

BRAGANTIA

Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas
INSTITUTO AGRONÔMICO

VOL. 6

Campinas, Abril de 1946

N.º 4

ALGUMAS CARATERÍSTICAS QUÍMICAS DOS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO E SUA INTERPRETAÇÃO ANALÍTICA

R. A. Catani

e

A. Küpper

Sabemos que a fertilidade do solo é a resultante de uma série de fatores, sendo alguns de ordem climática e outros intrínsecos ao próprio solo, muito difíceis de serem equacionados numa fórmula simplista.

Entre as condições inerentes ao próprio solo, temos as de natureza física, química e biológica, principalmente, e, ainda mais, dentro de cada grupo há umas tantas caraterísticas que preponderam sobre as outras.

Com o intuito de esclarecer e atender a um grande número de interessados, estudamos e selecionamos entre as caraterísticas químicas do solo, as que mais de perto refletem a sua fertilidade. Assim, ao lado de muitas outras determinações, também de importância para a caraterização e estudo do solo, executamos as seguintes análises, cuja interpretação nos fornece uma idéia sobre as condições gerais de natureza química, do estado de fertilidade do solo:

pH internacional, matéria orgânica total, nitrogênio total; potássio, cálcio, magnésio, manganês, fosfatos trocáveis e T-S.

As interpretações dos resultados analíticos que vamos apresentar foram deduzidas do estudo de, aproximadamente, 1800 análises, 450 perfis típicos de solos e 1350 amostras superficiais, procedentes das diversas formações geológicas.

Julgamos conveniente frizar que a natureza das interpretações explanadas neste trabalho é de ordem química, isto é, quando consideramos baixo, médio e alto o teor num determinado elemento, estes conceitos têm por base um critério essencialmente químico.

Entretanto, em virtude dos métodos adequados, usados na extração e dosagem dos elementos e compostos de interesse, consideramos o critério químico como um ponto de partida para as interpretações agronômicas.

PREPARO DO SOLO A ANALISAR

O solo, antes de ser submetido à análise, sofre um preparo para tornar-se apto a ser manipulado. Assim, logo depois de chegar ao laboratório, a amostra é seca em estufa a 50°C e peneirada através de peneira com orifícios de 2 mm de diâmetro. A secagem também pode ser feita à sombra, porque sua finalidade é, como dissemos, tornar a terra trabalhável e evitar decomposições intensas na sua matéria orgânica favorecidas pelo teor em água.

Depois de seca e peneirada, denominamos a fração menor de 2 mm "terra fina", sendo todas as análises executadas com a mesma.

Como todos os resultados analíticos vão ser expressos, por 100 gr de solo seco a 110°C, é necessário determinar o teor em água retida a 110°C (água higroscópica) de cada amostra.

DETERMINAÇÃO DA UMIDADE HIGROSCÓPICA

Para esse fim, pesamos 5 gr de terra fina em cadinho tarado e colocamos em estufa a 110°C durante 4 horas; deixamos esfriar em dessecador e pesamos. A diferença de peso multiplicada por 20, representa o teor em água higroscópica de 100 gr de terra fina. Simbolizando por a o teor

em água higroscópica, $\frac{100}{100-a}$ representará o fator pelo qual devemos multiplicar o teor percentual dos elementos dosados na terra fina, para transformar em percentagem de terra seca a 110°C.

Assim, para a execução de todas as dosagens, pesamos sempre terra fina e depois calculamos os resultados para 100 gr de terra seca a 110°C.

pH INTERNACIONAL E SUA DETERMINAÇÃO

O pH pode ser tido como a resultante das condições químicas, biológicas e físicas do solo.

Em outros países, com condições climáticas menos intensas, as interpretações baseadas no índice pH são muito extensivas, abrangendo relações não só com o teor em cálcio, estado de saturação do complexo de adsorção, matéria orgânica, como também sobre a natureza do complexo coloidal. Ainda que, para as nossas condições, as interpretações devam ser menos generalizadas, há alguma correlação, pelo menos qualitativa, entre este índice e o teor trocável das bases (Ca, Mg, K, etc.) e com o Al trocável.

Quanto menor o pH, isto é, quanto maior a acidez ativa, em geral menores são os teores em Ca, Mg, K, etc., e maior o teor em Al trocável, que, como sabemos, além de certa concentração, começa a produzir efeitos danosos à planta.

Pesamos 20 gr de solo e adicionamos 20 cm³ de água destilada fazendo uma pasta bem homogênea. Deixamos em repouso durante 18 horas e executamos a determinação por intermédio de um potenciômetro provido de elétrodo de vidro, seguindo a técnica e indicações correntes.

Para os solos do Estado de São Paulo, o pH internacional pode ser interpretado segundo as indicações seguintes:

Abaixo de 5,0	—	indica	acidez	elevada
de 5,1 a 6,0	—	„	„	média
de 6,1 a 6,9	—	„	„	fraca

Abaixo de 5,0 indica acidez elevada, isto é, solos muito ácidos, em geral de fertilidade baixa em consequência da exígua saturação em bases do complexo coloidal. Entre 5,1 e 6,0 indica acidez média, isto é, solos medianamente ácidos e que, em geral, se prestam bem para o cultivo econômico da maioria das plantas. Nestes limites está enquadrada a maioria de nossos solos cultivados e são tanto melhores quanto mais se aproximam de 6,0. Acima de 6,0 indica baixa acidez, isto é, solos pouco ácidos. Trata-se de solos menos frequentes no Estado de São Paulo, os quais apresentam um teor em cálcio e outras bases relativamente alto, e são, geralmente, muito férteis. Com pH acima de 7,0, isto é, solos alcalinos, são praticamente de ocorrência restrita entre nós.

MATÉRIA ORGÂNICA E SUA DETERMINAÇÃO

Não há técnico em experimentação agrícola, ou lavrador, que desconheça os efeitos positivos na produção, resultantes da adição de matéria orgânica ao solo. A matéria orgânica do solo é quase totalmente proveniente de resíduos vegetais, contribuindo os resíduos e excreções de origem animal com pequena parcela.

As transformações sofridas pela matéria orgânica no solo são ocasionadas pelos microorganismos e podemos enquadrá-las dentro de dois grandes grupos: as transformações em que predominam os fenômenos de oxidação e aquelas em que a humificação prevalece.

Enquanto que nos fenômenos de oxidação os produtos principais são o gás carbônico e a água, nos processos de humificação se obtém um produto coloidal integrado por numerosas espécies químicas, denominado húmus. Como resultado de estudos e de muitas análises feitas por Waksman (11) e outros autores, atribuímos uma média de 58% de carbono ao húmus, deduzindo-se dêsse valor o fator 1,72 para transformar carbono em húmus.

O húmus é, como se costuma chamá-lo, a “alma do solo”; importante, na adsorção dos elementos nutritivos, porque apresenta elevada capacida-

de de adsorção; importante, na economia da água; no suprimento em nitrogênio aos vegetais; nas mobilizações dos fosfatos; na manutenção das boas propriedades físicas do solo, como porosidade, permeabilidade e outras propriedades.

O nosso clima ativa consideravelmente os dois tipos de transformações e, assim, grande parte de matéria orgânica é destruída pela oxidação direta sem produzir húmus e outra parte o produz, apresentando os dois tipos de transformações uma velocidade apreciável, motivada, como dissemos, por causas climáticas. A consequência desse fato é bem conhecida por todos: a escassez em matéria orgânica de nossos solos.

O método de determinação mais recomendável da matéria orgânica no solo é aquele fundamentado na dosagem de carbono. A percentagem de carbono multiplicada por 1,72, que, como explicamos, foi obtida após uma série de análises, nos dará então a matéria orgânica percentual.

Entre nós, porém, nunca foram feitos estudos a respeito da composição de nossos húmus e atualmente a tendência em outros países, conforme Piper (9), é a interpretação do próprio teor em carbono para julgar a riqueza em matéria orgânica do solo. É o que fazemos.

Os métodos de dosagem do carbono podem ser levados a efeito por via úmida e por via seca. O processo por via seca é o mais exato, e o que está baseado em volumetria de gases é não só o mais eficiente como o mais rápido. Usamos este último processo, trabalhando do seguinte modo:

Pesamos 0,5 ou 1 gr de terra fina e introduzimos no forno do aparelho "Leco", cuja descrição poderá ser obtida através do catálogo (*) a uma temperatura de 500 a 600°C. A esta temperatura, o carbono da substância orgânica se transforma em CO², quando submetido a uma corrente de oxigênio. A mistura de gases (CO², O² e ar) é conduzida a uma bureta apropriada onde fazemos o nível de água coincidir com o zero da escala; em seguida, forçamos os gases a borbulharem através de uma solução concentrada de KOH que retém o CO². Os gases, agora isentos de CO², voltam à bureta onde lemos os cm³ antes ocupados pelo CO². A graduação da bureta e a orientação do trabalho permitem uma leitura que traduz imediatamente a percentagem de carbono do solo.

A interpretação dos resultados analíticos, para os nossos solos, é feita do seguinte modo:

Carbono por 100 gr de solo seco a 110°C:

menos de 2,0%	—	teor baixo em matéria orgânica
de 2,1 a 4,0%	—	„ médio „ „ „
mais de 4,0%	—	„ alto „ „ „

Na interpretação dos dados analíticos devemos fazer uma ressalva, para os valores obtidos em solos em que a matéria orgânica sofreu humificação anaeróbia, muito comum nas áreas sujeitas a inundação, como as

(*) Catálogo do aparelho "Leco", fabricado por Harry W. Dietert. Detroit, Mich.

várzeas. O produto formado nestas condições não apresenta as propriedades do húmus formado sob condições aeróbias, e o solo que o encerra é, em geral, muito ácido e denominado "solo turfoso".

NITROGÊNIO TOTAL

O nitrogênio do solo é de formação exógena, pois enquanto os outros elementos maiores têm sua origem nas rochas, o nitrogênio provém da matéria orgânica obtida pela decomposição de vegetais e animais, apresentando-se, do mesmo modo que a matéria orgânica, em maiores concentrações nas camadas superiores do solo, isto é, a sua concentração decresce pronunciadamente entre 0 e 40 cm de profundidade. Este fato é de grande importância na alimentação vegetal e, principalmente, na alimentação das plantas cultivadas, porque constitui um dos principais fatores determinantes da maior distribuição do sistema radicular nas primeiras camadas do solo.

O nitrogênio é um dos muitos exemplos de desajustamento entre os seres vivos e a natureza, pois a maioria dos vegetais, apesar de viverem na atmosfera, composta de 78% em volume de nitrogênio, são incapazes de absorvê-lo; dependem, em última análise, dos microorganismos fixadores de nitrogênio, isto é, bactérias na maior parte, umas vivendo simbioticamente nas raízes das leguminosas, como as espécies do *Rhizobium* e outras como as do grupo do *Clostridium* e do *Azotobacter* que fixam o nitrogênio sem viverem em simbiose com outros vegetais.

Fixado, o nitrogênio passa a fazer parte das substâncias protéicas e outras nitrogenadas, as quais, pela ação dos microorganismos, sofrem uma transformação em seu nitrogênio que, de integrante de moléculas orgânicas, passa a amoniacal, depois a nitrito e, finalmente, a nitrato. Neste último estado é que, em especial, os vegetais superiores o absorvem.

As transformações sucessivas que os compostos nitrogenados, componentes dos restos vegetais e animais, sofrem pela ação dos microorganismos (N orgânico \rightsquigarrow N amoniacal \rightsquigarrow N nitrito \rightsquigarrow N nitrato) recebem nomes específicos para designá-las. Assim, amonificação e nitrificação significam transformações do nitrogênio orgânico em amoniacal, e do nitrogênio amoniacal, passando por nitrito, em nitrato, respectivamente. Vemos, então, que os fenômenos de fixação e nitrificação são inteiramente diferentes. O nitrogênio do ar sofre a fixação, passa aos compostos protéicos e, por decomposição e depois nitrificação, se torna apto a ser utilizado pela maioria dos vegetais superiores.

A nitrificação é um processo específico, de certas bactérias aeróbias pertencentes ao gênero *Nitrobacter* e a velocidade deste fenômeno é condicionada por alguns fatores, como arejamento, temperatura, acidez do meio, etc. Considerando o fator acidez, os resultados experimentais demonstram que a velocidade decresce muito com o seu acréscimo, fato este de particular importância para os nossos solos, em geral ácidos. Sobre a intensidade dos fenômenos de amonificação e nitrificação e sobre a pre-

dominância de um dêles, ainda não temos dados que nos permitam um conceito seguro, mas sabemos que os nossos solos, em geral são pobres em nitrogênio total, do mesmo modo que são pobres em matéria orgânica.

Consideramos desnecessário insistir sobre o valor do nitrogênio na fisiologia vegetal e animal. É um constituinte essencial das proteínas, compostos de suma importância para os seres vivos em geral.

Determinação do N total (nitrogênio orgânico e amoniacal) — Dosamos o teor de N pelo processo de Kjeldahl modificado, pois, após estudos comparativos feitos por A. Kupper (*), na Secção de Agrogeologia, entre os diversos métodos, procurando-se não só atenuar o tempo de ataque como dar maior precisão aos resultados, chegamos à conclusão de que o processo clássico de Kjeldahl modificado, ainda é o mais indicado.

Tomamos 5 gr de terra fina em balão de Kjeldhal de 300 ou 500 cm³, umedecemos levemente com água destilada, adicionamos 0,5 gr de CuSO⁴. 5H²O e 20 a 30 cm³ de H²SO⁴, de densidade igual a 1,83-1,84.

Levamos ao fogo, deixamos digerir durante 3-5 horas, de acôrdo com certas características do solo e do teor em matéria orgânica. Finda a oxidação da matéria orgânica, retiramos o balão do fogo, deixamos esfriar e passamos o seu conteúdo para um balão destilatório de 1000 cm³.

Fazemos um volume de, aproximadamente, 350 cm³, juntamos 50 cm³ de NaOH a 50% e levamos ao fogo para destilação. O amoníaco, após refrigeração, é recebido em 20 cm³ de H²SO⁴ 0,1N. Depois de mais ou menos 30 minutos de destilação, titulamos o excesso de H²SO⁴ 0, 1N com Na OH também 0,1N e calculamos a percentagem de N no solo da seguinte maneira: (cm³ de H²SO⁴ 0,1N neutralizados pelo NH³) × 0,0014 × $\frac{100}{100-a}$ × 20 = N total em 100 gr do solo sêco a 110°C.

Conforme as indicações de Lundin e colaboradores (4), é conveniente fazer uma prova em branco, para verificar o conteúdo em amoníaco dos reagentes, pois temos observado a presença dêsse composto como impureza nos reativos.

Por esta análise, não é possível saber as diversas formas em que se apresenta o nitrogênio, o que seria desejável, uma vez que a maioria das plantas cultivadas prefere a forma nítrica. Estamos estudando métodos de dosagens do azôto nítrico e do amoniacal, mas ainda nada podemos adiantar de positivo. Assim mesmo, baseados no nitrogênio total (que abrange a quase totalidade do nitrogênio orgânico e uma pequena fração do nitrogênio amoniacal), podemos interpretar do seguinte modo os dados analíticos:

Nitrogênio por 100 gr de solo sêco a 110°C:

menos de 0,1%	—	teor baixo
de 0,11 a 0,30%	—	„ médio
mais de 0,30%	—	„ alto

(*) Não publicado.

Devemos estar sempre lembrados de que os solos turfosos, apesar de apresentarem alto teor em nitrogênio total, não o cedem às plantas em virtude de condições inadequadas de acidez e arejamento, conforme salientamos ao tratar da matéria orgânica.

AS BASES TROCÁVEIS: K, Ca, Mg e Mn

A importância fisiológica dos elementos K, Ca, Mg e Mn já tem sido muito divulgada. Assim, ao potássio são atribuídas as funções de presidir à fotossíntese, atuar em todos os fenômenos relativos à economia dos hidratos de carbono no organismo vegetal e, ainda mais, a sua presença no organismo vegetal é sempre comprovada nas regiões ou zonas de crescimento, fazendo parte das células do tecido meristemático. Certos autores dão ao potássio papel relevante nos fenômenos respiratórios e no mecanismo fisiológico da síntese das proteínas.

O cálcio parece exercer influência mais ou menos pronunciada na mobilidade dos amino-ácidos e hidratos de carbono, além de neutralizar muitos ácidos orgânicos resultantes das sínteses, evitando assim o acúmulo dos mesmos nas células vegetais. Outras funções são atribuídas ao cálcio nos fenômenos fisiológicos.

Seu papel no solo também lhe confere importância nos fenômenos físico-químicos. Há, em geral, uma correlação entre a acidez e o teor em cálcio; solos ácidos apresentam baixo teor em cálcio e, quanto menos ácidos, maior o teor em cálcio. É claro que esta correlação não passa do domínio qualitativo. Outras propriedades de interesse, como porosidade, permeabilidade, etc., parecem ser condicionadas pelo teor em cálcio.

O magnésio, integrando a molécula da clorofila, distribui-se com esta em tôdas as partes verdes dos vegetais, apresentando-se também em órgãos sem clorofila, como sementes. Dentre as sementes, as oleaginosas são mais ricas em magnésio e outros fatos parecem corroborar a influência deste elemento na formação de óleo nos vegetais, como citam Meyer e Anderson (6).

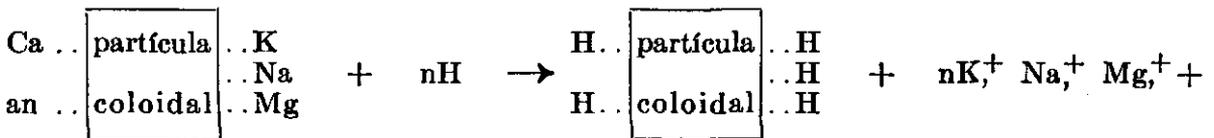
O manganês é um elemento indispensável aos vegetais, ainda que a quantidade exigida seja relativamente pequena. Seu papel fisiológico está relacionado com todos os fenômenos de óxido-redução no organismo vegetal e sua presença afeta também a fotossíntese, porque é muito frequente manifestar-se o sintoma clorótico quando ausente o manganês.

Façamos agora algumas considerações sobre as bases trocáveis (K, Ca, Mg e Mn) nos solos.

Sabemos da considerável evolução da química coloidal nestes últimos trinta anos. Não há ramo químico-físico em que os colóides não estejam desempenhando alguma atividade de importância. No solo, a fração coloidal é tão importante que podemos afirmar ser a sua quantidade e natureza os principais responsáveis pela fertilidade e outras propriedades de interesse.

Entre as propriedades de interêsse das partículas coloidais, a capacidade de reter iônios em sua superfície, é uma das mais importantes. Os iônios retidos, ou, mais pròpriamente, adsorvidos, são denominados trocáveis, em virtude de poderem ser trocados por outros e não podemos considerá-los numa forma solúvel porque a adsorção constitui um obstáculo relativo à solubilização, mas também não formam compostos insolúveis. A vantagem do teor trocável é constítuir uma característica própria do solo, isto é, não se reveste do convencionalismo de outras características, porque independe até certo ponto dos processos e modos de extração.

Representa, ainda, um estado de efetiva disponibilidade às plantas, pois os iônios que formam os nutrimentos, quando adsorvidos pelos colóides, são deslocados pelos iônios hidrogênio, produzidos pela ação do CO_2 proveniente das raízes dos vegetais ou de outras fontes, sôbre a água.



Os colóides do solo, além de adsorverem K, Ca, Mg, Mn, etc., adsorvem também, e com muito maior energia, o hidrogênio, cujo teor no solo, calculado em relação aos outros catiônios, reflete de certo modo as condições climáticas. Conforme Jenny (3), os dados comparativos são os seguintes:

Composição percentual dos catiônios adsorvidos

	Na	K	Mg	Ca	H	Total
Regiões áridas	30	15	20	35	0	100
Regiões de transição	2	7	14	73	4	100
Regiões úmidas	tr.	3	10	20	67	100

Como vemos, fazendo-se $\text{Na} + \text{K} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{H} = 100$, os números obtidos indicam a percentagem de cada catiônio

Os nossos solos apresentam dados muito próximos dos da terceira fileira, que representam os solos formados e sujeitos aos climas úmidos; quase sempre têm bastante hidrogênio, e o maior teor, entre as bases, pertence ao cálcio, sendo o sódio muito raro. Para os nossos solos, a relação cálcio: magnésio diverge, porém, bastante do quadro acima sendo, em geral, essa relação muito maior do que aquela acima citada (20:10).

As partículas coloidais que desenvolvem a propriedade de adsorção frente aos iônios, são formadas por substâncias minerais e orgânicas associadas. Enquanto já conhecemos algo sôbre a parte mineral, os componentes orgânicos são ainda mal estudados, dando-se-lhes a denominação genérica de húmus, cuja capacidade de adsorção é 2 a 3 vezes maior do que a das substâncias minerais, segundo Atkinson (1).

Para os solos do Estado de São Paulo, o teor trocável em bases é em geral baixo e pode ser extraído com HNO_3 0,1N ou 0,2N. Grande parte

dos nossos dados foram obtidos com HNO^3 0,2N e por agitação, mas nestes últimos anos a agitação foi substituída totalmente pela percolação, em vista da maior eficiência na extração e maior facilidade de manipulação, como foi demonstrado por Paiva Neto (7).

Potássio trocável — Pelos trabalhos levados a efeito por R. A. Catani (*), conhecemos já, com algum detalhe, o teor em potássio de nossos solos e sua forma facilmente trocável.

A sua dosagem é conduzida de acôrdo com estas indicações:

Pesamos 10 gr de terra fina e colocamos num tubo percolador; adicionamos a êste tubo 100 cm^3 de HNO^3 0,1N e o percolado é recebido em cápsula de porcelana. Secamos em banho-maria e depois juntamos 8-10 gotas de HNO^3 concentrado, aquecendo em bico de gás protegido por tela, até secura completa. Adicionamos 25-30 cm^3 de água destilada e deixamos aquecer em banho-maria 10-15 minutos; filtramos para um copo de 100 cm^3 lavando-se com água quente. Do copo passamos para cápsula de 50 cm^3 e, à medida que seca em banho-maria, vamos adicionando mais do filtrado contido no copo. Depois de sêca a cápsula juntamos 2 cm^3 de água destilada molhando as suas paredes e, em seguida, 2 cm^3 de cobaltihexanitrito de sódio (**), também molhando as paredes da cápsula.

Duas horas depois passamos o precipitado e o excesso de reativo para os tubos da centrífuga (Excelsa 2) e centrifugamos durante 4 minutos a 3.500 r.p.m.

O líquido sobrenadante é retirado por meio de um tubo ligado à trompa de vácuo e em seguida lavamos o precipitado com 5 cm^3 de água destilada; centrifugamos novamente e assim por diante até o líquido sobrenadante apresentar-se incolor, o que indica ausência de reativo. Com três lavagens, temos obtido uma solução incolor.

Passamos, depois, o precipitado para um Erlenmeyer de 125 cm^3 , juntamos alguns cm^3 de KMnO^4 , 0,02N, por meio de uma bureta, 3 cm^3 de H^2SO^4 (1+3) e colocamos o Erlenmeyer no banho-maria. A redução do KMnO^4 tem lugar e devemos tomar a precaução de deixar a solução sempre com pequeno excesso de KMnO^4 para evitar perdas de HNO^2 .

Retitulamos o excesso de KMnO^4 com $(\text{COH})^2$ 0,02N e calculamos o consumo real de permanganato. Calculamos o teor em potássio:

(*) Não publicado.

(**) Preparação do cobaltihexanitrito de sódio.

Solução A

50 cm^3 de água destilada.

25 gr de $\text{Co}(\text{NO}^3)^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

12,5 cm^3 de ácido acético glacial.

Solução B

120 gr de Na NO^2 .

180 cm^3 de água destilada.

Tomamos 210 cm^3 da solução B e adicionamos à A; passamos uma corrente de ar até eliminação completa do NO^2 ; deixamos 24 horas em repouso e filtramos para vidro escuro.

$$\text{cm}^3 \text{ de KMnO}_4 \text{ 0,02N} \times 0,03332 \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg K\% solo s\^eco a 110}^\circ\text{C}$$

$$\text{cm}^3 \text{ de KMnO}_4 \text{ 0,02N} \times 0,00157 \times \frac{100}{100-a} = \text{gr K}_2\text{O\% solo s\^eco a 110}^\circ\text{C}$$

Para a dedução dos fatores de conversão e detalhes sôbre a técnica de dosagem, condições de precipitação, etc., veja-se Catani (2).

A interpretação dos resultados analíticos pode ser feita conforme as seguintes indicações:

Em equivalentes miligramas de K por 100 gr de solo sêco a 110°C.

menos de 0,12 eq-mg. — teor baixo
de 0,13 a 0,40 „ „ — „ médio
mais de 0,40 „ „ — „ alto

Em gramas de K₂O por 100 gr de solo sêco a 110°C:

menos de 0,0056 — teor baixo
de 0,006 a 0,019 — „ médio
mais de 0,019 — „ alto

Cálcio Trocável — Pesamos 10 gr de terra fina e colocamos em um tubo percolador ao qual adicionamos 100 cm³ de HNO₃ 0,1N. Recebemos o percolado em copo de 400 cm³, juntamos 5 gotas de vermelho de metilo a 0,1% e amoníaco (1+1), gôta a gôta até viragem do indicador.

Precipitamos, assim, o ferro e o alumínio na forma de hidróxidos, fervemos durante 1 a 2 minutos filtramos para um copo de Berzelius de 300 cm³. Lavamos o precipitado com água destilada e depois acidulamos o filtrado com HCl (1+9) até viragem do vermelho de metilo; fervemos, juntamos 10 cm³ de uma solução saturada e quente de oxalato de amônio e amoníaco (1 + 1) até viragem do indicador. Deixamos ferver por mais 3 a 5 minutos e depois em fogo brando até que todo precipitado esteja assentado. Após 4 horas de repouso, filtramos em trompa de vácuo através de um cadinho de Goosh (1 G3 Schoot-Jena ou Pyrex médio), lavamos com água quente e depois dissolvemos o oxalato de cálcio com ácido sulfúrico quente (1+9) recebendo a solução em Erlenmeyer de 250 cm³. Titulamos o ácido oxálico com KMnO₄ 0,1N ou 0,02N conforme a quantidade do precipitado.

Cálculo:

$$\text{cm}^3 \text{ de KMnO}_4 \text{ 0,1N} \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg Ca em 100 gr de solo s\^eco a 110}^\circ\text{C}$$

$$\text{cm}^3 \text{ de KMnO}_4 \text{ 0,1N} \times 0,028 \times \frac{100}{100-a} = \text{gr CaO em 100 gr de solo s\^eco a 110}^\circ\text{C}$$

$$\text{cm}^3 \text{ de KMnO}_4 \text{ 0,02N} \times 0,2 \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg Ca em 100 gr de solo s\^eco a 110}^\circ\text{C}$$

$$\text{cm}^3 \text{ de KMnO}_4 \text{ 0,02N} \times 0,2 \times 0,028 \times \frac{100}{100-a} = \text{gr CaO em 100 gr de solo s\^eco a 110}^\circ\text{C}$$

Interpretação analítica dos resultados:

Em equivalentes miligramas de Ca por 100 gr de solo sêco a 110°C:

menos de 2,0 eq-mg — teor baixo
 de 2,1 a 5,0 „ „ — „ médio
 mais de 5,0 „ „ — „ alto

Em gramas de CaO por 100 gr de solo sêco a 110°C:

menos de 0,056 — teor baixo
 de 0,059 a 0,140 — „ médio
 mais de 0,140 — „ alto

Magnésio trocável — Pesamos duas vezes 10 gr de terra fina e colocamos em dois tubos percoladores. Adicionamos 100 cm³ de HNO³ 0,1N em cada tubo percolador e reunimos os percolados em um copo de Griffin de 400 cm³. Juntamos 5 cm³ de uma solução saturada de NH⁴Cl 3 a 5 gotas de vermelho de metilo a 0,1% e amoníaco (1 + 1), gôta a gôta, até viragem do indicador. Precipitamos, assim, o ferro e alumínio na forma de hidróxidos; fervemos 1 a 3 minutos e filtramos para copo de 300 cm³, lavando o precipitado com água destilada. Juntamos 3 a 4 gotas de fenolftaleína a 0,1%, alcalinizamos com amoníaco (1 + 1) até viragem da fenolftaleína e adicionamos 0,2 gr de persulfato de amônio sólido; fervemos durante 10 a 15 minutos para que todo o manganês seja precipitado na forma de MnO². Filtramos e lavamos com água destilada.

No filtrado, eliminamos o cálcio na forma de oxalato e no novo filtrado após acidificação com HCl (1 + 9) e concentração do volume a 100-120 cm³, juntamos 2 gr de (NH⁴)² HPO⁴ sólido aos poucos agitando a solução com bastonete. Finalmente, juntamos amoníaco (1 + 1) gôta a gôta, elevando o pH da solução até viragem da fenolftaleína. Juntamos mais 5 a 10 cm³ de amoníaco (1 + 1) e deixamos em repouso pelo menos 12 horas.

Filtramos, lavando o precipitado de fosfato de amônio e magnésio com amoníaco (5 + 95), secamos na estufa a 60°C e depois calcinamos em forno a 800°C durante 40-60 minutos. O pêso do Mg²P²O⁷ obtido, multiplicado por 0,090 dar-nos-á o número de eq-mg em 100 gr de terra:

$$\text{mg Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 \times 0,09 \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg de Mg por 100 gr de solo sêco a 110}^\circ\text{C}$$

$$\text{gr Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 \times 1,81 \times \frac{100}{100-a} = \text{gr de MgO por 100 gr de solo sêco a 110}^\circ\text{C}$$

Ainda não temos dados suficientes que nos permitam uma interpretação dos resultados analíticos do magnésio, assim como do manganês, cuja extração e dosagem vamos expor.

Manganês trocável — Depois de terem sido estudadas por A. Küpper (*) muitas soluções extratoras, a Secção de Agrogeologia adotou a seguinte norma para o manganês:

Pesamos 10 gr de terra fina que colocamos em um tubo percolador. Adicionamos 100 cm³ de HNO³ 0,01N, recebendo o percolado em copo de Griffin de 250 cm³. Concentramos a 50-70 cm³, transferindo para balão graduado de 100 cm³, juntamos 4 cm³ de HNO³ concentrado (d = 1,4), 0,5 cm³ de AgNO³ a 4% e 0,5 a 1,0 gr de persulfato de amônio. Levamos ao banho-maria, onde deixamos durante 20 minutos, tempo suficiente para a transformação completa do manganês em permanganato. Esperamos esfriar, completamos o volume, agitamos o fotometrizamos no fotômetro "Leifo".

O módulo de extinção por unidade de camada, W, multiplicado por 0,88 dará o número de equivalentes miligramas de Mn em 100 gr de solo.

$$W \times 0,88 \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg Mn por 100 gr de solo sêco a } 110^{\circ}\text{C.}$$

$$W \times 0,88 \times 0,0355 \times \frac{100}{100-a} = \text{gr de MnO por 100 gr de solo sêco a } 110^{\circ}\text{C.}$$

Fósforo — É tão importante a ação do fósforo nos vegetais, que os seus efeitos, além do domínio da fisiologia pura, atingem a agronomia, afetando-lhe de modo intenso a parte econômica.

O papel fisiológico do fósforo é complexo e variado; integra inúmeros compostos vitais do organismo vegetal, como os fosfolipídios, ácidos nucleicos, etc.

Sua presença é sempre assinalada em teores elevados no tecido meristemático, isto é, nas partes em crescimento e, ainda, grande quantidade de fosfatos é exigida durante o período de maturação dos frutos e sementes, determinando nas plantas anuais dois períodos de exigência máxima: o primeiro durante algumas semanas após a germinação e o segundo próximo ao fim do ciclo vegetativo, na época da frutificação e maturação.

Não podemos deixar de mencionar a importância do fósforo na vida animal e, particularmente, na do homem. Ao lado do cálcio, constitui um elemento integrante do esqueleto humano, e sua deficiência, além das moléstias próprias do esqueleto, provoca desordens de natureza nervosa. A atividade cerebral parece consumir fosfatos em quantidades relativamente grandes, sendo que êste fato deu motivo à seguinte expressão: "Ohne Phosphor kein Gedanke" (5), isto é, "sem fósforo não há pensamento".

Fosfatos trocáveis — Já é muito conhecido o fato de os solos reterem os fosfatos, mas o mecanismo de sua adsorção está, contudo, menos esclarecido que o das bases trocáveis.

(*) Não publicado.

Sabemos, por exemplo, que os teores em ferro, alumínio, titânio e manganês do solo cooperam para aumentar a capacidade de fixação de PO^4 , mas se o fenômeno é apenas de insolubilização na forma de seus fosfatos respectivos, ou se há uma adsorção similar à dos catiônicos, é assunto que ainda não foi esclarecido.

Para os solos do Estado de São Paulo, os dados obtidos por R. A. Catani (*), na Secção de Agrokeologia, esclarecem que os aniônios orgânicos são mais eficientes que os ácidos minerais para a extração de PO^4 e entre as substâncias orgânicas apresentam notável importância as soluções de ácido oxálico contendo oxalato de potássio.

De todos os nutrientes vegetais, é o PO^4 que se apresenta mais fixado ao solo, de maneira que a solubilização da parte fixada nunca é total com uma extração apenas. Assim, em virtude da sua solubilização gradativa, fazemos duas extrações seguidas na mesma amostra, conforme a técnica que vamos descrever:

Pesamos 10 gr de terra e passamos para um tubo percolador, adicionando em seguida 100 cm^3 do extrator (formado de um volume de uma solução normal em ácido oxálico mais três volumes de uma solução normal de oxalato de potássio; o pH do líquido extrator é 3,70).

Depois de recebidos os 100 cm^3 em um balão comum de 250 cm^3 passamos mais 100 cm^3 do extrator na mesma amostra, recebendo êste segundo percolado em outro balão.

Designamos por I o primeiro volume e II o segundo.

Tomamos 10 cm^3 de I e 10 cm^3 de II e passamos para dois balões calibrados de 100 cm^3 ; juntamos 5 cm^3 de H^2SO^4 5N e 9,5 cm^3 de $KMnO^4$ N e esperamos o efeito oxidante do permanganato sobre o ácido oxálico, que tem lugar mesmo a frio. Uma vez incolores as soluções, adicionamos de 2 em 2 gotas $KMnO^4$ N até excesso de uma a duas gotas. Juntamos 30 a 35 cm^3 de água destilada e colocamos os balões graduados de 100 cm^3 em banho-maria. Após 10 minutos, adicionamos 10 cm^3 de uma solução de glucose a 12% e deixamos em banho-maria até que a solução se torne incolor, indicando a redução completa do MnO^2 . Depois de 10 minutos da redução, juntamos 5 cm^3 de reativo (molibdato de amônio em ácido sulfúrico (**)). Uma vez iniciada a coloração azul, promovida pela ação redutora da glucose sobre o ácido fosfomolibdico, deixamos em banho-maria por mais 30 minutos.

Retiramos do banho-maria, refrigeramos em água, completamos o volume, agitamos e fotometrizamos. Usando o fotômetro "Leifo" e trabalhando sobre 10 gr de terra, o módulo de extinção por unidade de camada da solução colorida, multiplicado por 3,81, nos dará o número de eq-mg de PO^4 por 100 gr de solo.

(*) Não publicado.

(**) 80 cm^3 de molibdato de amônio a 10%, mais 80 cm^3 de ácido sulfúrico de d — 1,84, mais 240 cm^3 de água destilada; diluimos o ácido sulfúrico com 240 cm^3 de água destilada e depois de frio adicionamos a solução de molibdato de amônio.

$$W \times 3,81 \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg de PO}_4 \text{ por 100 gr de solo s\~{e}co a 110}^\circ\text{C.}$$

$$W \times 3,81 \times 0,0237 \times \frac{100}{100-a} = \text{gr de P}_2\text{O}_5 \text{ em 100 gr de solo s\~{e}co a 110}^\circ\text{C.}$$

Se a_1 é a percentagem calculada a partir da primeira extração e a_2 a calculada através da segunda extração, calculamos um teor limite, isto é, o teor que iríamos obter com uma extração infinita, mediante a equação hiperbólica, introduzida por Vageler (10) no domínio da pedologia.

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{y_2} = \frac{1}{y_1}$$

y_1 representa o teor percentual em PO_4 obtido com os primeiros 100 cm^3 ; corresponde a a_1 %.

y_2 representa o teor percentual obtido com a segunda extração, somado a y_1 ; corresponde a $(a_1 + a_2)$ %.

T é o valor final, isto é, o teor que seria alcançado com uma extração infinita.

Vamos supor a_1 igual a 1,0 e-mg PO_4 % e a_2 igual a 0,32 e-mg PO_4 %.

$$y_1 = 1,0.$$

$$y_2 = a_1 + a_2 = 1,0 + 0,32 = 1,32.$$

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{1,32} - \frac{1}{1,0} = 1,515 - 1,0 = 0,515.$$

$$T = \frac{1}{0,515} = 1,94 \text{ eq-mg PO}_4 \text{ por 100 gr de solo s\~{e}co a 110}^\circ\text{C ou } 0,046\% \text{ de P}_2\text{O}_5.$$

A interpretação dos resultados analíticos é feita tomando-se como norma os seguintes dados:

Em eq-mg PO_4 por 100 gr de solo s\~{e}co a 110 $^\circ$ C:

menos de 1,0 eq-mg — teor baixo
de 1,1 a 3,0 „ „ — „ médio
acima de 3,0 „ „ — „ alto

Em gramas de P_2O_5 por 100 gr de solo s\~{e}co a 110 $^\circ$ C:

menos de 0,024% — teor baixo
de 0,026 a 0,071% — „ médio
acima de 0,071% — „ alto

O VALOR T-S E SUA DETERMINAÇÃO

Os colóides do solo adsorvem, como vimos, as bases K, Ca, Mg, Mn, etc., e além destes catiônios, outros, como o hidrogênio e alumínio, que conferem caráter ácido ao solo, são adsorvidos.

Enquanto o pH nos indica a acidez ativa, isto é, o teor em fônios grammas de hidrogênio livre (H^+), o T-S nos fornece dados sôbre a acidez potencial, porque traduz o teor em hidrogênio e alumínio adsorvidos.

A soma dos teores em \hat{E} , Ca, Mg e Mn expressos em eq-mg por 100 gr de solo sêco é designada por S. Somando-se os valores $S + H + Al$ vamos obter a capacidade total de adsorção do solo, que expressa em eq-mg por 100 gr de solo é simbolizada por T.

Podemos escrever:

$$T = S + H + Al \text{ e desta expressão tiramos } T - S = H + Al.$$

Com que parcela o alumínio trocável, Al, concorre para o $T - S$, é questão ainda muito discutida, mas o que nos interessa no momento é a determinação global $T - S$ para expressá-la em eq-mg, porque assim podemos aquilatar da acidez potencial (hidrolítica + trocável) e da capacidade total de adsorção, porquanto o valor S nós obteremos somando $K + Ca + Mg + Mn$; o valor $T - S$ é determinado, calculando-se o T pela soma: $S + (T - S) = T$.

A capacidade total de adsorção é de muito interêsse, porque reflete o teor em colóides e as propriedades coloidais do solo de um modo geral; assim, um solo com alto valor T indica aptidão em adsorver os elementos nutridores dos vegetais, se bem que a interpretação do valor T deve sempre ser acompanhada da apreciação do valor S. Mas, como dissemos, de um modo genérico, é um dado de muito interêsse, cuja interpretação exige dados complementares.

Determinação do T-S — Em geral êste dado é obtido, em outros países, por agitação, isto é, agitando-se o solo com a solução extratora. Entretanto, a percolação, também neste caso, é muito mais vantajosa e mais fácil, fornecendo resultados mais precisos, como demonstram os dados de Paiva Neto (8) que calcula um valor final a partir de duas determinações.

Para a sua determinação pesamos 10 gr de solo e passamos para um tubo percolador; em seguida, adicionamos 100 cm³ de solução de $(CH^3COO)^2Ca$ N, recebendo o percolado em Erlenmeyer de 250 cm³. Percolados os primeiros 100 cm³, adicionamos mais 100 cm³, recebendo-os em outro Erlenmeyer de 250 cm³.

Tomamos 50 cm³ de cada Erlenmeyer e titulamos com NaOH 0,1N; calculamos os teores percentuais do seguinte modo:

1.^a extração — $V_1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1\text{N} \times 2 \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg por } 100 \text{ gr}$
de solo sêco a $110^\circ\text{C} = a_1\%$.

2.^a extração — $V^2 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } 0,1\text{N } 2 \times \times \frac{100}{100-a} = \text{eq-mg por } 100 \text{ gr}$
de solo sêco a $110^\circ\text{C} = a^2\%$

Aplicamos agora a fórmula hiperbólica para o cálculo do valor final, da mesma maneira que para os fosfatos:

$$\frac{1}{F} = \frac{2}{y_2} - \frac{1}{y_1}$$

sendo $y_2 = a_1\% + a^2\%$, $y_1 = a_1\%$ e $F = \text{valor final}$.

RESUMO

Baseados em 1800 análises, aproximadamente, obtidas de 450 perfis típicos e 1350 amostras superficiais de solos, apresentamos algumas interpretações dos dados analíticos mais interessantes aos solos do Estado de São Paulo.

Descrevemos também os métodos analíticos usados pela Secção de Agrogeologia na dosagem de K, Ca, Mg, Mn e PO_4 trocáveis; T-S, carbono total e nitrogênio total.

Atribuímos grande importância ao teor trocável em bases, em virtude de constituir uma característica química essencial do solo e de traduzir de um modo geral as suas propriedades coloidais.

Apresentamos ainda outras considerações sobre o teor trocável, esclarecendo o seu valor como dado de caráter próprio do solo, independente, até certo ponto, dos conceitos convencionais de extração.

SUMMARY

The interpretation of the most interesting analytical data of the soils of the State of São Paulo is presented. The work is based on the study of nearly 1800 analyses of 450 typical profiles and 1350 superficial samples of soils.

The analytical methods here employed are described.

Determinations have been made of exchangeable K, Ca, Mg, Mn and PO_4 ; T—S, total C and total N.

Since the exchangeable capacity of bases represents both, an essential chemical characteristic of soils and their colloidal properties, a great significance is attributed to it.

Other considerations on the exchangeable ions are made, showing its value as a proper character of the soil, independent in limited way, of the conventional extraction concepts.

LITERATURA CITADA

1. Atkinson, H. J. Sci. Agr. 23-273-286. 1943.
2. Catani, R. A. Assi. Quim. Brasil III-131-138. 1944.
3. Jenny, H. "Factors of soil formation" pg. 137; Mac Graw — Hill Book Company, Inc. — N. York — London — 1941.

4. **Lundin, H. J. Ellburg, e H. Richm.** Zeit. anal. Chem. 102-161-172. 1935.
5. **Mellor, J. W.** "A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry" vol. 8. pg. 737 — Longmans, Green and Co. London — N. York — Toronto.
6. **Meyer, B. S., e D. B. Anderson.** "Plant Physiology" pg. 422 — N. York, D. Van Nostrand Company Inc. — Second printing. 1940.
7. **Paiva Neto, J. E.** "Bragantia" **2**:93-100, figs. 1-3. 1942.
8. **Paiva Neto, J. E.** "Bragantia" **2**:339-354, figs. 1-8. 1942.
9. **Piper, C. S.** "Soil and Plant analysis" pg. 213. — Interscience publisher inc. N. York. 1944.
10. **Vageler, P. e F. Alten.** Zeit. f. Pflanz. Dung. u. Bodenk. A. 22 pg. 30. 1931.
11. **Waksman, S. A.** "Humus" 2 th edition pg. 182. 1938. Williams and Wilkins Co.