

Apontamentos sobre a constituição e propriedades do solo

Por

Manuel A. V. Madeira e Rui Pinto Ricardo
2017

5. REACÇÃO DO SOLO – ACIDEZ E ALCALINIDADE DO SOLO

A reacção do solo ou, seja, o grau de acidez ou de alcalinidade, é uma *variável-chave* que afecta fortemente inúmeras propriedades e processos químicos e biológicos do solo. É expressa pelo pH [$\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$] e o valor deste indica se o solo apresenta reacção ácida, neutra ou alcalina. A reacção do solo ou, seja, o valor do seu pH, determina a disponibilidade de nutrientes para as plantas e a actividade dos microrganismos, bem como o nível de toxicidade de vários elementos não nutrientes. Por isso, o pH do solo influencia nas condições naturais o mosaico de distribuição de espécies vegetais na paisagem, bem como a escolha daquelas a utilizar num dado sítio. Além disso, o pH do solo afecta a mobilidade de poluentes e a contaminação de águas superficiais e profundas e a cadeia alimentar.

A reacção do solo resulta genericamente da proporção entre os catiões ácidos e os catiões não ácidos adsorvidos no complexo coloidal do solo e da proporção entre os iões H^+ e OH^- na solução do solo. A acidificação e a alcalinização são processos naturais intrínsecos à formação do solo nas diferentes condições biofísicas e ecológicas. Estes processos estão também associados à actividade humana, seja à escala global seja à escala do ecossistema. O controlo dos processos de acidificação e de alcalinização do solo afigura-se, pois, crucial para assegurar a qualidade ambiental e a sustentabilidade dos ecossistemas.

5.1 A Acidificação e a Alcalinização do Solo

5.1.1 Fontes de H^+ (Acidificação)

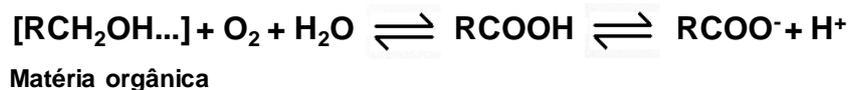
Fontes naturais

A formação do ácido carbónico e a subsequente dissociação de H^+ é um factor omnipresente na acidificação do solo. As gotas de chuva dissolvem o dióxido de carbono atmosférico e formam ácido carbónico (um ácido fraco) em quantidade suficiente que, em condições normais (ausência de poluição), permite baixar o pH de 7,0 (o pH da água pura) para cerca de 5,5:



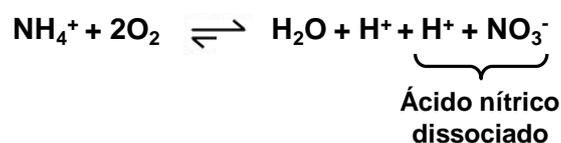
Dado ser um ácido fraco, a contribuição do H_2CO_3 para a formação de H^+ é mínima para valores de pH inferiores a 5,0. Ainda assim, a chuva é responsável pela entrada de H^+ no solo, em quantidade tanto maior quanto mais elevada for a precipitação. A concentração de H^+ na água da chuva também é devida a ácidos orgânicos (nomeadamente o fórmico e o ácido acético) com diversa origem, incluindo as emissões pela vegetação (Vet *et al.*, 2014).

Ao aumentar fortemente a concentração de CO_2 no ar do solo relativamente ao ar atmosférico, a respiração das raízes e dos microrganismos é um factor determinante para a formação de ácido carbónico na solução do solo. A este efeito acresce a formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular provenientes das próprias plantas, nomeadamente na zona da rizosfera, e da actividade dos microrganismos decompositores da matéria orgânica, bem como de outros ácidos mais fortes e complexos tais como os grupos ácidos carboxilo e fenólico das substâncias húmicas, originadas pela decomposição e transformação de resíduos orgânicos. Assim, a reacção associada ao grupo carboxilo pode esquematizar-se do seguinte modo (Brady & Weil, 2008):



Do que foi dito ressalta que a acumulação de matéria orgânica intensifica a acidificação do solo. Por um lado, forma complexos solúveis (e mesmo sais orgânicos) com os catiões não ácidos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) que facilitam a lixiviação e a insolubilização desses catiões. Por outro, a matéria orgânica (em particular a fracção húmica) é uma fonte de H^+ devido a grupos funcionais (COOH , OH ,...) que se dissociam a diferentes níveis de pH, aumentando os sítios com carga negativa nas respectivas moléculas.

Os ciclos de determinados elementos (por exemplo, N, S e Fe) no solo caracterizam-se por reacções de oxidação e de redução que, respectivamente, produzem e consomem H^+ . No caso do azoto, os iões NH_4^+ resultantes da decomposição e transformação de resíduos orgânicos são oxidados por microrganismos que convertem o N em iões NO_3^- . Esta reacção, designada por nitrificação, liberta dois iões H^+ por cada ião NH_4^+ oxidado e contribui para a acidificação do solo, dado que o anião NO_3^- (de um ácido forte, HNO_3) não tende a recombinar-se com o H^+ :

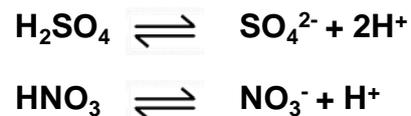


As plantas tendem a manter um equilíbrio entre as cargas positivas e negativas dos iões que absorvem da solução do solo. Quando a absorção de catiões supera a de aniões, as plantas libertam H^+ para solução do solo para manter esse equilíbrio.

Fontes antropogénicas

O grau de acidificação do solo pode aumentar acentuadamente devido à natureza e intensidade da acção humana, associada ao uso intensivo de combustíveis fósseis, à gestão dos ecossistemas e às actividades mineiras.

Entre as fontes de H^+ de índole antropogénica, destaca-se a deposição ácida através da precipitação (chuva, neve, nevoeiros e poeiras), em geral denominada *chuva ácida* (“acid rain”), devida à deposição de ácido sulfúrico e de ácido nítrico formados na atmosfera em resultado das emissões de dióxido de enxofre (SO_2) e de óxidos de azoto (NO_x) como consequência da queima de combustíveis fósseis, a que acresce a quota parte associada a erupções vulcânicas, fogos florestais e relâmpagos. Esses ácidos fortes dissociam-se completamente para formar os iões H^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- :



Assim, o pH da chuva em certas regiões do Globo é bastante inferior (até cerca de três unidades) àquele que se observa naquela de regiões não poluídas. A quantidade de H^+ produzido anualmente pela deposição ácida varia muito de região para região, podendo atingir $6 \text{ kmol } H^+ \text{ ha}^{-1}$. A entrada de quantidades tão elevadas de H^+ nos ecossistemas contribui seriamente para a acidificação (decréscimo do pH) do solo.

Em muitas circunstâncias as práticas agronómicas contribuem mais para a acidificação do solo do que a *chuva ácida*. É o caso da aplicação de elevadas quantidades de fertilizantes azotados [por exemplo, $(NH_4)_2SO_4$] ao solo que, pelo processo natural de mineralização do azoto, intensificará o processo de acidificação e contribuirá para a *reacção ácida do solo*. Importa salientar que em sistemas agrícolas e florestais com predominância ou exclusividade de espécies leguminosas, a forte acumulação de resíduos orgânicos com elevada concentração de azoto também pode acentuar a acidez do solo.

A acumulação e dispersão de resíduos associados à exploração de jazidas de minérios e de carvão, associados à pirite (FeS_2), podem determinar condições de extrema acidez e afectar os

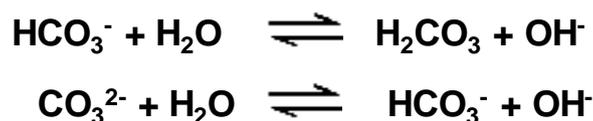
solos e os corpos de água das imediações. Com efeito, a exposição desses resíduos ao ar e à água, em condições de boa drenagem, leva à oxidação da pirite e valores de pH muito baixos (da ordem de 2) devido à formação de ácido sulfúrico (Sparks, 1999):



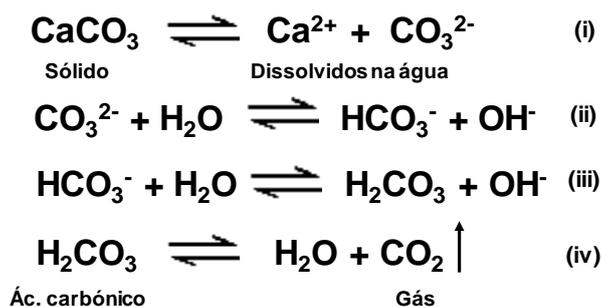
5.1.2. Fontes de OH⁻ (Alcalinização)

A concentração de OH⁻ na solução do solo depende da própria variação da concentração de H⁺, dependente dos processos de produção e de consumo de H⁺, dada a conhecida relação inversa entre as concentrações de H⁺ e de OH⁻ nas soluções aquosas.

Em condições pouco pluviosas e áridas os catiões não ácidos (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) são dominantes ou exclusivos no complexo de troca do solo e reduzem ou eliminam os catiões ácidos (H⁺ e Al³⁺) – os iões fonte de acidez –, determinando o aumento da concentração de OH⁻ na solução do mesmo. Os catiões não ácidos (ao contrário do que sucede com o Al³⁺) não são hidrolisáveis, não produzindo H⁺ e, em geral, OH⁻; isto é, o efeito dos catiões não ácidos na solução aquosa é genericamente neutro e os solos em cujo complexo de troca são predominantes ou exclusivos não apresentarão em geral pH superior a 7. A alcalinização do solo (elevação do pH acima de 7), em tais condições, apenas se verificará se na solução solo ocorrer a acumulação de aniões CO₃²⁻ e HCO₃⁻ que são os geradores de iões OH⁻. Por intermédio de reacções de hidrólise determinam o acréscimo da concentração de OH⁻ na solução do solo:



Esses aniões originam-se da dissolução de minerais (carbonatos), como, por exemplo, a calcite (CaCO₃), ou da dissociação do ácido carbónico (H₂CO₃), através de uma série de reacções de equilíbrio interligadas, em que o CO₃²⁻ e o HCO₃⁻ actuam como bases porque reagem com a água para formar iões OH⁻, contribuindo para a subida do pH da solução do solo:



O sentido da reacção global determina se os iões OH^- são consumidos (desloca-se para a esquerda) ou produzidos (desloca-se para a direita). Neste exemplo, o sentido da reacção é principalmente controlado pela dissolução ou precipitação do carbonato de cálcio e pela produção (respiração dos organismos) ou perda (volatilização) de CO_2 . A precipitação do CaCO_3 e a actividade biológica tenderão a baixar o pH, dado favorecerem as reacções no sentido da esquerda.

5.1.3. O complexo de troca e a acidificação e alcalinização do solo

O grau de acidificação que efectivamente ocorre num dado solo é determinado pelo balanço entre os processos que produzem iões H^+ e os processos que os consomem. Quer dizer, genericamente a reacção do solo associa-se ao balanço entre a produção e o consumo de H^+ . Entre os primeiros avulta a formação de ácido carbónico a partir do CO_2 , a dissociação de ácidos orgânicos e a acumulação de substâncias húmicas, a oxidação de compostos de N, S e Fe, a deposição atmosférica (H_2SO_4 e HNO_3), a absorção de cationes pelas plantas, a hidrólise dos iões Al^{3+} e a desprotonação de sítios de cargas variáveis (dependentes do pH). Por sua vez, os processos de consumo do ião H^+ (processo de alcalinização) incluem a entrada de bicarbonatos e carbonatos, a protonação de aniões, a redução de compostos de N, S e Fe, a deposição atmosférica de Ca e Mg, a absorção de aniões pelas plantas, a adsorção específica de aniões, a alteração de minerais primários [ver ponto 2.3.2.3, Capítulo 2] e a protonação de sítios de cargas dependentes do pH.

O valor do pH de um dado solo exprime a resultante do balanço entre os processos de acidificação e de alcalinização associados ao processo da sua formação. As características do complexo de troca do solo constituem um indicador dessa resultante. Em geral, parte dos cationes não ácidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) libertados por alteração de minerais primários, bem como associados aos fluxos da sua ciclagem e à deposição atmosférica, são adsorvidos reversivelmente sob a forma de troca nas superfícies dos colóides do solo [ver ponto 4.1 do Capítulo 4]. Os cationes não ácidos adsorvidos poderão ser removidos dos sítios de troca pelos iões H^+ (adicionados à solução do solo pelos processos referidos) e lixiviados com os aniões associados aos ácidos adicionados. Assim, o solo tornar-se-á cada vez mais ácido se a lixiviação de cationes não ácidos for mais intensa do que a sua libertação por alteração de minerais primários. Essa acidificação é favorecida pela elevada precipitação e intensa actividade biológica, bem como pela remoção de Ca, Mg e K associados à biomassa.

O sucessivo aumento da proporção de H^+ adsorvido no complexo de troca intensifica a acidificação do solo e leva à instabilidade de espécies minerais e, portanto, à libertação de Al^{3+} que, por sua vez, é fortemente adsorvido nesse mesmo complexo de troca. Embora a acidificação do solo se traduza pela elevação da concentração de H^+ , são os iões Al^{3+} de troca e em solução que têm influência determinante no nível de acidez do solo, pois em solução aquosa diluída o Al^{3+} hidrolisa-se rápida e reversivelmente e origina várias espécies iónicas, tal como está especificado no ponto 4.2.2 do Capítulo 4, aumentando a concentração de H^+ na solução do solo. Além disso, o acréscimo de alumínio no complexo de troca e, portanto, na solução do solo é responsável pelas consequências negativas da acidez do solo na maior parte das plantas, devido à sua toxicidade.

As diferentes formas iónicas de Al na solução do solo dependem do valor de pH; para valores inferiores a 4,7 predomina o Al^{3+} , mas para valores entre 4,7 e 6,5 predomina o $Al(OH)_2^+$. É importante sublinhar que os iões de Al livres podem constituir apenas uma pequena parte do total na solução do solo, pois grande parte do Al estará complexado com espécies inorgânicas (por exemplo, F^- e SO_4^{2-}) ou com compostos orgânicos como substâncias húmicas e ácidos orgânicos. A propósito, Auxtero & Madeira (2012) observaram que 5 a 94% do alumínio da solução de solos desenvolvidos sobre granitos, em Portugal, se encontrava associado a compostos orgânicos, aumentando essa proporção com o acréscimo do teor de matéria orgânica do solo.

Como se sabe, a proporção de H^+ e Al^{3+} (catiões ácidos) sob forma permutável, comparativamente àquela de catiões de troca não ácidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), reflecte-se no valor do grau de saturação em catiões não ácidos (GSB) do complexo de troca do solo. Existe assim uma correlação estreita entre o pH e o grau de saturação em catiões não ácidos (Figura 1). Aumentando o grau de saturação em catiões não ácidos aumenta sempre o pH e vice-versa. Para valores mínimos do grau de saturação obtém-se o mínimo valor de pH que o respectivo sistema pode atingir, o qual é designado por alguns autores *pH-final* (“ultimate pH”). Mostra a Figura 1 que não há apenas uma curva pH-GSB. Há, sim, uma família de curvas em que estas, embora apresentando o mesmo desenvolvimento geral referido, têm diferentes posições consoante a natureza do material coloidal. A comparação entre as curvas mostra que, para igual grau de saturação (50%, por exemplo), o pH do sistema com caulinite (6,7) é bastante superior ao da illite (4,6) e o desta ligeiramente superior ao da montmorilonite (4,5) e ao dos ácidos húmicos (4,3). Isto indica uma mais fácil dissociação de hidrogeniões no caso dos ácidos húmicos e depois nos casos da montmorilonite e da illite, em comparação com o caso da

caulinite; ou, por outras palavras, indica que a força ácida que se pode admitir para os constituintes coloidais do solo aumenta pela ordem: caulinite < illite < montmorilonite < ácidos húmicos. Isto é, a força ácida depende da capacidade de troca catiónica (CTC) de cada constituinte porque, para semelhante grau de saturação em catiões não ácidos, a acidez de troca é tanto mais elevada quanto maior for o valor da CTC do respectivo constituinte.

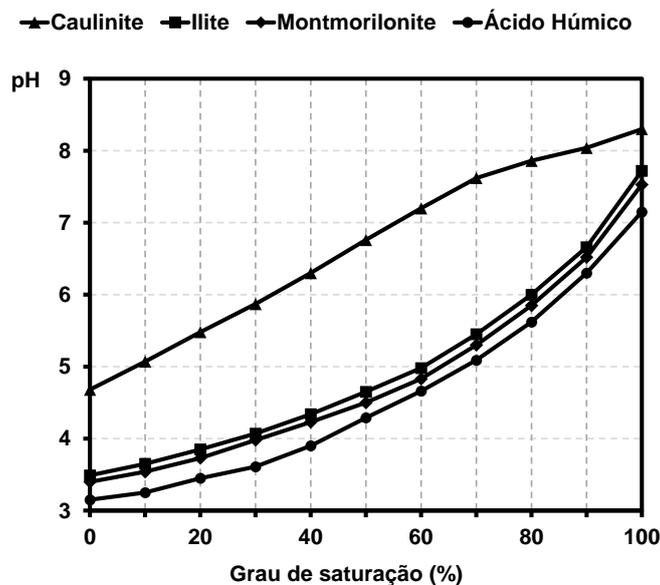
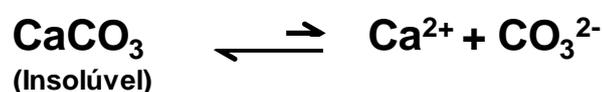


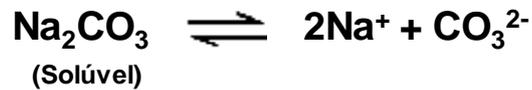
Figura 1 – Relação entre o pH e o grau de saturação em catiões não ácidos (Ba^{2+}) em diferentes sistemas coloidais.

Na mesma Figura 1 também é evidente que o acréscimo do grau de saturação do complexo de troca do solo em catiões não ácidos tem como resultado o decréscimo da acidez (subida do pH) e, para valores da ordem de 100%, a ocorrência de reacção neutra a alcalina. Porém, como já se referiu, a reacção alcalina não é determinada pelos catiões não ácidos por si só, mas sim pelos aniões CO_3^{2-} e HCO_3^- presentes na solução do solo. Assim, o grau de alcalinidade que esta solução pode atingir está estreitamente associada à proporção dos diferentes catiões não ácidos no complexo de troca, ocorrendo diferenças muito acentuadas conforme o sistema for influenciado pelo Ca^{2+} ou pelo Na^+ .

Se for o Ca^{2+} o catião não ácido dominante, em condições de saturação da solução solo com Ca^{2+} ocorre a precipitação de $CaCO_3$, baixando o pH; como a solubilidade do $CaCO_3$ é muito baixa, o pH da solução não ultrapassa 8,4 quando a concentração de CO_2 em solução está em equilíbrio com o da atmosfera.



Pelo contrário se o sistema for fortemente influenciado pelo Na^+ e o Na_2CO_3 (muito solúvel relativamente ao CaCO_3) estiver presente, o pH subirá consideravelmente (até valores superiores a 10,0. Quer dizer, quando o Na^+ for o catião não ácido predominante no complexo de troca e na solução do solo, o sentido do conjunto de reacções referidas anteriormente (i a iv) desloca-se para a direita



As reacções de alcalinização poderão ser moderadas pela presença de sais solúveis neutros (por exemplo, CaSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2) na solução do solo, dado que o aumento das concentrações de Ca^{2+} e de Na^+ direcciona o sentido das reacções para a esquerda pelo conhecido efeito do ião comum. Isto é, a adição desses sais reduzirá a solubilidade dos carbonatos e, portanto, a intensidade da alcalinização.

Os aspectos acabados de abordar põem claramente em evidência que a proporção dos catiões de troca presentes no complexo coloidal tem um efeito marcado na reacção do solo. Quando o H^+ e/ou Al^{3+} são dominantes, verifica-se acidez no solo (pH baixo). Havendo excesso de catiões não ácidos o solo apresenta alcalinidade (pH elevado), sendo os valores de pH muito mais altos no caso de solos com elevada saturação de sódio do que naqueles em que predomina o cálcio e o magnésio.

5.2. Tipos de Acidez

No solo considera-se, em geral, a *acidez activa* e a *acidez potencial*. A acidez potencial inclui a acidez de troca ou permutável (ou extraível) e a acidez residual. A acidez total do solo é naturalmente a soma da acidez activa e da acidez potencial. Com efeito, existem no solo hidrogénios livres na respectiva solução e hidrogénios acídicos adsorvidos, bem como aluminiões, uns e outros adsorvidos e imobilizados nos seus diversos constituintes. Note-se, todavia, que a acidez do solo não se pode determinar com a mesma precisão que em geral se consegue para a acidez de qualquer solução aquosa. Têm-se então:

- (i) **Acidez activa** - A acidez devida apenas ao H^+ e/ou Al^{3+} livres na solução do solo;
- (ii) **Acidez potencial** - A acidez correspondente ao H^+ e Al^{3+} facilmente permutáveis por outros catiões numa solução salina não tamponizada (*acidez de troca ou extraível*) e aos iões hidrogénio e/ou alumínio que se encontram associados em formas não permutáveis aos constituintes orgânicos e aos minerais de argila (*acidez residual*);

(iii) **Acidez total** - A soma da acidez activa com a acidez potencial.

Normalmente a reacção do solo é considerada como a correspondente à acidez activa ou actual do solo. Regra geral a acidez activa é medida electrometricamente e expressa em unidades pH. Usa-se para o efeito um potenciómetro que, como se sabe, não é mais do que um sistema de pilhas que permite comparar o potencial de um eléctrodo de hidrogénio (eléctrodo de medida, cujo potencial é função da concentração dos hidrogénios livres em solução) com um eléctrodo padrão (de potencial definido). Assim, a determinação do pH envolve uma medição instrumental.

5.2.1 Acidez activa do solo

De acordo com as considerações anteriormente feitas, a *acidez activa* do solo é definida pela concentração (mais correctamente, actividade em vez de concentração, mas por uma questão de tradição, considera-se a concentração) dos iões H^+ livres (também associada à hidrólise de Al^{3+} livres) existentes na solução do solo. Semelhante concentração expressa-se normalmente em pH e, deste modo, o *pH do solo* refere em geral a *acidez activa* do solo. O *pH do solo* exprime correntemente a sua *acidez activa*, aplicando-se ambas as expressões em geral com o mesmo sentido.

Os hidrogénios livres da solução do solo têm uma origem variada e complexa. Resultam de causas físicas, químicas e biológicas: umas internas, relacionadas com a natureza físico-química do solo e a sua biologia; outras externas, definidas pelos influxos e defluxos naturais e antropogénicos verificados no solo, já que ele constitui um sistema biogeoquímico aberto.

Pode considerar-se em última análise que, como resultado dos múltiplos processos determinados por tais causas, a concentração dos hidrogénios livres do solo (responsável pela acidez activa ou pH) depende na solução sobretudo de:

- a) Hidrogénio e/ou alumínio permutáveis;
- b) Ácidos acumulados no solo, os quais podem ser fracos ou fortes e de natureza orgânica ou inorgânica;
- c) Sais presentes que, como se sabe, podem apresentar reacção ácida, básica ou neutra.

Os ácidos e os sais encontram-se nos solos normais em concentrações insignificantes, sem efectiva influência prática no comportamento do solo. Consequentemente, na generalidade dos solos a acidez activa está essencialmente na dependência dos catiões de troca H^+ e/ou Al^{3+} .

Valores de pH dos solos

Os valores de pH dos solos definem ou indicam, como se tem dito, a sua acidez activa ou actual. Se não interessar mais do que uma caracterização genérica deste ponto de vista, como sucede normalmente ao caracterizar-se um solo (ou os seus horizontes ou camadas), recorre-se para o efeito a certas designações específicas como as que constam na escala de pH do solo apresentada na Figura 2, escala que foi estabelecida pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América do Norte e que é generalizadamente adoptada.

ÁCIDO	{	< 4,5	Extremamente ácido
		4,5 - 5,0	Muito fortemente ácido
		5,1 - 5,5	Fortemente ácido
		5,6 - 6,0	Moderadamente ácido
		6,1 - 6,5	Levemente ácido
NEUTRO		6,6 - 7,3	Neutro
ALCALINO	{	7,4 - 7,8	Levemente alcalino
		7,9 - 8,4	Moderadamente alcalino
		8,5 - 9,0	Fortemente alcalino
		≥ 9,1	Muito fortemente alcalino

Figura 2 - Escala da reacção do solo (e respectivos valores de pH) adoptada pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América do Norte.

Dadas as limitações inerentes à medição do pH, considera-se neutro o solo com valor de pH entre 6,6 e 7,3. Abaixo de pH 6,6, diz-se ácido (levemente ácido, moderadamente ácido, fortemente ácido, muito fortemente ácido e extremamente ácido, à medida que o pH baixa). Acima de pH 7,3, considera-se alcalino (levemente alcalino, moderadamente alcalino, fortemente alcalino e muito fortemente alcalino, para valores de pH cada vez mais elevados).

O pH da maioria dos solos minerais está compreendido entre 4 e 8,5 (Figura 3). Nos solos orgânicos é frequente o pH descer a valores da ordem de 3. Excepcionalmente têm sido obtidos valores inferiores a 3,0 (o mínimo observado é de 1,4) e valores superiores a 8,5 (o máximo atingido é de 10,7), mas tais casos correspondem a solos que não são considerados normais.

Como é compreensível, os solos ácidos são comuns em regiões de climas húmidos. Os solos com reacção neutra a alcalina, ocorrem tipicamente nas regiões de climas secos (árido e semiárido).

Os solos muito insaturados (grau de saturação em catiões não ácidos inferior a 25%) apresentam em geral pH da ordem de 4 a 5 ou mesmo inferiores. À medida que aumenta o grau de saturação sobe também o pH, verificando-se que em solos normais sem calcário activo o pH anda à volta de 7 quando o valor do grau de saturação em catiões não ácidos se aproxima de 100%.

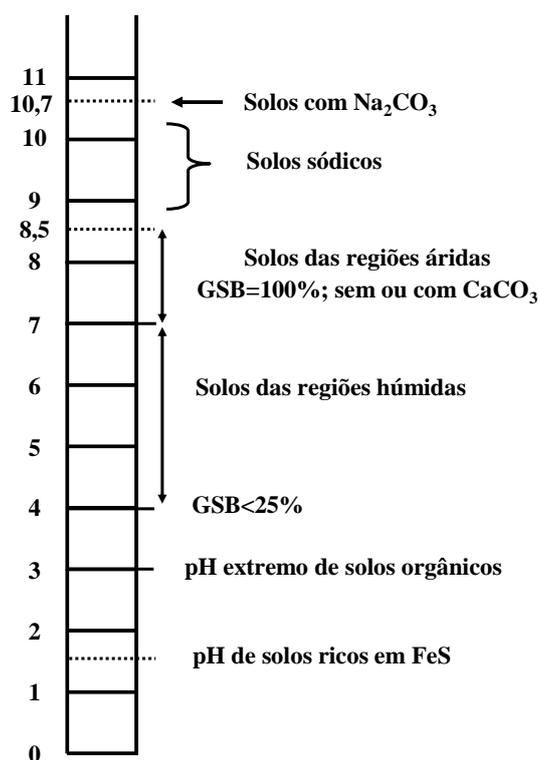
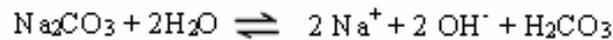


Figura 3 – Amplitude de valores de pH nos solos

Em solos com calcário activo (e sem proporção anormal de sódio de troca), o grau de saturação em catiões não ácidos é igual a 100% e o pH está compreendido entre cerca de 7 e 8,5, consoante a tensão de CO_2 no solo.

Um pH superior a 8,5, com frequência atingindo valores de 9,5 a 10, é típico de *Solos Sódicos* (*Solos Halomórficos*, em que o sódio de troca atinge proporção anormalmente elevada, igual ou superior a 15% da capacidade de troca catiónica nalgum dos seus horizontes). Aliás, o valor máximo de pH 10,7 até hoje medido foi observado neste mesmo tipo de solos devido à

presença de Na_2CO_3 . Este sal, por hidrólise, aumenta bastante a concentração de OH^- na solução do solo, contribuindo assim para o alto valor de pH:



Além dos *Solos Sódicos*, nos *Solos Halomórficos* há ainda a considerar *Solos Salinos* e *Solos Sódico-Salinos*. Nos *Solos Salinos*, com condutividade no extracto de saturação superior a 4 dS m^{-1} , o pH está geralmente compreendido entre 7,0 e 8,5, pois os sais presentes são principalmente neutros e são eles que exercem influência dominante*. Nos denominados *Solos Sódico-Salinos*, simultaneamente com percentagem de sódio de troca igual ou superior a 15% da capacidade de troca catiónica e elevada concentração de sais solúveis (condutividade no extracto de saturação superior a 4 dS m^{-1}), o pH é em geral da mesma ordem de grandeza dos anteriores, devido ao efeito repressivo dos sais sobre o sódio de troca e, além disso, porque eles são predominantemente neutros.

O valor mínimo de pH (1,4) foi verificado em solos formados a partir de aluviões marinhos (ricos em pirite, FeS_2) que no seu meio natural se encontram mais ou menos saturados de água salgada (em condições anaeróbicas, portanto) e que assim apresentam reacção neutra (pH à volta de 7). Quando subtraídos à acção da água do mar e depois de drenados, é possível dar-se em tais solos a oxidação da pirite com a consequente formação de ácido sulfúrico e, como produto final, a *jarosite* [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], através de reacções muito complexas geralmente activadas por acções de natureza bioquímica. Como é óbvio, o ácido sulfúrico deste modo originado faz baixar intensamente o pH do solo.

Solos deste tipo, que podem sofrer semelhante processo de transformação quando se procura proceder à sua recuperação com objectivos culturais, têm sido designados como "acid sulphate soils" e "cat-clays"; ocorrem nas mais diversas regiões, desde tropicais a temperadas, podendo indicar-se como solos de tal natureza alguns daqueles encontrados nos designados sapais (Portugal).

A reacção do solo e a nutrição vegetal

Apesar das limitações próprias do valor pH do solo, o seu conhecimento reveste-se de grande importância dos pontos de vista da caracterização dos solos e agronómico. É importante para a

* A designação de Solo Salino aqui utilizada refere-se a solos cujo nível de salinidade afecta grandemente a generalidade das plantas. De facto, *Solos Salinos, stricto sensu*, são aqueles que apresentam uma condutividade eléctrica no extracto de saturação igual ou superior a 15 dS m^{-1} .

caracterização geral dos solos uma vez que a cada tipo de solo corresponde uma certa reacção, a qual reflecte o modo da respectiva formação e evolução. O pH mostra-se assim como mais um parâmetro fundamental para uma adequada caracterização dos diferentes tipos de solo e como indicador da qualidade do solo.

O seu valor agronómico resulta das correlações observadas nos solos minerais entre o pH e a disponibilidade de nutrientes para as plantas, como é posto em evidência nos gráficos da Figura 4. Deve, no entanto, ter-se presente que o pH é bastante influenciado por vários parâmetros, de modo que não pode ser considerado isoladamente para apreciar as qualidades de um solo, mas sim sempre de forma integrada com as principais características do solo.

De acordo com a Figura 4 verifica-se que pH do solo muito baixo (inferior a 4,5, por exemplo) não é favorável à nutrição e ao desenvolvimento das plantas, por uma ou mais das seguintes razões:

- a) Baixos teores de azoto e enxofre, devido às deficientes condições de transformação da matéria orgânica;
- b) Fraca disponibilidade de fósforo, na sua maior parte precipitado como fosfato de ferro e de alumínio;
- c) Deficiência acentuada de potássio, cálcio e magnésio, por serem solos muito lixiviados (o seu grau de saturação em bases é muito baixo);
- d) Falta de alguns micronutrientes, nomeadamente molibdénio que é bastante insolúvel em tais condições de pH;
- e) Excesso de alumínio e de ferro, apresentando níveis que podem determinar toxicidade.

Apesar disto, há espécies vegetais que prosperam bem em solos com esses valores de pH. Tal é o caso, por exemplo, de plantas ornamentais como as azálias e os rododendros, ao que parece muito exigentes em ferro; é o que sucede também com as hortênsias e, por outro lado, com o chá, que manifestam necessidades excepcionais em alumínio.

Para valores elevados de pH, da ordem de 7,5 a 8,5, as condições também não são totalmente favoráveis para a generalidade das plantas. Embora haja normalmente quantidades suficientes de azoto, enxofre, cálcio, magnésio e molibdénio, verificam-se as seguintes restrições:

- a) Evidente deficiência de fósforo, precipitado sob a forma de fosfato de cálcio;
- b) Redução da disponibilidade de micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu e Co), com excepção do molibdénio.

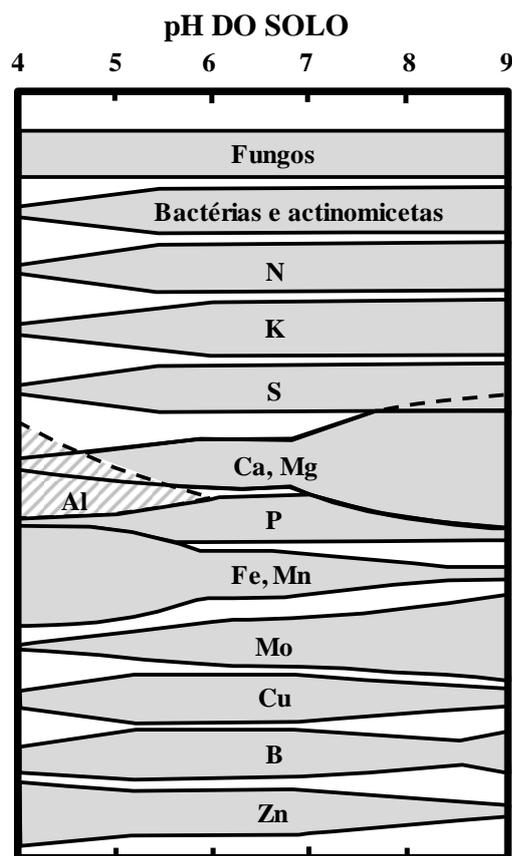


Figura 4 – Relação entre valores de pH e a disponibilidade de nutrientes e a actividade dos microrganismos nos solos minerais (adaptado de Brady & Weil, 2008).

Entre as plantas cultivadas que, devido a grandes necessidades de cálcio e talvez de molibdénio, prosperam em condições de pH relativamente alto contam-se a luzerna (cerca de pH 7,8) e a beterraba (cerca de pH 8). É de notar, porém, que ambas as espécies se dão perfeitamente em solos com valores de pH da ordem de 6,5.

Como a Figura 4 mostra, é sem dúvida na zona de pH 6-7 que as plantas encontram no solo maiores disponibilidades de todos os nutrientes. Isso explica porque, de uma maneira geral, a maioria das culturas se dá bem em solos com tais valores de pH, nomeadamente muitos cereais, gramíneas para pastagem, muitas leguminosas e variadas plantas hortícolas.

5.2.2 Acidez potencial do solo

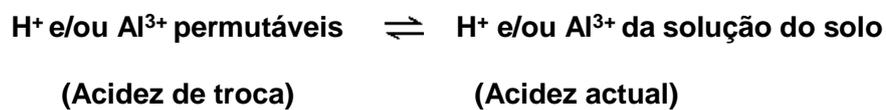
A acidez potencial do solo, como de disse, define-se pela quantidade de hidrogeniões acídicos (e de outros catiões com carácter igualmente ácido) que se encontram adsorvidos e imobilizados nas estruturas dos constituintes do solo e que, em certas condições, podem entrar

em solução tornando-se assim activos. Na acidez potencial distingue-se a *acidez de troca, permutável ou extraível* e a *acidez residual*.

A - *Acidez de troca ou extraível*

A acidez de troca ou extraível está em correspondência com os H^+ e Al^{3+} permutáveis que se encontram presentes em largas quantidades nos solos muito ácidos. Estes iões podem ser removidos para a solução do solo por troca catiónica com um sal não tamponizado como o KCl (isto é, ao pH do solo).

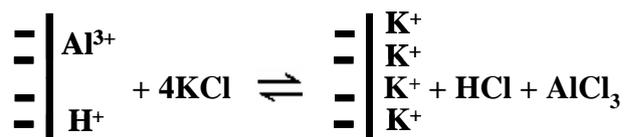
Geralmente os ácidos livres encontram-se nos solos em proporção muito reduzida, como já se chamou a atenção. Assim, para a grande maioria dos solos normais, a acidez de troca é de facto função, principalmente, do H^+ e/ou Al^{3+} permutáveis:



Como se sabe, o H^+ e/ou Al^{3+} permutáveis (determinantes da acidez permutável estão em equilíbrio com o H^+ e/ou Al^{3+} em solução responsáveis pela acidez activa ou actual):

Quer dizer, embora a acidez activa e a permutável sejam aparentemente distintas, existe no solo uma relação de equilíbrio entre elas. Havendo uma redução da acidez activa do solo, desloca-se H^+ e/ou Al^{3+} permutáveis para a solução do solo. A acidez permutável funciona assim como uma *acidez de reserva*, designação por que também costuma ser referida. Correspondendo normalmente aos catiões permutáveis proporção bastante mais elevada do que a respeitante às respectivas formas solúveis, com as quais estão em equilíbrio, tem-se que a quantidade de H^+ e/ou Al^{3+} que contribui para a acidez activa é muito pequena comparativamente àquela que determina a acidez de troca ou extraível. Assim, a acidez troca ou extraível é muito mais elevada do que a acidez activa e, para um dado pH, é mais elevada para as esmectites do que para a caulinite. Este facto, como anteriormente já foi sublinhado, deve-se à diferente capacidade de troca catiónica destes minerais.

Para se conhecer a acidez de troca ou permutável, recorre-se normalmente a uma lixiviação de uma amostra de solo com uma solução salina neutra (solução de KCl 1 M, por exemplo) e mede-se no lixiviado, em geral através do pH, a respectiva concentração de H^+ . Neste caso o que se passa essencialmente é a deslocação do H^+ e/ou Al^{3+} permutáveis por reacção de troca com o catião do sal:



A acidez assim medida é por isso designada *acidez de troca* ou *acidez extraível*. O pH medido na solução de KCl, devido à mobilização da acidez permutável ou de troca, é geralmente inferior ao determinado em água; isto é, em geral, o pH (KCl) é menor do que o pH (H₂O). A acidez de troca assim determinada inclui também os H⁺ que existiam livres na solução do solo e que, portanto, correspondiam a acidez activa. Porém, como já foi sublinhado, tais H⁺ representam uma proporção muito reduzida relativamente à acidez de troca.

B - *Acidez residual*

A acidez residual está em correspondência com: a) H⁺ dissociável dos grupos funcionais carboxilos (-COOH) e oxidrilos (-OH) das substâncias húmicas; b) H⁺ dissociável dos oxidrilos dos minerais de argila argila (sobretudo daqueles que se encontram expostos nos rebordos dos respectivos cristais) e, eventualmente, de outros colóides minerais (minerais de ferro e de alumínio e alofanos, quando presentes); c) H⁺ dissociável de moléculas de ácidos livres fracos.

Pode-se afirmar que a acidez residual de um solo é, em geral, muito maior do que tanto a sua acidez activa como a acidez permutável. Ela pode ser 1000 vezes maior do que a acidez activa em solos de textura grosseira e 50 000 a 100 000 vezes superior em solos argilosos bem providos de matéria orgânica; os valores para os solos orgânicos revelam-se, aliás, maiores.

Para se avaliar a acidez potencial pode-se recorrer à titulação de uma amostra de solo com uma base, obtendo-se assim a respectiva curva de titulação ou curva de neutralização. Esta relaciona o pH de uma suspensão aquosa de solo, a que se adicionaram quantidades crescentes de uma base (ou de um ácido), com as respectivas quantidades da base (ou do ácido) adicionadas, usualmente marcando os valores de pH em ordenadas e os da outra variável em abcissas. O desenvolvimento destas curvas depende, como é evidente, do tipo de material coloidal constituinte do solo e da natureza da base (ou do ácido) que se utiliza na titulação.

As curvas de titulação ou de neutralização mostram que os colóides do solo (e, conseqüentemente, os solos) se comportam como ácidos polipróticos fracos e apresentam *poder tamponizante*, isto é, resistem à variação do respectivo pH quando se lhes adicionar bases (ou ácidos). Funcionam, portanto, mecanismos de reacção no solo com a base (ou o ácido) que se adiciona, de modo que a concentração do H⁺ em solução varia muito pouco.

A natureza poliprótica evidenciada pelo solo resulta da existência dos vários grupos acídicos a que está associada a sua acidez potencial, grupos que, como seria de esperar, manifestam força ácida diferente. Os principais, como se disse, correspondem ao H^+ e/ou ao Al^{3+} permutáveis; mas os restantes (grupos OH e COOH) poderão também revelar-se nas curvas de neutralização, se o processo de neutralização for suficientemente amplo de modo a abranger extensa gama de valores de pH.

No que respeita a H^+ e/ou Al^{3+} permutáveis, verifica-se que começa por se dar a neutralização do H^+ , depois a do Al^{3+} e por fim a dos aluminiões básicos formados na protólise do aluminião. As zonas de pH correspondentes são as seguintes:

H^+	<pH 4
Al^{3+}	pH 4-5,5
Aluminiões básicos	pH 5,5-7,5

Os aluminiões básicos $(AlOH)^{2+}$ possuem uma tendência pronunciada para se associarem através dos grupos OH^- , constituindo unidades poliméricas de seis ou mais átomos de Al. Considera-se que estas unidades, com força ácida relativamente fraca, continuam a ser neutralizadas além de pH 7,5, possivelmente até pH 8,2.

É evidente que a acidez medida por titulação pode não corresponder à acidez total do solo, pois ela está condicionada pelo ponto até onde seja levada a reacção. Com efeito, eventualmente, a titulação pode ter sido terminada antes de se haver dado o deslocamento integral de todos os catiões acídicos correspondentes à acidez potencial. Assim, será mais correcto considerar as determinações de acidez efectuadas deste modo, de acordo com o que é usual, como respeitando antes a uma *acidez titulável* do solo.

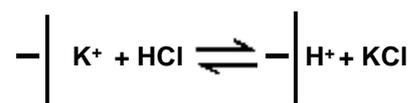
5.3 Tamponização do Solo

A tamponização do solo reveste-se de grande importância por duas razões principais. Primeiro, assegura uma grande estabilidade do pH do solo, limitando drásticas variações que teriam efeitos negativos nas plantas e organismos do solo; solos bem tamponizados resistem ao efeito acidificante da chuva ácida, por exemplo, quer no solo quer na respectiva água de drenagem. Em segundo, a tamponização do solo influencia a quantidade de correctivos necessários a aplicar ao solo para as adequadas mudanças de pH.

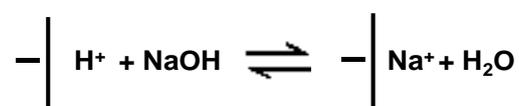
Como se referiu atrás, o solo manifesta evidente resistência à variação do pH, ou seja, apresenta poder tamponizante ou tamponização, constituindo, portanto, um sistema tampão.

Adicionando quantidades crescentes de uma base ao solo (mesmo que seja uma base forte), o pH aumenta pouco, aliás de uma forma suave e progressivamente; desce pouco, e de modo semelhante, quando se junta um ácido (inclusive, um ácido forte). A tamponização pode ser explicada, muito simplesmente, a partir do equilíbrio que existe entre a acidez activa e a acidez de troca ou permutável. Os H^+ adicionados através de um ácido são em grande parte adsorvidos pelo complexo coloidal do solo, onde ficam imobilizados como acidez potencial, substituindo aí catiões de troca não ácidos e deixando assim de ser activos para a manifestação de acidez activa; quando se adiciona base, os respectivos OH^- são na sua maior parte neutralizados pelos H^+ e ou Al^{3+} permutáveis que passam para a solução do solo por troca com o catião da base.

O mecanismo de tamponização é, fundamentalmente, um mecanismo de troca catiónica. Assim, há tamponização aos ácidos porque ao adicionar-se uma porção de ácido ao solo (HCl, por exemplo) dá-se o aumento de H^+ na solução do solo, mas, de imediato, iniciam-se reacções de troca com os catiões não ácidos permutáveis, o que faz com que parte importante do H^+ introduzido no solo pelo HCl seja adsorvido pelo complexo adsorvente, ficando aí bloqueado a fazer parte da acidez potencial. Deste modo, são poucos os H^+ originários do HCl que permanecem livres na solução do solo (como acidez actual, a somar a acidez actual que caracteriza o solo) e, assim, o abaixamento do pH do solo é pequeno. Sucederá sempre isto com a adição de novas quantidades de HCl ao solo, praticamente até se esgotarem os respectivos catiões de troca não ácidos:



Há *tamponização às bases* porque ao adicionar-se uma porção de base ao solo (NaOH, por exemplo) o aumento da concentração de OH^- na solução do solo acaba por ser muito pequeno, em virtude de elevada proporção de OH^- ser neutralizada por H^+ permutável (ou proveniente da hidrólise do Al^{3+} permutável) que sai do complexo coloidal do solo por troca com o catião da base (Na^+). Assim, são poucos os OH^- originários do hidróxido de sódio que permanecem livres na solução do solo e, como tal, a subida do pH é muito pequena, processo esse que se verificara enquanto não se esgotar o H^+ e/ou Al^{3+} de troca:



Conclui-se do exposto, que o poder tamponizante de um solo é tanto maior quanto maior for a sua capacidade de troca catiónica. Conclui-se, ainda, que tal condição é necessária, mas não suficiente, pois, além disso, é preciso haver muitos catiões de troca não ácidos para que um solo esteja bem tamponizado aos ácidos e, por outro lado, haver elevada concentração de H^+ e/ou Al^{3+} de troca para que um solo esteja bem tamponizado às bases.

Assim, tem-se que os solos ricos em colóides com elevada capacidade de troca catiónica (solos argilosos com minerais de argila do tipo 2:1 e, mais destacadamente, solos orgânicos com grau de humificação favorável) são solos potencialmente bem tamponizados. Pelo contrário, os solos de textura grosseira e os solos com fracção argilosa dominada pelos minerais de ferro e de alumínio, com baixo teor de matéria orgânica (aos quais corresponde baixa capacidade de troca catiónica), são solos com baixa capacidade tamponizante. Os solos com alto grau de saturação em catiões não ácidos (em geral com reacção - alcalina) são sobretudo bem tamponizados em relação aos ácidos, enquanto os solos com grau de saturação baixo (com reacção ácida) apresentam elevada tamponização às bases.

5.4. Correção da Reacção do Solo

É indispensável que as espécies vegetais encontrem nos solos boas condições culturais, nomeadamente quanto à reacção do solo. Como se viu, é na zona de pH 6-7 que a generalidade das culturas encontra as maiores disponibilidades de nutrientes, pelo que será de levar os solos a um valor de pH dessa ordem de grandeza, de acordo com as exigências próprias das respectivas espécies. Assim, se tivermos solos ácidos haverá que fazer subir o pH, isto é, proceder a uma *correção da acidez*; pelo contrário, se eles forem alcalinos será preciso *corrigir a alcalinidade*, ou seja, proceder à acidificação dos solos.

5.4.1. Correção da acidez

A correção da acidez faz-se pela aplicação de produtos (correctivos) alcalinizantes essencialmente de natureza cálcica, uma vez que o cálcio - catião de troca não ácido predominante nos solos - é o catião mais favorável para as boas características físicas e químicas destes. Embora se possa utilizar, para o efeito, diversos produtos (como, por exemplo, cal viva e cal apagada), hoje recorre-se habitualmente ao calcário ($CaCO_3$), à dolomite [$CaMg(CO_3)_2$] e, mesmo, à cinza de biomassa. Entende-se por *necessidade de cal* de um solo, a quantidade de correctivo necessária para elevar o pH do solo ao valor desejado.

Entre as determinações laboratoriais a que pode recorrer-se para calcular a quantidade de correctivo necessária, têm-se as seguintes: a) obtenção da curva de titulação de uma amostra

de solo usando hidróxido de cálcio como titulante, em geral até se atingir pH 7; b) determinação da quantidade de cálcio adsorvida por uma amostra de solo em contacto com um excesso de carbonato de cálcio, ao ar livre (o pH atingido nestas condições é demasiado elevado, da ordem de 8,2-8,4); c) determinação da acidez titulável por lixiviação de uma amostra de solo com uma solução salina ou sua avaliação pela diferença entre a capacidade de troca catiónica (CTC) e a soma dos catiões de troca não ácidos (SB) (o resultado de tais determinações depende, entre outros factores, da natureza da solução salina usada, no primeiro caso, ou do valor do pH a que a CTC for obtida, no segundo); d) determinação do pH e da capacidade de troca catiónica, desde que seja conhecida para o respectivo solo a curva pH-GSB (grau de saturação em catiões não ácidos).

A quantidade de correctivo determinada por qualquer dos processos considerados é, de uma forma geral, função do pH do solo, do pH a que ele é levado (ou se deseja levar) e do seu poder tamponizante. Sucede, porém, que a necessidade de cal a que se chega no laboratório é frequentemente inferior à verificada em pleno campo. O factor de correcção, que pode atingir valor da ordem de 2-3, depende principalmente do método laboratorial usado, do tipo de solo, das condições climáticas e da natureza do correctivo a aplicar. O conhecimento de semelhante factor exige a realização no campo de adequados ensaios experimentais.

É lógico que dois solos que apresentem exactamente o mesmo pH terão necessidades em cal muito diferentes, para fazer subir esse pH até um valor igual nos dois casos, desde que o poder tamponizante de um e outro seja bastante afastado. Assim, nas condições consideradas, os solos argilosos com minerais de argila do tipo 2:1 precisarão de quantidades de correctivos cálcicos significativamente maiores do que os solos de textura grosseira e baixo teor de matéria orgânica. Nestes solos, aliás, a correcção da acidez deve ser feita de forma muito cautelosa, em virtude da sua fraca tamponização.

5.4.2. Acidificação dos solos

A redução do pH do solo (acidificação do solo) é com frequência praticada em jardinagem, pois bastantes plantas ornamentais (como as azálias, os rododendros e as hortênsias, por exemplo) preferem solos com reacção muito fortemente ácida. No caso das culturas agrícolas, excepto culturas especiais (por exemplo, o mirtilo) semelhante técnica não se usa geralmente entre nós, já que a larga maioria dos solos de Portugal apresenta reacção ácida.

Em jardinagem é muito comum a aplicação de grandes quantidades de matéria orgânica, para se conseguir a desejada acidificação. Quando tal método não for suficiente, pode recorrer-

se a produtos químicos. O sulfato de ferro e o sulfato de alumínio contam-se entre os produtos químicos com frequência recomendados para a acidificação de solos de jardins, em particular nos casos em que as plantas ornamentais sejam muito exigentes em ferro ou em alumínio. Estes sais, por hidrólise, originam ácido sulfúrico e os respectivos sulfatos básicos, causando o ácido sulfúrico o abaixamento drástico do pH:



Outro produto químico que pode ser utilizado é o enxofre, o qual, usualmente, está sujeito no solo a uma vigorosa oxidação bioquímica, produzindo-se desse modo ácido sulfúrico, o agente directo da acidificação:



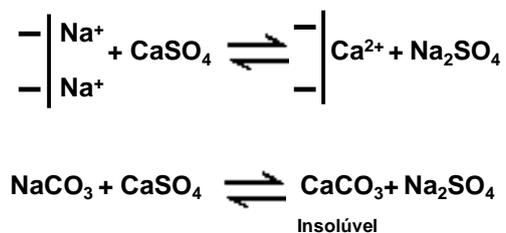
Em solos com condições favoráveis, nomeadamente do ponto de vista microbiano, o enxofre é muito mais eficiente na acidificação do que qualquer dos sulfatos indicados. Além disso, o seu custo é bastante menor.

Nas áreas de *Solos Calcários* (nos quais a reacção é moderadamente alcalina), a redução do pH é desejável para muitas das culturas tradicionais no País. A aplicação de correctivos acidificantes nesses casos, todavia, não é normalmente feita, pois a acidificação de um solo rico em calcário activo só é possível com a eliminação de todo o calcário presente, pelo que não é processo prático, nem económico. Assim, devem-se reservar os solos de tal tipo para culturas que a eles se encontrem bem adaptadas. Por outro lado, está aí naturalmente indicado o emprego, em doses tão elevadas quanto seja economicamente viável, de fertilizantes orgânicos com características acidificantes; e, além disso, no que respeita a adubação, são de preferir adubos minerais com reacção fisiológica ácida.

Considera-se por fim, o caso dos *Solos Halomórficos* que, como se viu, se distinguem em *Solos Salinos*, *Solos Sódicos* e *Solos Sódico-Salinos*. A sua recuperação exige a remoção do excesso de sais solúveis e/ou de sódio de troca, já que semelhante excesso é desfavorável à generalidade das culturas, sob os pontos de vista da própria fisiologia das plantas, da sua nutrição e/ou das características físicas que tal excesso determina no solo; com a recuperação, em geral dá-se simultaneamente abaixamento de pH, o qual pode originalmente ter valores bastante elevados neste tipo de solos.

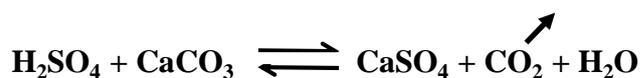
Para recuperar os *Solos Salinos* (caracterizando-se por excesso de sais solúveis, pH entre 7,0 e 8,5 e proporção normal de catiões de troca não ácidos) basta a lixiviação do excesso de sais, o que se consegue pela aplicação de abundante quantidade de água ao solo, ao mesmo tempo que se lhe assegura um adequado sistema de drenagem. Deste modo, os sais solúveis são removidos do perfil e o solo torna-se normal.

No caso dos *Solos Sódicos* (com proporção anormalmente elevada de sódio de troca, pH superior a 8,5 e concentração normal de sais solúveis) a recuperação consegue-se pela redução da quantidade do sódio de troca para o nível comum aos solos normais (5% do valor da soma de catiões de troca não ácidos). Há assim que substituir, em parte, o sódio adsorvido, interessando que o seu lugar seja ocupado pelo cálcio, pois este elemento - bastante favorável para as boas características do solo e para o desenvolvimento das plantas - corresponde ao catião de troca não ácido predominante nos solos normais. Para a recuperação dos solos em causa utiliza-se correntemente o gesso (CaSO_4), como correctivo, que além de ser um tanto solúvel possui também alguma acção acidificante directa. Uma vez no solo, o gesso liberta Ca^{2+} , o qual, por reacção de troca, substitui o Na^+ no complexo coloidal de solo; o ião Na^+ na solução do solo associa-se ao SO_4^{2-} e forma sulfato de sódio (Na_2SO_4) que é um sal muito solúvel. Além disso, entre o gesso aplicado e o Na_2CO_3 eventualmente presente verifica-se ao mesmo tempo a formação de sulfato de sódio, muito solúvel, que é removido nas águas de drenagem:



O gesso necessário para o fim em vista pode calcular-se a partir da quantidade de sódio de troca a eliminar. O solo terá que ser mantido húmido para possibilitar as reacções, devendo aplicar-se o gesso à sua superfície. Após tempo adequado, depois de ter produzido efeito o tratamento com o correctivo, há que proceder à lixiviação do solo através de regas de alagamento abundantes, a fim de eliminar do perfil o sulfato de sódio originado.

O enxofre tem sido também recomendado para a recuperação dos *Solos Sódicos*, sobretudo no caso em que eles contenham calcário activo. O enxofre, como se viu, oxida-se produzindo ácido sulfúrico, o qual, por seu turno, vai reagir com o calcário do solo e produzir gesso:



O gesso vai então actuar no solo como se descreveu, podendo também o próprio ácido sulfúrico intervir de algum modo directamente na recuperação.

No que respeita aos *Solos Sódico - Salinos* (com as características próprias dos sódicos e dos salinos), a recuperação é feita como no caso dos *Solos Sódicos*: há que lhes aplicar o correctivo adequado para se conseguir a substituição do excesso de Na^+ de troca pelo Ca^{2+} ; depois é preciso proceder a abundante lixiviação com água, não só para arrastar do perfil o Na_2SO_4 formado pela acção do gesso mas também todos os sais solúveis que, desde a origem, existem em tal tipo de solos.

Principal Bibliografia Consultada

Auxtero, E. & Madeira, M. 2011 - Forms of Al as extracted by different chloride salts and Al speciated in soil solutions of selected Cambisols derived from granite in Portugal. *Revista de Ciências Agrárias*, 34 (1): 65-79.

Auxtero, E., Madeira, M. & Parker, D. 2012 - Extractable Al and soil solution ionic concentrations in strongly leached soils from Northwest Iberia: effects of liming. International Scholarly Research Network (ISRN) Soil Science. DOI: 10.5402/2012/105127).

Binkley, D. & Fisher, R. 2013 - *Ecology and Management of Forest Soils*, 4th Edition, Wiley-Blackwell.

Botelho da Costa, J. 1975 - *Caracterização e Constituição do Solo*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Brady, N.C. & Weil, R. R. 1999 - *The Nature and Properties of Soils*. 12th edition. MacMillan Publishing Company, New York.

Brady, N.C. & Weil, R. R. 2008 - *The Nature and Properties of Soils*. 14th edition revised. Pearson International Edition, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.

Duchaufour, P. 1988 - *Abrégé de Pédologie*. 2^a. édition. Masson, Paris.

IUSS Working Group WRB. 2015 - *World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015* International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

Sparks, D. L. *et al.* (Eds.). 1996 - *Methods of Soil Analysis. Part 3 - Chemical methods*. American Society of Agronomy, Inc. and Soil Science Society of America, Inc. Publisher. Madison, Wisconsin.

Sparks, D. L. 1995 - *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.

Sposito, G. 2008 - *The Chemistry of Soils*. Second Edition. Oxford University Press, Oxford.

Stevenson, F. J. & Cole, M. A. 1999 - *Cycles of Soils: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients*. 2nd Edition. Wiley, Chichester.

Van Breemen, N. 1987 - Soil acidification and alkalization. *Transactions of the 13th Congress of the International Soil Science Society*, pp. 85-90.

Vet, R., Artz, R. S., Carou, S. et al. 2014 - A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulphur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment*, 93: 3-100.

White, R. E. 1987 - *Introduction to the Principles and Practice of Soil Science*. 2nd Edition. Blackwell Scientific Publications, Oxford.

ANEXO: Determinação do pH do solo

INTRODUÇÃO

A determinação do pH dá a medida da actividade dos iões H^+ na solução do solo. O pH é determinado normalmente numa suspensão solo/água ou solo/solução de KCl 1 M na proporção de 1:2,5. Estas determinações são efectuadas num potenciómetro com eléctrodo de vidro combinado.

MATERIAL

- Balança de sensibilidade 10^{-2} g.
- Potenciómetro com eléctrodo de vidro combinado.
- Copos de 100 mL, de forma alta.
- Conta segundos.
- Termómetro graduado em $0,1$ °C

REAGENTES

- Solução de cloreto de potássio [KCl] 1 M.
Dissolver 74,56 g de KCl em água destilada e diluir para um volume de 1000 mL.
- Solução tampão pH 4.
- Solução tampão pH 7.
- Solução tampão pH 9.

MODO OPERATÓRIO

Pesar 10 g de amostra de solo (fracção fina) seca ao ar para um copo de 100 mL.

Adicionar 25 mL de água destilada ou de uma solução de KCl 1 M.

Deixar em contacto 1 hora, agitando à mão frequentemente.

Calibrar o potenciómetro com as soluções tampão pH 4 e pH 7, depois de ter marcado no aparelho a temperatura das soluções tampão (as suspensões das amostras devem estar à mesma temperatura).

Imergir o eléctrodo na suspensão, depois de agitada, e fazer a leitura do pH passados 60 segundos ou depois de o valor estabilizar (antes de utilizar o eléctrodo, abrir a tampa do orifício superior, verificar o nível do líquido no eléctrodo de referência e, em caso de necessidade, completar o volume com solução de KCl 3M)

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Convém ter presente que existem certas limitações no que respeita aos valores obtidos para o pH do solo. O pH no caso do solo, mais do que numa solução aquosa pura, corresponde a uma verdadeira determinação instrumental. O solo é de facto um sistema polifásico muito complexo, em que potenciais desenvolvidos pelas fases e entre as diversas fases podem de algum modo perturbar o potencial de hidrogénio que se pretende medir e, assim, introduzir uma causa de erro na determinação do pH do solo que não deve deixar de se considerar.

Por outro lado, para se medir o pH no solo é preciso adicionar água a uma amostra de solo, a fim de se estabelecer continuidade entre as partículas do solo e, desse modo, se conseguir o seu adequado contacto com os eléctrodos do instrumento de medida (potenciómetro). A quantidade de água que é vulgar juntar às amostras de solo (como tal a razão solo:água adoptada) costuma variar de laboratório para laboratório, sendo correntes razões 1:1, 1:2,5, 1:5 e eventualmente outras; aliás, a mínima quantidade de água que será necessário adicionar para se atingir o fim em vista é a que determina a saturação da amostra de solo (isto é, a formação

de uma pasta de saturação), o que corresponde a uma razão solo:água variável com a natureza do solo mas que na sequência acabada de indicar antecede sempre a razão 1: 1.

Ora o que se verifica quanto ao pH do solo, é que há diferenças entre os valores obtidos consoante a razão solo:água da suspensão de solo preparada:

$\text{pH}(\text{pasta de saturação}) < \text{pH}(1:1) < \text{pH}(1:2,5) < \text{pH}(1:5)$

Com o aumento da quantidade de água haverá, pois, um efeito de diluição na solução do solo.

Sublinha-se ainda que a determinação do pH do solo numa suspensão com qualquer das razões solo:água não corresponde, no comum dos solos, às condições que as plantas em geral neles encontram. Com efeito, qualquer das quantidades de água consideradas para a determinação (mesmo a correspondente à pasta de saturação) é sempre bastante maior do que aquela que os solos, nas condições naturais, normalmente contêm.

Os valores do pH do solo também diferem em função da *maneira de localizar os eléctrodos* do potenciómetro na mistura solo/água preparada num copo para a respectiva determinação: localizados no sedimento que se deixa depositar, na suspensão de partículas terrosas mantida homogeneizada ou na solução que acaba por sobrenadar. Em geral

$\text{pH}(\text{sedimento}) < \text{pH}(\text{suspensão}) < \text{pH}(\text{solução})$.

As diferenças observadas dever-se-ão à influência das partículas do solo, as quais se apresentam mais concentradas quando se encontram na condição de sedimento do que em suspensão aquosa. Num dado solo são normais variações do pH ao longo do ano (valores obtidos com amostras de solo sempre colhidas no mesmo sitio), variações que podem cifrar-se em uma unidade. Isso poderá explicar-se pelas transformações que ciclicamente se dão no solo, nomeadamente em relação com a dinâmica da matéria orgânica, a actividade biológica e a tensão de CO_2 . Do mesmo modo, num dado solo e em dado momento, observam-se diferenças de pH de um local para outro não muito distante (que também podem atingir uma unidade), explicáveis pela heterogeneidade que normalmente caracteriza qualquer solo.

Obtêm-se igualmente valores diferentes de pH se em vez de água se adicionar à amostra de solo uma solução neutra salina (solução 1M de KCl, por exemplo, como está também muito divulgado). Em geral, verifica-se ser $\text{pH}(\text{KCl}) < \text{pH}(\text{H}_2\text{O})$.

Quanto aos valores de $\text{pH}(\text{KCl})$, aliás, constata-se haver uma menor variação ao longo do ano, como também relativamente à maneira de localizar os eléctrodos e mesmo à razão solo:solução.

Dadas as limitações que envolvem a determinação do pH do solo, impõe-se que a sua determinação se efectue em condições muito bem definidas e sempre com a mesma técnica (metodologia padronizada), pois só assim são comparáveis os resultados obtidos em diversos laboratórios e, num qualquer laboratório, em momentos diferentes. Não se justifica todavia, perante as limitações observadas, considerar os respectivos resultados com uma aproximação superior às décimas.