

EXTRAÇÃO DE DIVERSOS ÍONS DO SOLO COM
SOLUÇÃO NORMAL DE KCl¹

A.A.T. Zuñiga²
R.A. Catani³

RESUMO

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

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

Nas mesmas amostras foram determinados: pH em suspensão aquosa, carbono total, cálcio, magnésio e potássio extraídos com solução 0,05 N de HNO₃ e hidrogênio extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0.

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

Verificou-se, também, que o teor de alumínio trocável correlaciona-se tanto com o pH determinado em suspensão aquosa,

¹ Resumo de uma parte do trabalho apresentado pelo primeiro autor como tese à E.S.A. "Luiz de Queiroz", para a obtenção do título de Magister Scientiae; entregue para publicação em 4 de dezembro de 1967.

² Facultad de Agronomia de la Universidad de Chile.

³ Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da ESALQ.

como com o determinado em suspensão de solução 1 N de KCl e com o hidrogênio, extraído com solução de acetato de cálcio 1 N com pH = 7,0.

A porcentagem de saturação de bases, calculada em função da carga permanente e a calculada em função da extração das bases com solução de HNO_3 0,05 N e da extração do hidrogênio com solução de acetato de cálcio 1N, pH = 7,0, correlacionam-se com o pH do solo.

Finalmente, constatou-se que o teor de cálcio mais magnésio extraído com solução 1 N de KCl é equivalente ao extraído com solução 0,05 N de HNO_3 , indicando que, provavelmente, os solos estudados não apresentam minerais silicatados ou carbonatados dos mencionados cátions.

INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

b) Comparar os dados obtidos referentes à soma de cálcio e magnésio extraídos com solução normal de KCl com os determinados no extrato de solo obtido com solução 0,05 N de HNO_3 .

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

REVISÃO DE LITERATURA

A capacidade de troca de cátions, que constitui uma característica geral, está relacionada com muitas outras propriedades do solo (MEHLICH, 1948; ZAMBRANO & URRUTIA, 1965).

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

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

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

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

COLEMAN et al. (1959) consideraram a carga permanente como a soma dos cátions metálicos trocáveis, incluindo o alumínio, extraídos pela solução salina neutra (solução de KCl 1 N). A carga dependente do pH foi admitida como sendo a acidez de troca, obtida com $BaCl_2$ - TEA a pH 8,2, que permaneceu depois da lixiviação com solução salina neutra.

Costuma-se avaliar a capacidade de troca de cátions e os íons trocáveis, pelo tratamento de uma amostra de solo com uma solução tampão. No entanto, é possível obter informações adicionais pelo emprego de uma solução não tamponada de um sal neutro. Ao lixiviar uma amostra de solo com uma solução salina neutra deslocam-se os íons trocáveis, que estão unidos eletrostaticamente, isto é, os íons que neutralizam a carga permanente do solo (PRATT, 1966). Por outro lado, as soluções salinas tampão, não somente deslocam os íons unidos a carga permanente, como também neutralizam uma parte da carga dependente do pH. Isso porque o hidrogênio é mantido tanto por ligação eletrostática como covalente.

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

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

O alumínio é, geralmente, extraído por uma solução normal de KCl não tamponada. Seu uso generalizou-se porque o potássio é fortemente adsorvido, competindo com o alumínio em relação a carga permanente. Daí a razão do emprego de soluções concentradas de KCl como agente deslocante efetivo do alumínio trocável (NYE et al, 1961; PRATT, 1965 b).

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

viações limitadas, o KCl foi o agente deslocante mais efetivo.

PRATT & BAIR (1961), comparando três reativos para extrair o alumínio do solo, constataram que a solução de KCl 1 N, para um mesmo tempo de contato, forneceu uma estimativa mais representativa do alumínio trocável.

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

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

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

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

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

MATERIAL E MÉTODOS

O material do presente trabalho é constituído por amostras de horizontes de superfície e subsuperfície, de perfís genéticos, de dez séries de solos do Município de Piracicaba, S.P., Brasil. Todos os perfís acham-se localizados entre

22º - 23º de latitude sul e 47º - 49º de longitude.

As amostras foram fornecidas pela Cadeira de Solos e Agrotecnia, da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da USP.

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

Grande Grupo	Séries
Podzólico Vermelho Amarelo, variação Laras	Anhumas, Artêmis, Cruz Alta, Gibóia e Ibitiruna
Podzólico Vermelho Amarelo, variação Piracicaba	Godinhos e Pompéia
Latosol Vermelho Escuro-Orto	Guamium e L.de Queiroz
Latosol Rôxo	Iracema

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

A determinação do pH foi executada na suspensão aquosa do solo na proporção de 1:2,5; a do carbono, por via úmida; a do potássio, extraído com solução 0,05 N de HNO₃, por fotometria de chama; a do fósforo solúvel em solução 0,05 N de ácido sulfúrico; e a do hidrogênio trocável extraído com solução de acetato de cálcio 1N, com pH = 7,0, por alcalimetria. As mencionadas determinações foram conduzidas de acordo com CATANI et al (1955).

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

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

Reativos:
Solução de KCl 1 N.

Procedimento:
Transferir 10,0 gramas de amostra para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, adicionar 100 ml de solução de KCl. Agitar

Quadro nº 1. Descrição genérica das amostras dos solos estudados

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

durante 15 minutos, em um agitador mecânico e filtrar para outro frasco de Erlenmeyer, através de papel de filtro Whatman nº 1.

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

Reativos:

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

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

Solução "tampão", pH = 10. Dissolver 70,0 gramas de NH_4Cl p.a. em 580 ml de NH_4OH de densidade 0,91, em copo de 800 ml. Transferir para balão volumétrico de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de cianeto de potássio a 5%.

Procedimento:

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

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

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

d) Cálculo: o volume do EDTA em mililitros, consumidos na titulação, multiplicado pelo fator 0,5 dá o número de equivalentes-miligramas da soma de cálcio mais magnésio, ligados por eletrovalência a 100 g de solo.

Determinação da acidez titulável.

A determinação da acidez titulável foi executada segundo BRAUNER, CATANI & BITTENCOURT (1966).

Determinação do alumínio trocável.

Determinar o alumínio trocável em uma alíquota do extrato

de solo obtido com solução de KCl, mediante o método do aluminon (aurintricarboxilato de amônio), segundo BRAUNER et al. (1966).

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

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

Reativos:

Solução de ácido nítrico 0,05 N.

Procedimento:

Transferir 10,0 g de amostra para frasco de Erlenmeyer de 250 ml e juntar 100 ml de solução de HNO_3 0,05 N. Agitar por 15 minutos em agitador mecânico e filtrar para outro frasco de Erlenmeyer, através de papel de filtro Whatman nº 1.

Determinação do cálcio e do magnésio no extrato de solução de HNO_3 0,05 N.

A determinação foi feita por complexometria, usando-se o método do EDTA (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1964).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Resultados da extração com solução 1 N de KCl.

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

Relação entre o Al^{3+} trocável e o pH do solo em suspensão de solução 1 N em KCl.

Examinando-se os dados do quadro 2, referentes ao pH em suspensão de solo em solução 1 N de KCl e o teor de Al trocável, observa-se que todas as amostras cujo pH, em KCl, é 4,80 ou maior, apresentam apenas traços de Al^{3+} trocável, isto é, menos de 0,10 e.mg de alumínio por 100 g de solo. Nota-se, ainda, que aos valores de pH inferiores a 4,40, correspondem as maiores concentrações de Al^{3+} trocável. O teor mais elevado de alumínio, 4,44 e.mg, ocorre na amostra nº 17, cujo pH é 3,90. Por outro lado, as amostras nºs 5, 24 e 26 apesar de apresentarem um pH baixo, isto é, 4,40 4,30 e 4,40, respectivamente, contêm pouco Al^{3+} trocável, não chegando a 0,40 e.mg por 100 g de solo. Relacionando os dados do quadro nº 3, verifica-se que há uma correlação entre os mesmos, cujo valor do coeficiente $r = 0,81$, que comprovado pelo teste t, fornece 6,40, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade (PIMENTEL GOMES, 1967).

O íon H^+ ligado eletrostaticamente.

Os dados da coluna 5, do quadro nº 2, evidenciam a presença de íon H^+ trocável, ligado por eletrovalência, em todas as amostras que apresentam alumínio trocável. Entretanto, na maioria das amostras, o teor de hidrogênio unido eletrostaticamente é bem menor do que o de alumínio, o que pode ser apreendido através da coluna 6, do quadro nº 2, onde aparece o valor da relação Al^{3+}/H^+ .

A razão do baixo teor de íon H^+ ligado eletrostaticamente, quando comparado ao alumínio, resulta da competição catiônica entre os citados íons, H^+ e Al^{3+} . O íon Al^{3+} compete com o íon H^+ pelos locais providos de carga negativa permanente e predomina nas ligações eletrostáticas.

Por outro lado, o íon H^+ predomina sobre o íon Al^{3+} nos locais onde pode ocorrer ligação covalente, isto é, onde há carga dependente do pH. Por essa razão, a carga dependente do pH, normalmente não segura Al^{3+} (PRATT, 1965 b).

Carga negativa permanente das amostras estudadas.

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

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

Quadro nº 2 - Resultados das determinações executadas no extrato de solo, obtido com solução 1 N de KCl.

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

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

Quadro nº 3 - Relação entre a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente, e o pH da suspensão do solo em solução 1 N de KCl.

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

Coeficiente de correlação $r = 0,75$

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

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

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

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

Na série Guamium, há predominância do cálcio mais magnésio nos horizontes A_{p2} , B_1 e B_2 . Já no horizonte B_3 a concentração de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ é praticamente igual a de Al^{3+} .

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

Relacionando os dados de pH, em KCl, e a porcentagem de saturação em bases, calculada para os íons ligados por eletrovalência, conforme aparecem no quadro nº 3, encontrou-se para o coeficiente de correlação um valor de r igual a 0,75, indicando que há uma correlação entre as duas variáveis citadas. Aplicando-se o teste t , obtém-se um valor igual a 6,58, que é significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

Relação entre pH do solo em suspensão de solução 1N em KCl e a porcentagem de saturação em Al^{3+} trocável.

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

Resultado da extração de diversos íons com solução 0,05 N de HNO₃ e de outras características químicas.

Os resultados obtidos referentes às determinações de pH em suspensão aquosa, na proporção de 1 parte em peso do solo para 2,5 partes em volume de água destilada, do carbono oxidado por via úmida, do íon fosfato solúvel em solução de H₂SO₄ 0,05 N, dos íons cálcio, magnésio e potássio, extraídos com solução de HNO₃ 0,05 N, do íon H⁺ trocável, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0, são apresentados no quadro nº 4.

Pelos dados que mostra o quadro nº 4, pode-se dizer que a maioria das amostras estudadas corresponde a solos ácidos, pobres em matéria orgânica, em bases e em fósforo.

Relação entre o pH do solo em suspensão aquosa e a porcentagem de saturação em bases, extraídas com solução de HNO₃ 0,05 N.

Os dados obtidos sobre o pH da suspensão aquosa do solo e os valores da porcentagem de saturação em bases calculados em função da extração de cálcio, magnésio e potássio promovida pela solução de ácido nítrico 0,05 N e da extração de hidrogênio trocável com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0, são apresentados nas colunas 2 e 3 do quadro nº 5.

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

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

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

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

Quadro nº 4 - Extração de cátions com solução 0,05 normal de HNO_3 e outras características mais importantes das amostras estudadas.

Nº da amostra	pH (em água)	C g/100 g	Equivalentes-miligramas por 100 g				
			PO_4^{3-} (1)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	H^+ (2)
1	4,70	0,77	0,04	0,22	0,06	0,05	4,72
2	4,70	0,28	0,02	0,15	0,07	0,04	3,95
3	5,40	0,50	0,01	2,16	0,40	0,05	1,53
4	5,70	0,17	0,01	0,69	0,11	0,03	0,33
5	5,10	0,23	0,01	1,40	0,40	0,04	1,87
6	4,90	0,20	0,01	1,00	0,20	0,04	1,67
7	4,80	0,42	0,02	0,43	0,35	0,19	3,14
8	4,80	0,29	0,01	0,30	0,07	0,19	3,78
9	5,30	0,49	0,02	2,24	0,56	0,07	2,28
10	5,20	0,21	0,01	1,43	0,64	0,05	0,94
11	5,10	0,23	0,01	1,64	0,76	0,06	2,60
12	4,90	0,18	0,01	0,88	0,68	0,06	2,30
13	4,60	0,94	0,07	1,35	0,78	0,19	6,58
14	4,40	0,90	0,06	0,87	0,40	0,10	6,74
15	4,40	0,65	0,03	0,63	0,22	0,09	6,38
16	4,40	0,56	0,02	0,60	0,52	0,09	7,40
17	4,40	0,37	0,02	0,62	0,56	0,10	7,50
18	5,20	0,89	0,02	2,76	0,72	0,23	2,51
19	5,60	0,22	0,01	1,16	0,36	0,11	0,60
20	4,90	0,32	tr.§	2,16	0,80	0,12	4,91
21	4,90	0,17	tr.§	1,20	0,64	0,37	3,73
22	5,50	0,69	0,02	3,04	0,40	0,10	1,44
23	6,20	0,23	0,04	1,78	0,62	0,07	0,42
24	5,30	0,26	0,01	2,38	0,96	0,18	2,19
25	5,80	0,22	0,01	1,72	0,85	0,33	2,43
26	4,80	0,60	0,02	0,83	0,65	0,06	4,46
27	4,80	1,10	0,07	1,53	0,48	0,06	6,05
28	4,80	0,98	0,02	1,02	0,31	0,05	6,25
29	5,10	0,73	0,01	0,68	0,09	0,03	6,55
30	5,20	1,16	0,06	2,64	0,88	0,04	5,88
31	6,40	1,54	0,03	6,39	1,20	0,08	2,57
32	5,90	1,35	0,04	6,53	0,90	0,05	3,41
33	4,80	0,56	0,05	0,32	0,26	0,04	5,38
34	5,90	1,10	0,02	6,52	0,81	0,09	2,05
35	6,30	0,56	0,07	4,28	0,68	0,07	1,10
36	6,50	0,27	0,07	3,16	0,60	0,05	1,24

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

(1) Fosfato extraído com solução 0,05 N de H_2SO_4 .

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

Quadro nº 5 - Relação entre o pH da suspensão aquosa do solo e a porcentagem de saturação de bases.

Nº da amostra	pH da suspensão aquosa	Porcentagem de saturação de bases	
		Bases extraídas com HNO ₃ 0,05 N e hidrogênio com acetato de cálcio 1 N	Bases e acidez extraídas com KCl 1 N
1	4,70	6,54	13,28
2	4,70	5,95	13,47
3	5,40	63,08	98,68
4	5,70	73,28	89,83
5	5,10	49,53	87,85
6	4,90	42,59	67,17
7	4,80	23,42	34,75
8	4,80	12,90	10,71
9	5,30	55,74	95,97
10	5,20	69,28	95,07
11	5,10	48,57	71,08
12	4,90	41,25	48,43
13	4,60	26,04	43,53
14	4,40	16,84	33,13
15	4,40	12,25	26,12
16	4,40	14,01	23,21
17	4,40	14,53	23,42
18	5,20	59,65	98,23
19	5,60	73,03	97,48
20	4,90	38,60	57,58
21	4,90	37,15	55,39
22	5,50	71,08	99,10
23	6,20	85,47	98,73
24	5,30	61,65	88,12
25	5,80	54,15	77,93
26	4,80	25,67	67,35
27	4,80	25,40	73,20
28	4,80	18,09	56,72
29	5,10	9,77	40,00
30	5,20	37,71	92,07
31	6,40	74,63	99,74
32	5,90	68,70	99,43
33	4,80	10,18	13,21
34	5,90	78,15	99,36
35	6,30	82,06	98,56
36	6,50	75,45	99,49

Coefficiente de correlação

$r = 0,87$

$r = 0,76$

Teste t

10,87, significativo a 5 e 1% de probabilidade.

6,86, significativo a 5 e 1% de probabilidade.

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

Procurou-se, também, estabelecer a relação entre pH da suspensão aquosa do solo e a porcentagem de saturação em bases, calculada em relação à carga negativa permanente, isto é, calculada em função das bases e da acidez (hidrogênio e alumínio) extraídas com solução 1 N de KCl. Os dados são apresentados nas colunas 2 e 4 do quadro nº 5.

A importância dessa relação foi salientada por vários investigadores (COLEMAN et al., 1959; TURNER & NICHOL, 1962; CLARK & HILL, 1964; e PRATT, 1965 b). Os citados autores e outros, admitem que a porcentagem de saturação em bases, calculada em função da carga negativa permanente, tem grande significação para interpretar diversas características de argila e de solos. Isso porque tanto os cátions cálcio e magnésio como o alumínio e hidrogênio, ligados eletrostaticamente, exerceriam uma ação mais pronta e intensa sobre as propriedades dos sistemas de que fazem parte, isto é, do solo ou argila.

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

Extração do cálcio e magnésio com solução 1 N de KCl e com solução 0,05 N em HNO₃.

Os dados obtidos, referentes ao teor cálcio mais magnésio, extraídos com solução 1N de KCl, foram comparados com os obtidos através de extração promovida pela solução 0,05 N de HNO₃ e acham-se apresentados no quadro nº 6.

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

Evidencia-se, assim, que a extração do cálcio e do magnésio trocáveis ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) ocasionada pela solução de KCl 1 N é equivalente à da solução de HNO₃ 0,05 N, isto é, as duas técnicas de extração são equivalentes, para as amostras estudadas. A equivalência entre a extração de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, promovida pela solução de KCl 1 N e pela de HNO₃ 0,05 N, no experimento em questão, está indicando que, com certeza, nos solos estudados acham-se ausentes minerais silicatados e carbonatados de cálcio e de magnésio

Quadro nº 6 - Comparação entre o teor de cálcio e magnésio ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) extraído com solução de KCl 1 N e o extraído com solução de HNO_3 0,05 N.

Nº da amostra	Teor em $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ em e.mg por 100 g de solo	
	Extração com KCl 1 N	Extração com HNO_3 0,05 N
1	0,32	0,28
2	0,33	0,22
3	2,24	2,56
4	0,53	0,79
5	1,88	1,80
6	1,33	1,20
7	0,90	0,78
8	0,36	0,37
9	2,38	2,80
10	2,12	2,07
11	2,36	2,40
12	1,70	1,56
13	2,39	2,13
14	1,64	1,27
15	1,23	0,85
16	1,39	1,12
17	1,48	1,18
18	3,32	3,48
19	1,55	1,52
20	3,04	2,96
21	2,52	1,84
22	3,29	3,44
23	2,34	2,40
24	3,71	3,34
25	3,32	2,54
26	1,32	1,48
27	2,13	2,00
28	1,35	1,33
29	0,79	0,68
30	3,25	3,52
31	7,65	7,49
32	6,96	7,43
33	0,56	0,58
34	6,22	7,23
35	4,78	4,96
36	3,93	3,76

Diferença média, $\bar{d} = 0,0347$

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

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

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

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

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

Relacionando os dados obtidos de Al^{3+} trocável (quarta coluna do quadro nº 2) com os obtidos para H^+ trocável, extraído com solução de acetato de cálcio normal, com pH = 7,0 (última coluna do quadro nº 4), verifica-se que há uma certa correlação entre os citados dados, com um coeficiente $r = 0,57$. O teste t fornece um valor igual a 3,16, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

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

Procurou-se relacionar também o teor de Al^{3+} trocável (dados da quarta coluna do quadro nº 2) com o valor do pH obtido em suspensão aquosa (dados da segunda coluna do quadro nº 4).

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

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

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

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

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

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

Há uma tendência geral, nas amostras estudadas, do pH da suspensão aquosa do solo (dados da segunda coluna do quadro nº 4) diminuir quando aumenta o valor de H^+ extraído com solução normal de acetato de cálcio com pH = 7,0 (dados da última coluna do quadro nº 4). Relacionando as citadas características obtém-se um coeficiente de correlação $r = -0,74$, que comprovado pelo teste t fornece um valor igual a 6,43, significativo aos níveis de 5 e 1% de probabilidade.

CONCLUSÕES

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

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

b) A quantidade de cálcio mais magnésio extraída com solução 1N de KCl é equivalente à extraída pela solução 0,05 N de HNO_3 ($t = 0,649$, não significativo a 5 e 1% de probabilidade), evidenciando que os solos estudados, provavelmente, não apresentam minerais silicatados ou carbonatados dos citados cátions.

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

d) A porcentagem de saturação de bases calculada através da extração de bases com solução de HNO_3 0,05 N e da extração do hidrogênio trocável com solução de acetato de cálcio 1 N com pH = 7,0, está correlacionada com o pH determinado na suspensão aquosa ($r = 0,87$ e $t = 10,81$, significativo a 5 e 1% de probabilidade).

e) O teor de alumínio trocável correlaciona-se com o pH determinado em suspensão aquosa ($r = 0,70$ e $t = 4,58$, significativo a 5 e 1% de probabilidade), com o pH determinado em suspensão de solução 1 N de KCl ($r = 0,81$ e $t = 6,40$, significa-

tivo a 1 e 5% de probabilidade) e com o teor de hidrogênio trocável extraído com solução 1 N de acetato de cálcio com pH = 7,0 (r = 0,57 e t = 3,16, significativo a 1 e 5% de probabilidade).

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

SUMMARY

Thirty six soil samples from various soil series of the County of Piracicaba, State of São Paulo (Brazil), were analysed in order to know the permanent charge of the soil colloidal material.

Determination of pH was made in soil suspensions prepared with 10 g of soil and 25 ml of distilled water and with 10 g of soil and 25 ml of 1 N KCl solution.

Exchangeable aluminum, hydrogen and calcium plus magnesium were extracted with 1 N KCl solution. Aluminum was determined by the "aluminon" colorimetric method and calcium plus magnesium was determined by EDTA titration.

Exchangeable calcium, magnesium and potassium were also extracted with 0.05 N HNO₃. Potassium was determined by a flame photometer.

The covalently bonded hydrogen was extracted with 1 N calcium acetate solution (pH = 7,0) and its determination was performed by titration with 0.02 N NaOH solution, using phenolphthalein as indicator.

The permanent negative charge of the studied soils is very low and a very large proportion is neutralized by aluminum in podzolic soils.

The 1 N KCl and 0.05 N HNO₃ solutions extracted the same amount of calcium plus magnesium indicating the absence of calcium and magnesium silicate and carbonate minerals in the studied soils. The relationship between pH of the soil water suspension is correlated with base saturation in the KCl system (r = 0.75 and t = 6.58) and is correlated also with the base saturation in the calcium acetate system (r = 0.87 and t = 10.81).

The exchangeable aluminum is correlated with the pH

determined in soil-water suspension ($r = 0.70$ and $t = 6.40$) and with the pH determined in soil 1 N KCl solution suspension ($r = 0.81$ and $t = 6.40$).

Finally the pH determined in soil water-suspension is correlated to the hydrogen extracted with 1 N calcium solution pH = 7.0 ($r = 0.74$ and $t = 6.43$).

LITERATURA CITADA

- BLANCHET, R., PERIGAUD, S., CHAUMONT, C., & NADEAU, J.C., 1960 - Acidité D'Échange et Aluminium Libre ou Échangeable des Sols. Ann. Agron. 11: 621-649.
- BRAUNER, J.L., CATANI, R.A. & BITTENCOURT, V.C., 1966 - Extração e Determinação do Alumínio Trocável do Solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". 23: 54-73.
- BRAUNER, J.L. & CATANI, R.A., 1967 - Variação no Teor de Alumínio Trocável do Solo Influenciado pela Aplicação de Carbonato de Cálcio. Trabalho apresentado ao XI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. No prelo dos Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". Vol. XXIV.
- CATANI, R.A., GALLO, J.R. & GARGANTINI, H., 1955 - Amostragem de Solo, Métodos de Análise, Interpretação e Indicações Gerais para Fins de Fertilidade. Boletim nº 69 do Instituto Agrônomo de Campinas. 29 pp.
- CATANI, R.A. & GALLO, J.R., 1955 - Avaliação da Exigência em Cálcio dos Solos do Estado de São Paulo, Mediante Correlação entre o pH e a Porcentagem de Saturação em Base. Revista de Agricultura, Piracicaba, Brasil. 30: 49-60.
- CLARK, J.S. & HILL, R.G., 1964 - The pH-Percent Base Saturation Relationship of Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 490-492.
- COLEMAN, N.T., KAMPHATH, E.J. & WEED, S.B., 1958 - Liming. Adv. in Agron. 10: 475-522.
- COLEMAN, N.T., WEED, S.B. & McCracken, R.J., 1959 - Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations in Piedmont Soils on North Carolina. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23: 146-149.

- COMISSÃO DE SOLOS, 1960 - Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Boletim nº 12. R.J.Brasil. 634 pp.
- GILLY, G., 1958 - Acidité et Aluminium échangeable. Ann. Agron. 9: 679-691.
- GLÓRIA, N.A., da, CATANI, R.A. & MATUO, T., 1964 - Método do EDTA na Determinação do Cálcio e Magnésio Trocável do Solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". 21: 220-228.
- GUITIAN, F. & MUÑOZ, M., 1957 - El Encalado de los Suelos de Zona Húmeda. Anal. Edaf. 16: 1017-1097.
- GUITIAN, F. & MUÑOZ, M., 1963 - Curvas pH/grado de Saturação de Suelos. Anal. Edaf. 22: 1-8.
- HALD, A., 1952 - Statistical Theory with Engineering Applications. J. Wiley & Sons, Inc. New York. 783 pp.
- HUTCHINSON; C.E., 1943 - The Biogeochemistry of Aluminum and of Certain Related Elements. Quart. Rev. Biol. 18: 1-29.
- JENNY, H., 1961 - Reflections on the Soil Acidity Merry-Go-Round. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25: 428-432.
- LIN, C. & COLEMAN, N.T., 1960 - The Measurement of Exchangeable Aluminum in Soils and Clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24: 444-446.
- LINDSAY, W.L., PEECH, M. & CLARK, J.S., 1959 - Determination of Aluminum Ion Activity in Soils Extracts. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23: 266-269.
- LINDSAY, W.L. & MORENO, E.C., 1960 - Phosphate Phase Equilibria in Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24: 177-182.
- MARSHALL, C.E., 1964 - The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils. John Wiley & Sons Inc. New York. 388 pp.
- McLEAN, E.O., HEDDLESON, M.R., BARTLETT, R.J. & HOLOWAYCHUK, N., 1958 - Aluminum in Soils. I. Extraction Methods and Magnitude in Clays and Ohio Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22: 382-387.

- McLEAN, E.O., HEDDLESON, M.R. & POST, G.J., 1959 - Aluminum in Soils: III. A Comparison of Extraction Methods in Soils and Clay. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23: 289-293.
- MEHLICH, A., 1948 - Determination of Cation and Anion Exchange Properties of Soils. Soil Sci. 66: 429-445.
- MEHLICH, A., 1964 - Influence of Sorbed Hydroxyl and Sulfate on Neutralization of Soil Acidity. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 492-496.
- NYE, P., CRAIG, D., COLEMAN, N.T. & RACLANGD, J.L., 1961 - Ion Exchange Equilibria Involving Aluminum. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25: 14-17.
- PIMENTEL GOMES, F., 1967 - Iniciação Estatística. Livraria Nobel S.A. 205 pp.
- PRATT, P.F., 1961 - Effect of pH on the Cation-Exchange Capacity of Surface Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25: 96-98.
- PRATT, P.F. & BAIR, F.L., 1961 - A Comparison of Three Reagents for the Extraction of Aluminum from Soils. Soil Sci. 91: 357-359.
- PRATT, P.F., 1965 a - Relatório Final. Instituto de Pesquisas. IRI. Contrato USAID (mimeografado) 84 pp.
- PRATT, P.F., 1965 b - Acidez do solo. Seminário proferido na E.S.A. "Luiz de Queiroz" (mimeografado) 8 pp.
- PRATT, P.F., 1966 - Química do Solo. Convênio MA/DPFS-USAID/BRASIL. (mimeografado) 88 pp.
- RANZANI, G., FREIRE, O. & KINJO, T., 1966 - Carta de Solos do Município de Piracicaba. Centro de Estudos de Solos. ESALQ - USP. Piracicaba (mimeografado) 85 pp.
- SCHOFIELD, R.K., 1949 - Effect of pH on Electric Charges Carried by Clay Particles. J. Soil Sci. 1: 1-8.
- TURNER, R.C. & NICHOL, W.E., 1962 - A Study of the Lime Potential 2. Relation Between Lime Potential and Per Cent Base Saturation of Negative Charged Clay in Aqueous Salt Suspensions. Soil Sci. 94:58-63.

- YUAN, T.L. & FISKELL, J.G.A., 1959 - Aluminum studies: II the Extraction of Aluminum from some Florida Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23: 202-205.
- ZAMBRANO, L. & URRUTIA, B., 1965 - Intercambio Cationico de Algunos Grandes Grupos de Suelos Chilenos. Est. Exp. Agronómica. Univ. de Chile. Boletim Técnico 21. 18 pp.
- WIKLANDER, L., 1964 - Cation and Anion Exchange Phenomena. Em: Chemistry of the Soil. Edit. por F.E. Bear. Reinhold Publishing Corporation, New York. pp. 163-207.

