

Atributos químicos relacionados à acidez e capacidade de troca de cátions de solos do Rio Grande do Sul com diferentes graus de intemperização

José Janderson Ferreira Costa¹, Elisângela Benedet da Silva², Fabrício Fernandes Coelho¹, Tales Tiecher¹, Carlos Alberto Bissani¹, Dionata Filippi¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Solos, Porto Alegre, RS.

²Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

E-mail autor correspondente: janderson.ferreirac@gmail.com

Artigo enviado em 10/07/2018, aceito em 08/06/2019.

Resumo: A acidificação do solo aumenta com o avanço do intemperismo, que afeta também a composição química e mineralógica dos solos, e isso pode resultar em resposta distinta quando esses são submetidos à correção da acidez do solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da correção da acidez do solo na capacidade de troca de cátions de solos (CTC) do Rio Grande do Sul com diferentes graus de intemperização. Foram analisadas 14 amostras de sete tipos de solos do Rio Grande do Sul, na condição natural e submetidos à correção da acidez e da fertilidade, sendo eles PVd, PVAd, LVdf, LBaf, SXe, VEO, MEk. Em função das características químicas, a análise de agrupamento separou as amostras em três grupos com características semelhantes. Os solos bem intemperizados apresentaram baixa fertilidade natural e alta saturação por Al. O inverso é observado em solos pouco intemperizados. A correção dos solos aumentou a saturação por bases, a CTC efetiva e a CTC_{pH7,0} e eliminou praticamente todo Al³⁺ trocável, mas o efeito da correção da acidez resultou em modificações mais acentuadas nos atributos químicos dos solos fortemente intemperizados com predomínio de argilominerais 1:1. Nos solos com mineralogia 2:1, a contribuição da argila para a CTC do solo foi de 40 a 50% maior que a contribuição da matéria orgânica. A CTC da fração argila variou de 9 cmol_c kg⁻¹ para os Latossolos até 48 cmol_c kg⁻¹ para o Vertissolo.

Palavras-chave: Fertilidade natural, saturação por bases, matéria orgânica.

Chemical attributes related to acidity and cation exchange capacity of soils of Rio Grande do Sul with different degrees of weathering

Abstract: Soil acidification increases with weathering, which also affects the chemical and mineralogical composition of soils, and this may result in a distinct response when soil is subjected to soil acidity correction. The objective of this work was to evaluate the effect of soil acidity correction on the cation exchange capacity (CEC) of soils of Rio Grande do Sul with different degrees of weathering. Fourteen samples of seven types of soils of Rio Grande do Sul were analyzed, in the natural condition and submitted to the correction of acidity and fertility, being PVd, PVAd, LVdf, LBaf, SXe, VEO, MEk. In function of the chemical characteristics, the cluster analysis separated the samples into three groups with similar

characteristics. Well-weathered soils presented low natural fertility and high Al saturation. The inverse is observed in little-weathered soils. Soil correction increased the base saturation, the effective CEC and the $pH_{7,0}CEC$ and eliminated practically all exchangeable Al^{3+} , but the effect of acidity correction resulted in more pronounced changes in the chemical attributes of heavily weathered soils with predominance of 1:1 clay minerals. In the soils with 2:1 mineralogy, the contribution of clay to the soil CEC was 40 to 50% higher than the contribution of organic matter. The CEC of the clay fraction ranged from $9\text{ cmol}_c\text{ kg}^{-1}$ for the Oxisols to $48\text{ cmol}_c\text{ kg}^{-1}$ for the Vertisol.

Key words: Natural fertility, base saturation, organic matter.

Introdução

A capacidade que os solos têm de reter íons (cátions e ânions) é uma de suas principais características, uma vez que essa capacidade supre a solução do solo pelo equilíbrio entre as fases sólida e líquida. A quantidade de íons adsorvidos depende da densidade de cargas presentes na superfície de exposição dos colóides do solo que, por sua vez, varia em função do tipo e do teor dos seus constituintes minerais e orgânicos (ALLEONI et al., 2009).

A capacidade de adsorver cátions se deve à formação de cargas elétricas líquidas predominantemente negativas, principalmente nas partículas de argila e na matéria orgânica presente no solo. Os minerais da fração argila, principalmente os minerais ditos 2:1 (duas lâminas tetraédricas de Si^{4+} e uma lâmina octaédrica de Al^{3+}) apresentam alta área superficial específica e alta capacidade de adsorção de cátions. As cargas negativas desses minerais são produto da substituição isomórfica nas estruturas dos minerais primários durante sua formação e, nos minerais secundários, por transformações no solo ou pela herança dos minerais primários (ALLEONI et al., 2009). Tais cargas são ditas permanentes ou estruturais e não se alteram com as mudanças de pH.

Esses não são os únicos tipos de cargas presentes nos solos. Há aquelas ditas variáveis ou dependentes da alteração do pH. Essas cargas são originadas da adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-) na superfície das partículas minerais e da matéria orgânica do solo (ALLEONI et al., 2009). Elas podem ser positivas ou negativas. Os principais minerais do solo que apresentam carga variável são a caulinita, goethita, hematita e gibbsita. Além disso, a dissociação dos grupos funcionais da matéria orgânica do solo (principalmente os carboxílicos e fenólicos) também gera cargas negativas dependentes de pH.

Nessas superfícies eletricamente carregadas e com maior número de cargas negativas do que positivas, alguns cátions são atraídos e se ligam de forma reversível e estequiométrica. A capacidade de troca de cátions (CTC) é, então, definida como a capacidade que o solo tem de reter (adsorver) e permutar (trocar) cátions por meio de forças eletrostáticas. Esse mecanismo de adsorção difere de outros mecanismos pela natureza da interação, não específica, entre as cargas negativas de superfície da fase sólida do solo e o cátion adsorvido (ESSINGTON, 2003).

Os cátions trocáveis encontram-se no estado hidratado adsorvidos pelas cargas negativas do solo por

mecanismos de formação de complexos de esfera externa (SPARKS, 2003). As forças eletrostáticas são fracas e não específicas, fazendo com que esses cátions sejam facilmente trocados por outros e fiquem disponíveis para suprimento das plantas.

Os cinco cátions mais abundantes nas formas trocáveis no solo são o cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), potássio (K^+) e, em solos ácidos ($\text{pH} < 5,5$), o alumínio (Al^{3+}). Desses, o Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ são os cátions utilizados em grandes quantidades pelas plantas e essa utilização ocorre a partir da solução do solo.

O K^+ encontra-se no solo nas formas estrutural, não-trocável, trocável e na solução, enquanto que o Ca^{2+} e o Mg^{2+} estão na forma estrutural, trocável e na solução (MELO et al., 2009). Segundo os autores, a maior fração do K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} do solo ocorre nas formas estruturais e sua liberação para as formas disponíveis depende de reações químicas de dissolução dos minerais. O K^+ da solução constitui a forma mais prontamente disponível às plantas, mas essa forma está sujeita também à lixiviação no solo, principalmente em solos arenosos e com baixa CTC. O mesmo pode ocorrer também com o Ca^{2+} e o Mg^{2+} em solução, que podem ser perdidos por lixiviação, absorvidos pelas plantas e, ou, microorganismos e adsorvidos nos coloides do solo.

O Na^+ trocável não está presente em quantidades suficientes para ocupar uma porção significativa da CTC. No Brasil, os solos salinos e sódicos, que apresentam elevados teores de sais solúveis e Na^+ , ocorrem na planície costeira de Rio Grande do Sul, no Pantanal Mato-Grossense e, predominantemente, na região semi-

árida do Nordeste (RIBEIRO et al., 2009).

O Al^{3+} tem preferência no complexo de troca do solo pela sua maior valência e menor raio iônico hidratado e ocorre ligado às cargas negativas das superfícies dos argilominerais e matéria orgânica do solo (SPARKS, 2003). Entre os íons capazes de produzir hidrólise ácida presentes no complexo de troca, o Al^{3+} é o mais abundante (MELLO e PEREZ, 2009). O Al^{3+} ocorre em solos com pH em água menor que 5,4, ou pH em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ menor que 4,8 (MOTA e MELLO, 2009). Nessas condições, esse elemento apresenta efeito fitotóxico e causa a atrofia de raízes e tombamento em plantas susceptíveis, comprometendo fortemente o seu crescimento (SPARKS, 2003). A deficiência de Ca^{2+} e a toxidez por Al^{3+} são as principais limitações químicas para o crescimento radicular em solos tropicais e subtropicais fortemente intemperizados.

O Al^{3+} trocável resulta do aumento da atividade do Al^{3+} na solução do solo, que por sua vez, se deve às reações de dissolução dos minerais provocadas pelo intemperismo (MELLO e PEREZ, 2009). Uma vez em solução, o Al^{3+} , coordenado por seis moléculas de água $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, sofre hidrólise produzindo até 3 H^+ à medida que a molécula de água da camada primária de hidratação é decomposta (ESSINGTON, 2003). As reações da hidrólise do Al^{3+} promovem a diminuição do pH e o aumento da acidez pela formação de íons hidrônio (H_3O^+) e, devido à reação ácida desse elemento, o teor de Al trocável também é denominado de "acidez potencial trocável".

A CTC de um solo geralmente aumenta com o pH mais alcalino devido ao maior número de cargas negativas geradas nas superfícies dos argilominerais e da matéria orgânica, causado pela desprotonação dos grupos funcionais à medida que aumenta o pH. A calagem é a prática mais empregada na agricultura com objetivo de elevar o pH, além de fornecer Ca^{2+} e Mg^{2+} e reduzir a toxidez causada pelas formas de Al trocável.

Os solos do Rio Grande do Sul apresentam grande variabilidade, desde solos mais intemperizados, predominantemente constituídos de argilominerais 1:1 e óxidos com cargas variáveis dependentes de pH, até solos menos intemperizados, constituídos predominantemente de argilominerais 2:1 com cargas elétricas permanentes. Por isso, é importante conhecer como a dinâmica da acidez e de cátions trocáveis ocorre nesses diferentes tipos de solo quando é feita a aplicação de calcário e fertilizantes.

O objetivo deste trabalho foi: (i) determinar a CTC efetiva e CTC pH 7,0 e os teores de cátions trocáveis em condições naturais e após correção da acidez com calcário e adubação, de diferentes tipos de solos do Rio Grande do Sul; e (ii) avaliar os atributos químicos dos solos por meio de técnicas estatísticas multivariadas na identificação de padrões de comportamento conjunto dos solos estudados.

Material e Métodos

Solos utilizados

Para esse estudo, foram utilizados sete solos do estado do Rio Grande do Sul com diferentes graus de intemperismo, coletados na camada de 0-20 cm nas regiões fisiográficas das Missões, da Depressão Central, dos Campos de Cima da Serra e da

Campanha. Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013). A classificação e as demais características dos solos estão descritas na Tabela 1.

Os materiais de origem dos solos são basalto, arenito, granito e siltito. A região dos Campos de Cima de Serra é caracterizada pelo clima Cfb – temperado úmido – segundo a classificação de Köppen, com temperatura média mensal variando de 19,7°C a 22,7°C no verão e 11,8°C a 13,3°C no inverno; com precipitação pluvial média mensal variando de 101 mm a 174 mm (PEREIRA et al., 2009). A região da Campanha é caracterizada pelo clima temperado do tipo subtropical (Cfa), com temperatura média anual de 18°C e as temperaturas médias mensais variam de 12°C no inverno a 24°C no verão. A precipitação geralmente é distribuída uniformemente ao longo do ano e o volume anual médio é de 1.472 mm, com médias mensais variando de 104 mm a 142 mm (FEE, 2017). A região das Missões é caracterizada pelas ondas de calor no verão e também castigada por ondas de frio no inverno. A temperatura média anual é de 19,2°C. A precipitação pluviométrica, também, é bastante variável, alcançando valores de cerca de 1000 mm acumulados em um ano até quase 2000 mm (Wrege et al., 2012). A região da Depressão Central é caracterizada pelas ondas de calor no verão e também castigada por ondas de frio no inverno. A temperatura média anual é de 19,4°C. A precipitação pluviométrica, também, é bastante variável, alcançando valores de cerca de 1300 mm acumulados em um ano até quase 1800 mm (Wrege et al., 2012).

Tabela 1. Classificação e características físicas, químicas e mineralógicas dos solos do estudo (Brasil, 1973)

Código	Classificação ¹	Material de origem	Argila (g kg ⁻¹)	M.O. ² (g kg ⁻¹)	Minerais na fração argila ³	Altitude média (m)
1 - PVd	Argissolo Vermelho distrófico	Arenito	110	10,7	Ct, Hm	150
2 - PVAd	Argissolo Vermelho Amarelo distrófico	Granito	220	18,4	Ct, Hm	100 - 250
3 - LVdf	Latossolo Vermelho distroférico	Basalto	740	27,8	Ct, Hm	200 - 400
4 - LBaf	Latossolo Bruno aluminoférico	Basalto	680	56,4	Ct, Gt, Hm	800 - 1000
5 - SXe	Planossolo Háptico eutrófico	Siltito	230	26,4	Sm, Vm	100 - 200
6 - VEO	Vertissolo Ebânico órtico	Basalto	410	58,5	Sm, Vm	100
7 - MEk	Chernossolo Ebânico carbonático	Sedimentos de basalto	520	46,7	Sm, Ct	100

¹EMBRAPA, (2013); ²MO – Matéria Orgânica; ³Ct – caulinita; Sm – smectitas; Vm – vermiculita; Hm – hematita; Gt – goethita.

Tratamentos

As amostras de solos foram divididas em dois grupos denominados nesse estudo de tratamento A (condição natural) e tratamento B (corrigidos com CaCO₃ + MgCO₃ e adubação com NPK). A adubação aplicada no tratamento B foi equivalente a 30 kg de N, 200 kg de P₂O₅ e 120 kg de K₂O ha⁻¹ em cada um dos solos, na forma de ureia, superfosfato triplo e cloreto de potássio. A quantidade calculada de carbonato de Ca e Mg aplicada em cada solo foi estimada para elevar o pH do solo a 6,0 (CQFS, RS/SC, 2016). Após feita a homogeneização do corretivo e do adubo nos solos, estes foram acondicionados em sacos plásticos e umedecidos até 80% da capacidade de campo, onde permaneceram em processo de incubação durante 30 dias.

Análises de solo

As análises químicas foram realizadas em duplicata. Para cada

amostra, pesou-se 2,5 g de solo e colocou-se em frascos “snap cap” de 100 mL, conduzindo a prova em branco. O teor de Al trocável foi extraído com solução de KCl 1,0 mol L⁻¹, que corresponde à fração adsorvida por forças eletrostáticas, formando complexos de esfera externa. Para tanto, adicionou-se 50 mL de KCl 1,0 mol L⁻¹ em cada amostra, agitou-se por 30 minutos e deixou-se em repouso por 15-20 h. A determinação da concentração deste elemento foi realizada por titulação com NaOH 0,0242 mol L⁻¹ e indicador azul de bromotimol. Para a determinação dos cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) na condição natural e após correção da acidez e fertilidade, segundo Tedesco et al, (1995), foram transferidos 5 mL do sobrenadante para copo plástico. A solução extratora utilizada para deslocar Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ trocáveis do solo foi o acetato de amônio com concentração de 1,0 mol L⁻¹ pH 7,0. Após a obtenção do extrato,

determinou-se a concentração destes elementos no espectrômetro de absorção atômica (Perkin-Elmer 2380) para Ca^{2+} e Mg^{2+} , e no fotômetro de emissão de chama (NK 2000, Digimed) para K^+ e Na^+ .

O valor de H+Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) foi determinado por meio da equação adotada pela Comissão de Química e Fertilidade dos Solos do Rio Grande do Sul e Santa Catarina – CQFSRS/SC (2016) (Equação 1).

$$H + Al = \frac{e (10,665 - 1,1483pHSMP)}{10} \quad (\text{Equação 1})$$

A partir dos dados foram calculados para cada amostra a soma de bases (S), pela soma $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$; a CTC efetiva, pela soma de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+}$; a $\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$, pela soma de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + (\text{H}+\text{Al})$; a saturação por Al ($\text{m}\% = \text{Al} \times 100 / (\text{S} + \text{Al})$) e a saturação por bases ($\text{V}\% = \text{S} \times 100 / \text{CTC}_{\text{pH}7,0}$).

Com os atributos determinados, foram feitas relações entre eles, tais como: ΔCTC , que representa a diferença entre a $\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$ e a $\text{CTC}_{\text{efetiva}}$; relação pH e Al^{3+} ; relação da CTC com argilominerais e o teor de matéria orgânica do solo.

Análises estatísticas multivariadas

Foram aplicadas aos dados duas análises estatísticas multivariadas: Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento, ambas realizadas na plataforma computacional R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2018).

Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica de ordenação em um espaço reduzido aplicada a um conjunto de descritores quantitativos (LEGENDRE e LEGENDRE, 1998) para identificar um pequeno número de variáveis não correlacionadas entre si, chamadas de componentes principais. Cada componente principal (CP) é

representada por um eixo ortogonal aos demais eixos o qual é formado por uma combinação linear das variáveis originais. Nessa técnica, a distância preservada entre os descritores é a distância Euclidiana e as relações identificadas são lineares (BORCARD et al., 2011). Todas as análises foram realizadas usando a plataforma computacional R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2008). Os descritores utilizados nesse estudo foram as variáveis químicas: Ca, Mg, K e Al trocáveis; pH água; CTC efetiva, $\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$, H+Al, Valor m, Valor V e MO. Como essas variáveis apresentam unidades de medida distintas, foi necessário transformar os valores para uma mesma escala, com o objetivo de equalizar a importância estatística de todas as variáveis simplificando as relações matemáticas, como sugerido por LEGENDRE e LEGENDRE (1998). Para isso, as variáveis foram linearmente transformadas por um processo de translação e expansão dos dados subtraindo-se cada valor da variável por uma constante (média) e, em seguida, dividindo-os por outra constante (desvio padrão). Essa transformação é denominada de standardização, "z scores", e é frequentemente utilizada na ACP. Para realizar essa transformação, foi utilizada a função *scale* do pacote *base*. A ACP foi aplicada, usando a função *princomp* do pacote *stats*, nos valores

dos descritores para extrair as informações das 11 variáveis em todo o conjunto de solos, naturais e corrigidos, em única matriz de 14x11. Foram utilizados os escores e os autovetores das componentes principais para interpretar a contribuição dos valores em cada variável na combinação linear das componentes principais (CPs).

Análise de agrupamento hierárquico

A análise de agrupamento (ou *cluster*) é uma técnica multivariada que tem por objetivo agrupar dados de acordo com a similaridade ou distância entre eles, formando grupos homogêneos dentro do agrupamento com heterogeneidade entre os agrupamentos (LEGENDRE e LEGENDRE, 1998). Diferentemente da ACP, a análise de agrupamento tem como base todos os descritores (variáveis) (LEGENDRE e LEGENDRE, 1998). Foi utilizado o conjunto de dados com os dois grupos de solos (naturais e corrigidos) e as 11 variáveis (Ca, Mg, K e Al trocáveis; pH água; CTC efetiva, CTC_{pH7,0}, H+Al, Valor m, Valor V e MO) na mesma matriz. O agrupamento hierárquico foi definido com base na medida de distância mais próxima entre os pares de solos, pares de grupos, até que todos os solos fizessem parte de um único grupo. Os dados foram estandardizados antes de iniciar a análise de agrupamento, conforme sugerido por LEGENDRE e LEGENDRE (1998). Foram testadas duas medidas métricas de distância: Euclidiana e Mahalanobis, computadas usando o pacote *vegan* e quatro algoritmos de agrupamento: ligação simples, ligação completa, Ward e AVE (ligação pela média), com o pacote *stats*.

Resultados e Discussão

Os solos PVd, PVAd, LVdf e LBaf apresentaram os menores teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ na condição natural (Tabela 2). Nesses solos predominam os minerais de argila do grupo das caulinitas (Tabela 1), que possuem pouca ou negligenciável substituição isomórfica do átomo central nas lâminas tetraedrais e octaedrais, gerando pouca carga negativa permanente, o que confere a esses solos baixa CTC e pequena reserva de nutrientes.

Nos solos corrigidos, o solo MEk apresentou o maior teor de Ca²⁺, assim como o solo VEO, que apresentou altos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺, ambos com alta CTC (Tabela 2). O calcário, por ser composto de carbonatos de Ca e Mg, elevou a concentração de Ca²⁺ em praticamente todos os solos. Dentre os solos com maiores incrementos de Ca²⁺ estão o PVAd e o LBaf onde a concentração no PVAd que era de 0,8 cmol_c kg⁻¹ (solo natural) passou para 3,5 cmol_c kg⁻¹ (solo corrigido); já no LBaf que era de 2,8 cmol_c kg⁻¹ (solo natural) passou para 7,5 cmol_c kg⁻¹ (solo corrigido), um aumento de 77 e 63%, respectivamente. Para os teores de Mg²⁺, os maiores incrementos foram identificados nos solos PVAd e LVdf, onde a concentração no PVAd que era de 0,6 cmol_c kg⁻¹ (solo natural) passou para 1,9 cmol_c kg⁻¹ (solo corrigido); já no LVdf que era de 2,1 cmol_c kg⁻¹ (solo natural) passou para 4,1 cmol_c kg⁻¹ (solo corrigido), um aumento de 68 e 49%, respectivamente.

De acordo com a CQFS-RS/SC (2016), teores de Ca entre 2,0 e 4,0 cmol_c kg⁻¹ e magnésio entre 0,5 e 1,0 cmol_c kg⁻¹ são considerados suficientes para o bom desempenho agrônomo de algumas culturas. O excesso de Ca em relação ao Mg na solução do solo pode inibir a adsorção desse último, e

vice-versa, em função das propriedades químicas semelhantes, como o grau de hidratação, mobilidade, raio iônico e valência, ocasionando disputa pelos locais de adsorção no solo (JUNIOR et al., 2013; MALAVOLTA et al., 1997).

A classe LBaf apresenta alto teor de MO (Tabela 1). Nessa condição, a retenção de cátions está relacionada

também a alta superfície específica das substâncias húmicas. Assim, há grande contribuição da matéria orgânica para o aumento da CTC. Nesse sentido, espera-se que cada tipo de solo apresente determinada contribuição relativa das suas frações orgânica e mineral ao valor de sua CTC (BORTOLUZZI et al., 2009).

Tabela 2. Resultados das determinações de CTC e cátions trocáveis para amostras de solos em condição natural e corrigido

Amostra	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	S	Al ³⁺	H+Al	CTC efetiva	CTC pH7,0	V	m	pH
----- cmol _c kg ⁻¹ -----								----- % -----				
Solos em condição natural												
1 - PVd	1,4	0,9	0,11	0,11	2,5	3,3	3,4	5,8	5,9	43	57	4,7
2 - PVAd	0,8	0,6	0,12	0,12	1,6	5,2	5,6	6,8	7,2	23	76	4,4
3 - LVdf	3,2	2,1	0,16	0,13	5,6	4,0	6,7	9,6	12,3	45	42	4,5
4 - LBaf	2,8	2,1	0,17	0,13	5,2	8,5	12,4	13,7	17,6	30	62	4,4
5 - SXe	9,8	2,9	0,15	0,14	13,0	0,5	3,0	13,5	16,0	81	4	4,8
6 - VEO	16,3	9,7	0,17	0,19	26,4	0,4	5,4	26,8	31,8	83	1	5,2
7 - MEk	19,5	5,3	0,19	0,19	25,2	0,2	3,1	25,4	28,3	89	1	5,6
DP	7,6	3,2	0,03	0,03	10,5	3,1	3,3	8,5	9,9	28	32	0,4
Solos corrigidos												
8 - PVd	3,0	1,1	0,14	0,13	4,4	0,2	2,1	4,6	6,5	68	4	5,7
9 - PVAd	3,5	1,9	0,14	0,13	5,7	0,2	2,2	5,9	7,9	72	3	5,6
10 - LVdf	7,6	4,1	0,18	0,13	12,0	0,2	2,7	12,2	14,7	82	2	5,8
11 - LBaf	7,5	3,1	0,18	0,14	10,9	1,0	7,0	11,9	17,9	61	8	5,0
12 - SXe	10,6	3,9	0,16	0,14	14,8	0,4	2,3	15,2	17,1	87	3	5,3
13 - VEO	20,4	10,5	0,20	0,18	31,3	0,2	4,8	31,5	36,1	87	1	6,1
14 - MEk	27,5	5,5	0,19	0,18	33,4	0,3	4,0	33,7	37,4	89	1	5,7
DP	9,2	3,1	0,02	0,02	11,7	0,3	1,8	11,7	12,5	11	3	0,3

S = soma de bases ($S = Ca^{+2} + Mg^{+2} + Na^{+} + K^{+}$); V = saturação por bases ($V = S / CTC_{pH7,0}$); m = saturação por Al ($m = Al^{3+} / CTC$ efetiva); CTC efetiva = $S + Al^{3+}$; $CTC_{pH7,0} = S + (H+Al)$; DP = desvio padrão.

Nos solos com predomínio de argilominerais do tipo 2:1 (Vertissolos, Chernossolos, Planossolos), a existência de cargas negativas é menos dependente do pH e a CTC é resultante da quantidade de cargas negativas permanentes das superfícies da fração sólida mineral do solo. Nesses solos, os grupos funcionais podem ocorrer nos espaços entre camadas presentes em suas estruturas cristalinas. Neste caso,

cátions como o K são fortemente adsorvidos, formando complexos de esfera interna (SODRÉ et al., 2001, BORTOLUZZI et al., 2006). De acordo com os resultados, os solos com mineralogia 2:1 apresentam altos valores de soma de bases, o que pode ser explicado pela alta área superficial específica e forte adsorção de cátions que neutralizam as cargas negativas

criadas nas superfícies internas desses minerais (BORTOLUZZI et al., 2009).

Os teores de Al^{3+} extraído com KCl diminuíram com a aplicação de calcário. Um dos efeitos da calagem é o aumento do pH, que provoca a precipitação do Al^{3+} na forma de $Al(OH)_3$. Esse efeito foi confirmado em todos os solos do estudo, resultando em teores de Al^{3+} próximo a zero nos solos corrigidos.

A classe de solo LBaf possui o maior valor de Al^{3+} trocável (Tabela 2) e alto teor de carbono orgânico (Tabela 1), que tem alta afinidade em adsorver Al^{3+} trocável em relação a cátions de menor valência ($Ca > Mg > K > Na$). Desta forma, o Al tende a aumentar sua concentração relativa devido à lixiviação das outras bases, pois o ambiente onde se encontra é caracterizado por alta concentração pluviométrica. Este solo também apresenta a maior acidez potencial, que é justificada pelo alto teor de MO, com alto poder de tamponamento do solo. A fração orgânica do solo possui a capacidade de complexar cátions, dentre eles o Al^{3+} (ZAMBROSI et al., 2007a).

A contribuição da matéria orgânica para a CTC do solo variou de

34 a 65% (Figura 1 e Tabela 3), sendo que o solo que apresentou maior contribuição foi o LBaf. Os solos com mineralogia 2:1 (SXE, VEO e MEK) apresentaram maior contribuição da CTC da fração argila, devido às cargas permanentes derivadas de substituições isomórficas nesses argilominerais. A CTC da fração argila nesses solos foi em média $43 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila. Por outro lado, os Latossolos (LVdf e LBaf) apresentaram CTC da fração argila de apenas $9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila, muito próximo da CTC dos principais argilominerais presentes nesses solos, como a caulinita ($2-15 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e óxidos ($0-3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) (ESSINGTON, 2003). Os Argissolos (Pvd e PVAd) são conhecidos por apresentar quantidades significantes de argilominerais do tipo 2:1 e por isso a CTC da fração argila desses solos foi intermediária (34 e $16 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, respectivamente) (Figura 1). Esses valores estão próximos ao observado em um Argissolo de Santa Maria por Bortoluzzi et al. (2006), que verificaram que a argila desse solo pode contribuir em até 31% para a CTC do solo.

Tabela 3. Contribuição da argila e matéria orgânica para a CTC do solo

Amostra	Argila	MO	CTC _{pH7,0}	CTC da MO	CTC da argila	CTC da MO	CTC argila	Atividade da fração argila
	----- g kg^{-1} -----		----- $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ -----			----- % -----		$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$
1 - Pvd	110	10,7	5,9	2,2	3,7	37	63	33,6
2 - PVAd	220	18,4	7,2	3,7	3,5	51	49	15,9
3 - LVdf	740	27,8	12,2	5,6	6,6	46	54	8,9
4 - LBaf	680	56,4	17,6	11,5	6,1	65	35	9,0
5 - SXe	230	26,4	15,9	5,4	10,5	34	66	45,7
6 - VEO	410	58,5	31,7	11,9	19,8	38	62	48,3
7 - MEK	520	46,7	28,3	9,5	18,8	34	66	36,2

CTC da MO calculada a partir da equação proposta por Bayer et al. (2003).

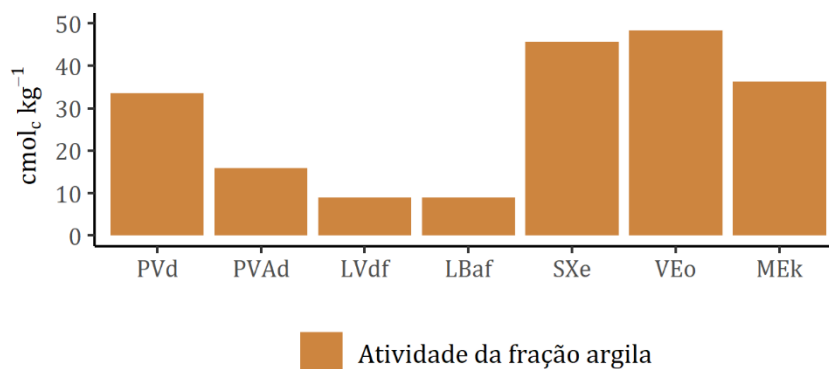


Figura 1. Contribuição da argila para a CTC do solo.

Em relação à fertilidade natural dos solos (

Tabela 2), é possível separar o conjunto das amostras em dois grupos. O primeiro grupo refere-se às amostras PVd, PVAd, LVdf e LBaf em condição natural, as quais se caracterizam por baixa fertilidade natural, com valores baixos de soma de bases, baixa saturação por bases e alta saturação por Al (Figura 1 e Figura 2). São solos com maior grau de intemperismo, compostos por Argissolos (amostras 1 e 2) e Latossolos (amostras 3 e 4) com mineralogia da fração argila predominantemente formada por caulinita, hematita e goethita, com cargas dependentes de pH.

A maior CTC efetiva encontrada nesse grupo de amostras foi do Latossolo Bruno Aluminoférrico (LBaf - amostra 4) com 13,7 cmol_c kg⁻¹, o que pode ser explicado pelo conteúdo de matéria orgânica desse solo (56,4 g kg⁻¹). Todavia, verifica-se que aproximadamente 64% de sua CTC

efetiva é ocupada pelo Al trocável. A amostra do Argissolo Vermelho Distrófico (PVd - amostra 1) foi a que apresentou a menor CTC efetiva (5,8 cmol_c kg⁻¹), o que também pode ser explicado pelo baixo conteúdo de MO (10,7 g kg⁻¹) e argila (110 g kg⁻¹).

O segundo grupo, referente às amostras SXe, VEO e MEk em condição natural, caracteriza-se por apresentar baixa saturação por Al e alta saturação por bases (Figuras 2 e 3). São solos da ordem dos Planossolos (amostra 5), Vertissolos (amostra 6) e Chernossolos (amostra 7), com maior fertilidade natural e mineralogia predominantemente formada por argilominerais 2:1, como esmectita e vermiculita. A maior CTC efetiva dos solos em condições naturais foi encontrada na amostra de Vertissolo Ebânico órtico (VEo - amostra 6) com 26,8 cmol_c kg⁻¹, com saturação por bases de 83%.

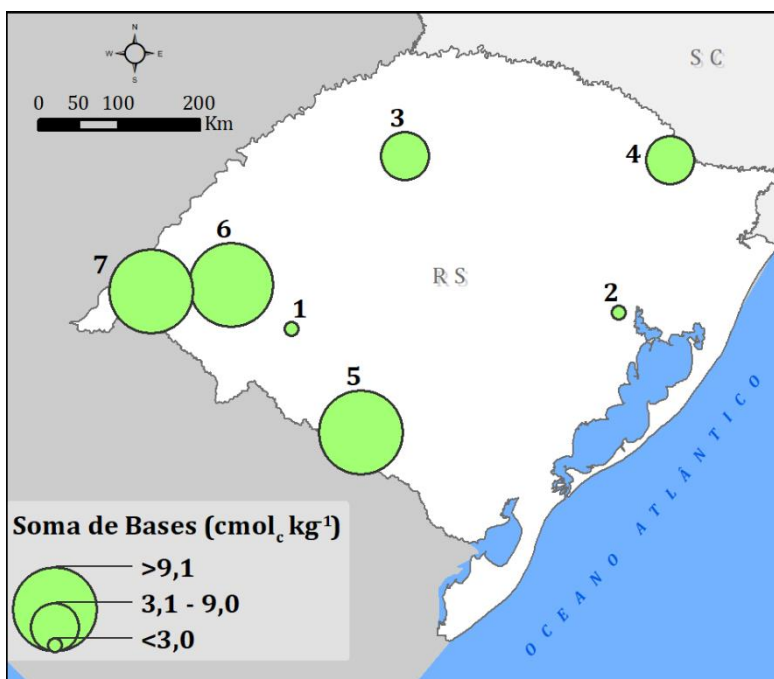


Figura 2. Variabilidade espacial dos valores de soma de bases das amostras de solo na condição natural. Amostra dos solos: PVd (1), PVAd (2), LVdf (3), LBaf (4), SXe (5), VEo (6) e MEk (7).

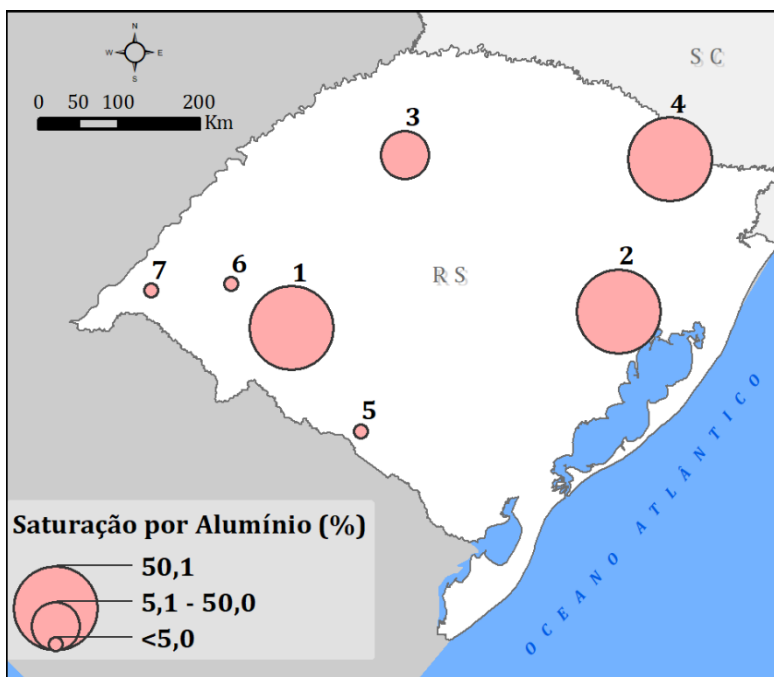


Figura 3. Variabilidade espacial dos valores de saturação por alumínio das amostras de solo na condição natural. Amostra dos solos: PVd (1), PVAd (2), LVdf (3), LBaf (4), SXe (5), VEo (6) e MEk (7).

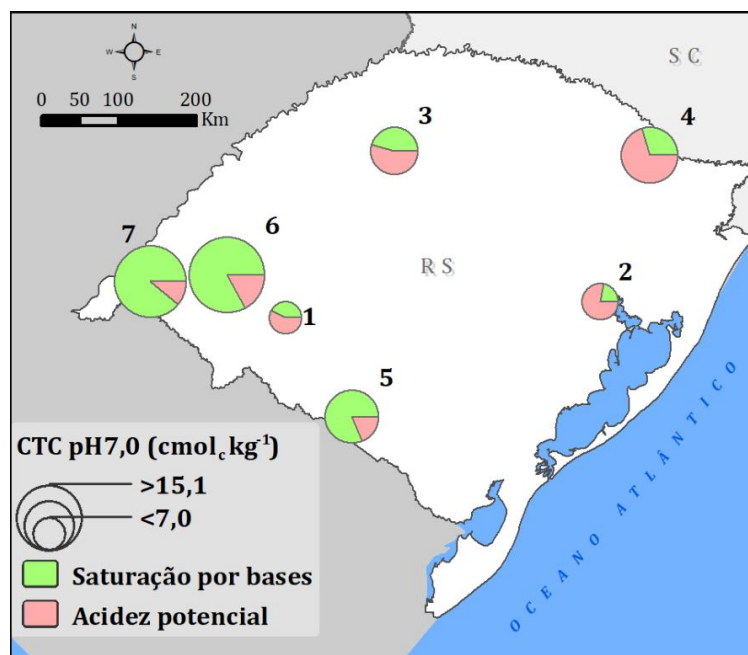


Figura 4. Variabilidade espacial dos valores $CTC_{pH7,0}$, para os solos na condição natural, e a proporção da mesma que é ocupada por cátions básicos (saturação por bases) e por acidez potencial. Amostra dos solos: PVd (1), PVAd (2), LVdf (3), LBaf (4), SXe (5), VEO (6) e MEk (7).

Verifica-se que do conjunto de pontos analisados, os solos naturalmente mais férteis estão localizados na porção sudoeste do Rio Grande do Sul. A exceção é o Argissolo Vermelho Distrófico (amostra 1) que está na Depressão Central do Rio Grande do Sul e apresenta baixa fertilidade natural. As amostras dos solos da porção nordeste e norte do estado, posicionados na província geomorfológica do Planalto Meridional, com maiores altitudes e maior grau de intemperismo, apresentam baixa fertilidade natural e alta saturação por Al (Figuras 2 e 3).

Na Figura , é possível verificar a distribuição espacial do comportamento da $CTC_{pH7,0}$ dos solos amostrados. Das amostras 1 a 4, a proporção da $CTC_{pH7,0}$ ocupada pela acidez potencial ($H+Al$) é superior que a ocupada pela saturação por bases, evidenciando a maior necessidade de

calagem para o aumento do pH e correção desses solos.

Conforme a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e a Figura , os solos corrigidos apresentaram aumento na saturação por bases, aumento da CTC e diminuição do Al^{3+} . Nota-se que o resultado da correção foi muito mais evidente nos solos intemperizados do que nos solos não intemperizados, devido ao incremento de Ca^{2+} e Mg^{2+} , ocupando os sítios de troca dos cátions formadores da acidez potencial. Com a correção, praticamente todas as amostras tiveram as concentrações de Al^{3+} reduzidas a valores próximos a zero. Na Figura , está apresentada a comparação dos componentes da $CTC_{pH7,0}$ entre os solos em condição natural e os solos corrigidos. As principais fontes de acidez não-trocável são os grupos funcionais da superfície dos minerais, principalmente aqueles com cargas

dependentes de pH, como a caulinita (ferrol) e os grupos carboxílicos e silanol e aluminol) e óxidos de Fe fenólicos dos compostos orgânicos.

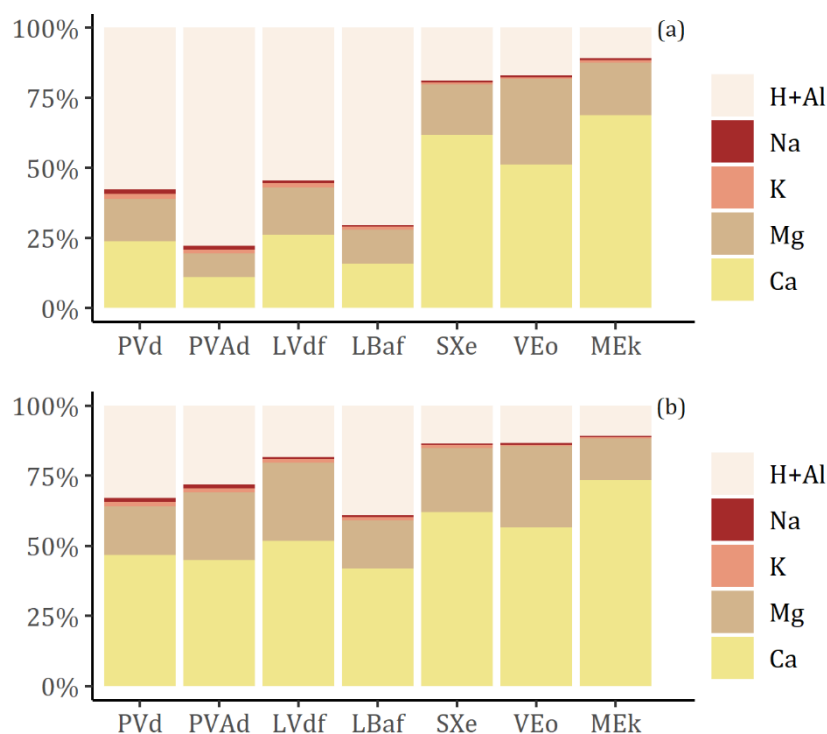


Figura 5. Comparação da composição de cátions básicos e de acidez potencial (H+Al) da $CTC_{pH7,0}$ no solo na condição natural (a) e no solo corrigido (b).

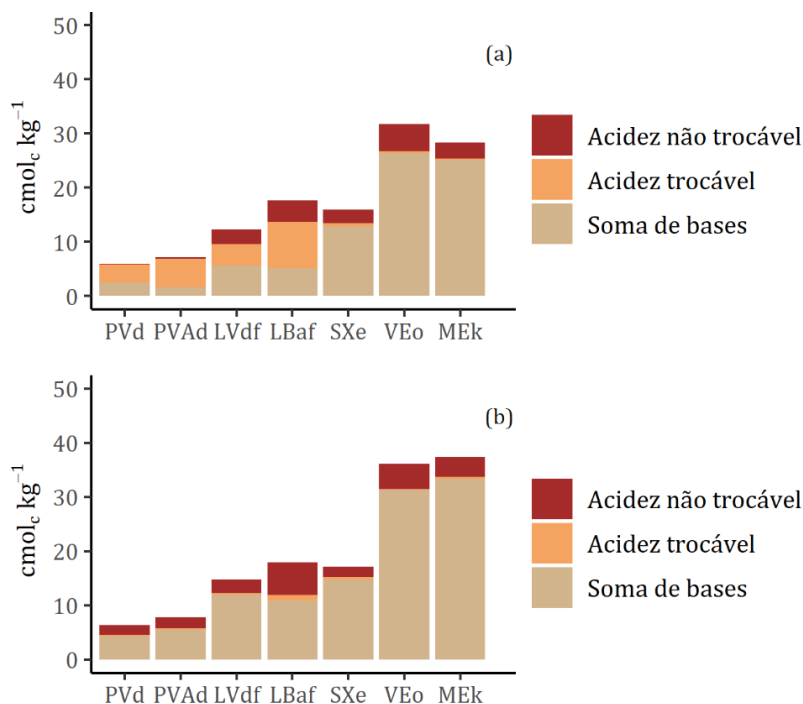


Figura 6. Comparação da composição de bases, acidez trocável e acidez não trocável da $CTC_{pH7,0}$ entre o solo em condição natural (a) e o solo corrigido (b).

Dentre os fatores que afetam a CTC do solo, destacam-se o tipo e a quantidade de argilominerais, teor de matéria orgânica e pH da solução do solo (MEURER et al., 2015). As características dos argilominerais que podem influenciar na magnitude da capacidade de troca de cátions são o tipo de carga negativa (permanente ou dependente de pH) e a área superficial específica (ASE). Solos compostos por argilominerais 2:1 tendem apresentar maior CTC devido à existência das cargas negativas desses minerais, geradas pelo processo de substituição isomórfica e, além disso, para os minerais 2:1 expansíveis, a ASE é maior devido às superfícies internas entre as camadas. A inexistência de entrecamada na caulinita, devido às pontes de hidrogênio que unem as camadas 1:1, torna a sua ASE menor, o que resulta em menor número de cargas elétricas negativas livres, às quais cátions podem ser adsorvidos e posteriormente trocados por outros, além de possuírem substituição isomórfica negligenciável, resultando em baixo aporte de cargas negativas permanentes (ERNANI, 2008).

A existência de cargas negativas permanentes e maior ASE resultam na menor dependência dos solos com predomínio de argilominerais 2:1 aos teores de matéria orgânica e variação do pH para gerar CTC. Já para os solos mais intemperizados, com predomínio de argilominerais 1:1, a CTC é favorecida pelo aumento do pH da solução do solo e pelo conteúdo de matéria orgânica.

Quando o pH do solo estiver abaixo do ponto de carga zero (PCZ), há predomínio de cargas elétricas positivas, o que resulta em menor CTC, ao passo que quando o pH do solo estiver acima do PCZ, predominam cargas elétricas negativas nas superfícies das partículas do solo, favorecendo o aumento da CTC. Quanto maior o conteúdo de matéria orgânica em solo de carga variável, há maior a diminuição do PCZ, pois o PCZ da MO é baixo (MEURER et al., 2015). Na Figura está representada a relação entre a CTC, o tipo predominante de argilomineral e o conteúdo de matéria orgânica das amostras analisadas, na condição de solo natural.

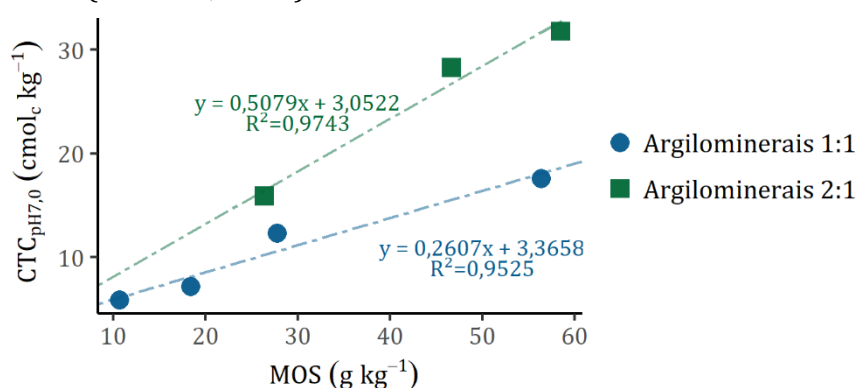


Figura 7. Relação entre a CTC_{pH7,0}, o tipo de argilomineral e o conteúdo de matéria orgânica na condição de solo natural. Solos com predomínio de argilominerais 1:1 (PVd, PVAd, LVdf, LBaf) e argilominerais 2:1 (SXe, VEO, MEK).

Nos solos com predomínio de argilominerais 1:1, a matéria orgânica

é o principal contribuinte de cargas negativas, favorecendo o aumento da

CTC (Figura). Para os solos com predomínio de argilominerais 2:1, verifica-se também aumento da CTC com o aumento do conteúdo de MOS, todavia, mesmo com conteúdo de MOS parecidos com as amostras dos argilominerais 1:1, os solos com argilominerais 2:1 apresentam maior CTC. Esse fato pode ser explicado pela existência de cargas elétricas negativas permanentes encontradas nos argilominerais 2:1, conferindo a esses solos maior CTC mesmo com teores

parecidos de MOS em relação aos solos com predomínio de argilominerais 1:1.

Na Figura , está apresentada a relação entre a saturação por bases e o tipo de argilomineral com a variação do pH do solo, na condição de solo natural. Solos com predomínio de argilominerais 2:1 apresentam altos valores de saturação por bases mesmo em pH mais baixo e à medida em que aumenta o pH, a saturação por bases aumenta, mas esse efeito é menor que o observado nos solos com predomínio de argilominerais 1:1.

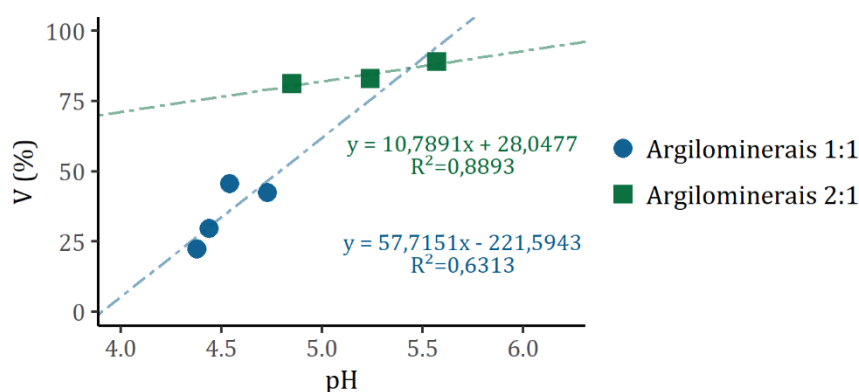


Figura 8. Relação entre a saturação por bases (V) e o pH do solo, em função do tipo de argilomineral na condição de solo natural. Solos com predomínio de argilominerais 1:1 (PVd, PVAd, LVdf, LBaf) e argilominerais 2:1 (SXe, VEO, MEK).

Análise de componentes principais

As três primeiras componentes principais foram responsáveis por 94,0% da variância dos dados. A primeira (62,5%) e a segunda (26,6%) CP explicaram 89,1% da variabilidade química dos solos estudados. Esses altos valores mostram que o primeiro par de eixos extraiu a informação mais relevante do conjunto de dados. Segundo Borcard et al. (2011), o número de eixos significativos na ACP pode ser definido de forma arbitrária ou utilizando alguns critérios, entre eles, o exame dos autovalores é o mais empregado. Nesse estudo, foi aplicado o critério de Kaiser-Guttman que

considera como eixos significativos aqueles nos quais os autovalores estão acima da sua média. As demais componentes, até a 11ª, explicaram pequenas proporções da variância residual contida nos dados originais e não foram consideradas nesse estudo. Quanto maior a correlação entre os valores das variáveis originais, maior será a parcela de variância explicada pelos primeiros eixos. As variáveis que contribuíram de forma significativa para a formação de cada componente e os solos associados a essas variáveis podem ser observadas na Figura e na Figura . Os valores de contribuição forneceram a composição das CPs em

relação as variáveis químicas, mesma composição em relação aos tipos de solos (Figura).

Na primeira CP, as variáveis que apresentaram os maiores valores de contribuição negativa foram a Ca^{2+} trocável (-0,353) e a saturação por base (-0,339) e, positiva (sentido inverso) a saturação por Al (0,314) e Al^{3+} trocável (0,269), como mostra a Figura . Essa PC apresentou correlação negativa com os atributos que determinam a acidez provocada pelos teores de Al trocável nos solos. ACP permitiu ordenar nesse eixo os solos naturais (grupo A) pelos valores de saturação por Al em ordem decrescente da direita para a esquerda: 2PVAd, 1PVA, 4LBaf, 3LVdf, 5SXE, 6VEo e 7 MEk (Figura).

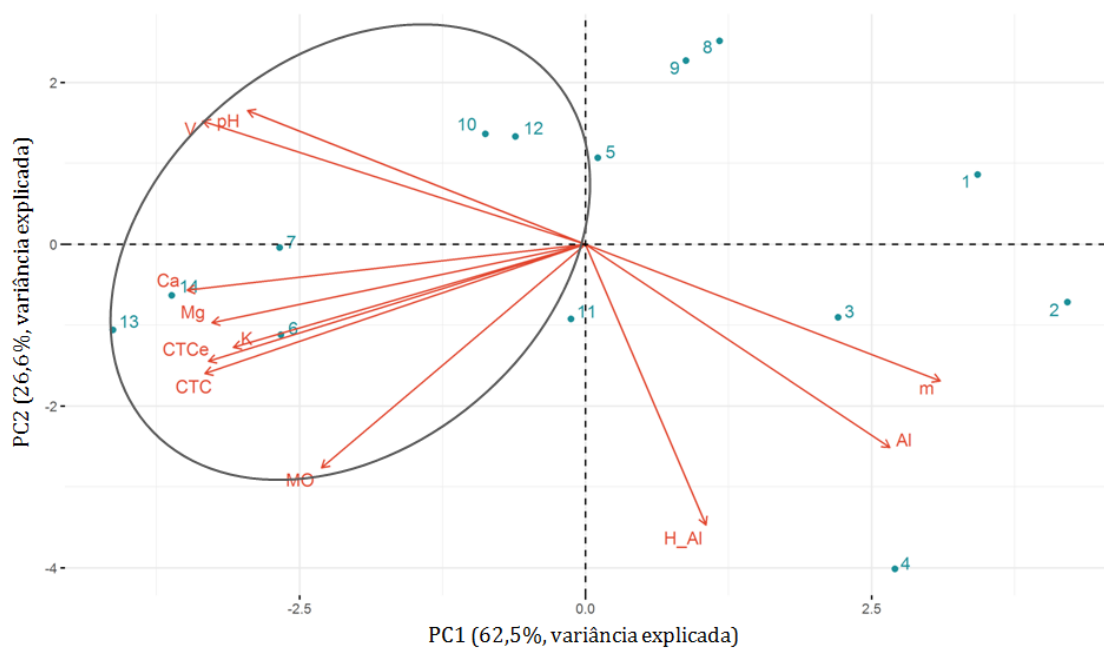


Figura 9. Gráfico dos escores da primeira componente principal.

Os quatro primeiros solos são caracterizados por baixa fertilidade (Tabela 2). Os valores de saturação por bases (valor V) nesse grupo apresentaram relação inversa. Foi possível observar, no gráfico da ACP (Figura), um padrão nítido na formação de grupos de solos em relação à primeira CP. Percebeu-se uma sobreposição de comportamento dos dois grupos de solos (naturais e corrigidos) quanto as variáveis que determinam a fertilidade do solo. Os solos com maior fertilidade, seis do grupo B que sofreram correção com calcário e adubação (8PVd, 9PVAd,

natural e altos teores de Al (STRECK et al., 2008), como mostra a 10LVdf, 12SXE, 13VEo e 14MEk) e três do grupo A que são solos naturalmente férteis de mineralogia do tipo 2:1 (5SXE, 7MEk e 6VEo) foram agrupados por apresentarem valores semelhantes quanto as variáveis analisadas. Nesse eixo, os solos com menor fertilidade e maior saturação por Al (1PVd, 2PVAd, 3LVdf e 4LBaf) foram agrupados a direita do gráfico. A segunda CP foi explicada pelas variáveis pH (0,257) e o valor V (0,236) que apresentaram correlação positiva com esse eixo, enquanto que as variáveis H+Al e MO

foram responsáveis pelos maiores valores negativos de contribuição, -0,539 e -0,429, respectivamente. Nesse espaço de duas dimensões, as variáveis que melhor determinaram o comportamento do conjunto de solos estudados foram os valores de Ca^{2+} (-0,353) trocáveis no primeiro eixo e

$\text{H}+\text{Al}$ (-0,539) no segundo eixo. Embora a terceira CP não tenha sido considerada um eixo significativo pelo critério de Kaiser-Guttman, as variáveis K^+ e CTC efetiva explicaram esse eixo com os maiores valores de contribuição 0,505 e -0,383, respectivamente (Figura).

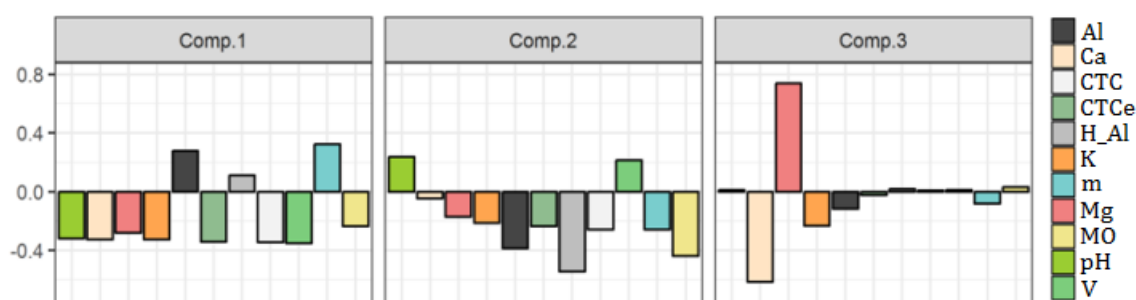


Figura 10. Gráfico da contribuição (*loadings*) das variáveis originais aos três primeiros eixos (CP).

Análise de agrupamento hierárquico

Na análise de agrupamento, as 14 amostras de solos foram melhor agrupadas usando a distância Euclidiana como medida de similaridade entre os objetos. Com a distância de Mahalanobis, houve maior confundimento entre os tipos de solos agrupados. Entre os quatro algoritmos utilizados, o Ward apresentou a melhor estrutura de agrupamento dos objetos, considerando as 11 variáveis estudadas. Nesse método, os solos foram agrupados em três grupos distintos com homogeneidade dentro

(Tabela 2). Nesse grupo, os solos com baixa fertilidade apresentam teores dos atributos químicos semelhantes, após correção e adubação, aos solos naturalmente férteis. No grupo 3, houve o predomínio de solos com mineralogia 2:1, com baixos teores de Al trocável e altos valores de saturação por bases. A amostra 11LBaf, embora com valores

dos grupos e heterogeneidade entre os grupos, como mostra a Figura . A composição dos grupos mostrou que houve a reunião de solos naturais e corrigidos nos grupos 2 e 3. Apenas o grupo 1 foi formado por solos naturais. Esse grupo reuniu solos caracterizados por baixa fertilidade natural e altos teores de alumínio trocável. No grupo 2, embora tenha sido composto por solos naturais e corrigidos com mineralogia 1:1 e 2:1, a similaridade entre eles foi estabelecida pelos baixos teores de alumínio trocável e valor m (Figura , Tabela 1 e de Al^{3+} e valor V bastante distintos dos demais solos desse grupo, apresentou valor de $\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$ mais próximo desse grupo que dos demais. Esse solo apresentou o maior valor de MO dos solos com minerais do tipo 1:1 e na ACP (Figura) essa amostra apresentou alta correlação com a segunda CP e as variáveis MO e acidez potencial trocável.

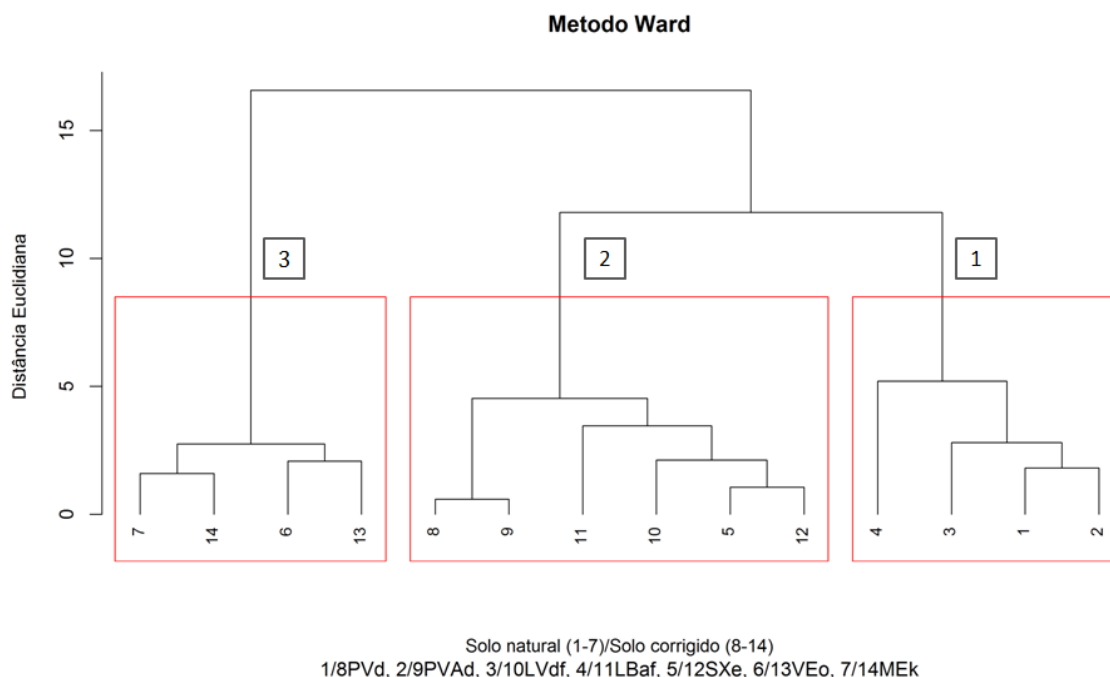


Figura 11. Dendrograma de agrupamento dos tipos de solos em três grupos distintos (retângulos vermelhos) em função as 11 variáveis químicas.

Conclusões

A concentração de cátions trocáveis e atributos da acidez, em solos do Rio Grande do Sul, sob condição natural, varia conforme o grupo de solos mais e menos intemperizados.

Nas amostras de solos mais intemperizados, com composição predominantemente formada por argilominerais 1:1, a matéria orgânica contribuiu com cerca de 50% da CTC.

Nos solos com mineralogia 2:1, a contribuição da argila para a CTC do solo foi de 40 a 50% maior que a contribuição da matéria orgânica, devido às cargas permanentes derivadas de substituições isomórficas nesses argilominerais.

A CTC da fração argila variou de 9 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para os Latossolos até 48 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para o Vertissolo.

A correção proporcionou aumento do pH e da CTC de todos os solos, além do aumento da saturação por bases em função da neutralização dos íons H^+ e Al^{3+} .

Os atributos relacionados às reações ácido-base do solo (m, Al, V e pH) têm maior peso para discriminar os grupos de solos com diferentes graus de intemperismo, com e sem correção da acidez.

A primeira (bases trocáveis e acidez por alumínio) e a segunda (pH, valor V, acidez potencial e MO) componentes principais, explicaram 89,1% da variabilidade química dos solos estudados. A análise de agrupamento permitiu classificar três grupos distintos de solos, sendo que em dois grupos houve o agrupamento de solos naturais e corrigidos e apenas um grupo foi formado por solos naturais.

Referências

- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. de; ROCHA, W. S. D. da. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. eds. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p.69-129.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A.; CAIRES, E. F. Atributos químicos de um Latossolo de cerrado sob plantio direto, de acordo com doses e formas de aplicação de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 29, p. 923-934, 2005.
- BAYER, C.; SPAGNOLLO, E.; WILDNER, L. do P.; ERNANI, P. R.; ALBURQUEQUE, J. A. Incremento de carbono e nitrogênio num latossolo pelo uso de plantas estivais para cobertura do solo. **Revista Ciência Rural**, v. 33, n.3, 2003.
- BORCARD, D.; GILLET, F.; LEGENDRE, P. **Numerical ecology with R**. Springer: New York, 2011. 306 p.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. dos S.; PETRY, C.; KAMINSKI, J. Contribuição de constituintes de solo à capacidade de troca de cátions obtida por diferentes métodos de extração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33, p. 507-515, 2009.
- BORTOLUZZI, E. C.; TESSIER, D.; RHEINHEIMER, D. S.; JULIEN, J. L. The cation exchange capacity of a sandy soil in southern Brazil: An estimation of permanent charge and pH-dependent charges. **European Journal of Soil Science**. V. 57, p. 356-364, 2006.
- CAIRES, E. F.; GARBUIO, F. J.; ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A. Calagem superficial e cobertura de aveia preta antecedendo os cultivos de milho e soja em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 87-98, 2006.
- CAMBRI, M. A. **Calagem e formas de alumínio em três localidades sob sistema de plantio direto**. 83p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- CQFS-RS/SC – Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 11.ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul. [s.l.], 376 p., 2016.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa do Solo. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 4ª ed. Brasília, Embrapa Solos, 2014, 376 p.
- ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages, [s. n], 2008. 230p.
- ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2003. p. 552.
- FEE - Fundação de Economia e Estatística. Clima do RS. In: __. **Atlas FEE**. Porto Alegre, 2017. Disponível em: < <http://atlas.fee.tche.br/rio-grande-do-sul/socioambiental/clima/> >. Acesso em: 1 de junho de 2018.
- GUIMARÃES JÚNIOR, M. P. A.; SANTOS, A. C.; ARAÚJO, A. S.; OLIVEIRA, L. B. T.; RODRIGUES, M. O. D.; MARTINS, A. D. Relação Ca:Mg do corretivo da acidez do solo e as características agronômicas de plantas forrageiras. **Rev. Bras. Saúde Prod. Anim.**, Salvador, v.14, n.3, p.460-471 jul./set., 2013.

- LEGENBRE P.; LEGENBRE L. Numerical ecology. 2nd. Amsterdam: Elsevier, 1998. 852p.
- MELLO, J. W. V.; PEREZ, D. F. Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. eds. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p.151-249.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Potafos, 1997. 319 p.
- MEDEIROS, J. C.; ALBUQUERQUE, J. A.; MAFRA, A. L.; ROSA, J. D.; GATIBONE, L. C. Relação cálcio:magnésio do corretivo da acidez do solo na nutrição e no desenvolvimento inicial de plantas de milho em um Cambissolo Húmico Álico. **Semina**, v.29, n.4, p.799-806, 2008.
- MELO, V. F.; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. Reserva mineral do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. eds. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p.251-332.
- MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de Sorção em Solos. In: MEURER, E. J. Ed. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre, 2015. p. 113 - 154.
- MOTTA, A. C. V.; MELLO, J. W. V. Química dos solos ácidos. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. eds. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p.313-381.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM (2018). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.
- RIBEIRO, M. R.; BARROS, M. F. C.; FREIRE, M. B. G. S. Química dos solos salinos e sódicos. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. eds. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p.449-484.
- SODRE, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n. 3, p.324-330, 2001.
- SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E. **Correção da acidez do solo. In: Cerrado: correção do solo e adubação**. Brasília: Embrapa, 2004. p. 81-96.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. 2nd. Academic Press, 2003. 352p.
- STRECK, E. V. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2.ed. Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR, 2008. 222p.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995. 174 p.
- WREGE, M. S.; STEINMETZ, S.; REISSER JUNIOR, C.; ALMEIDA, I. R. de. **Atlas climático da Região Sul do Brasil: Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul** - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Aplicação de gesso agrícola e especiação iônica da solução de Latossolo sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, p. 110-117, 2007b.
- ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolo sob sistema de plantio direto. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 3, p. 487-495, 2007a.