Cl =$ $NaCl + H-Solo-OH.$