ATRIBUTOS ELETROQUÍMICOS DE SOLOS ÁCRICOS
DO NORTE PAULISTA

LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Dr. OTÁVIO ANTONIO DE CAMARGO

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz", da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título
de Mestre em Agronomia, Área de
Concentração: Solos e Nutrição
de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Julho - 1992

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCAP/USP

A368a Alleoni, Luis Reynaldo Ferracciú
Atributos eletroquímicos de solos ácidos do Norte
Paulista. Piracicaba, 1992.
123p.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia

1. Solo - Análise físico-química - São Paulo (Es-
tado) 2. Solo ácido - Eletroquímica - São Paulo (Es-
tado) I. Escola Superior de Agricultura Luiz de
Queiróz, Piracicaba

CDD 631.41

ATRIBUTOS ELETROQUÍMICOS DE SOLOS ÁCRICOS
DO NORTE PAULISTA

LUÍS REYNALDO FERRACCIU ALLEONI

Aprovada em 11.09.92

Comissão julgadora:

Dr. Otávio Antonio de Camargo

IAC

Prof. Dr. José Carlos Chitolina

ESALQ/USP

Dr. Ronaldo Severiano Berton

IAC

Dr. OTÁVIO ANTONIO DE CAMARGO

Orientador

Aos meus pais, Reynardo (in memoriam)
e Maria Eugenia; à minha avó Juracy
(in memoriam) e à minha tia Branca

OFEREÇO

À Ana Cláudia

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Otávio Antonio de Camargo, pela segura orientação e, acima de tudo, pela amizade;

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico, pela concessão da bolsa de estudo;

A Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", em especial ao Prof. Dr. Geraldo V. de França, coordenador do Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade oferecida;

Ao Instituto Agronômico de Campinas, nas pessoas dos doutores José M. A. S. Valadares e Vanderley A. Tremocoldi, pesquisadores científicos da Seção de Pedologia, pela cessão dos laboratórios para realização das análises; da técnica de laboratório Célia B. Gonçalves e do auxiliar de engenheiro agrônomo José da S. Pinto Filho, pelo auxílio nas análises de laboratório e na coleta dos solos;

Ao colega Pablo Vidal Torrado, professor do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, pela amizade e apoio dado em todos os momentos;

A técnica de laboratório Maria Elizabete H. B. Guimarães, do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, pela realização da análise mineralógica quantitativa.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	xi
SUMMARY	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Importância do estudo das cargas elétricas	4
2.2. Desenvolvimento de cargas nos constituintes do solo	6
2.2.1. Componentes com carga permanente	7
2.2.1. Componentes com carga variável	7
2.3. A dupla camada difusa	9
2.4. A teoria de Gouy-Chapman	11
2.5. A teoria de Stern	14
2.6. O ponto de carga zero (PCZ)	17
2.7. Os solos ácricos	19
2.7.1. Definição	19
2.7.2. Uso na taxonomia	20
2.7.3. Formação do solo ácrico	22
2.7.4. Ocorrência	22
2.7.5. Atributos físicos e químicos	24
2.7.6. Alterações devidas ao manejo	27
3. MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1. Escolha dos solos	30
3.2. Análises químicas, físicas e mineralógicas	31
3.2.1. Análises químicas	31
3.2.2. Análises físicas	32
3.2.3. Análise mineralógica quali-	

tativa	34
3.2.4. Análise mineralógica quanti- tativa	34
3.3. Determinação do PESN (Ponto de Efei- to Salino Nulo)	35
4. RESULTADOS	38
4.1. Análises químicas	38
4.2. Análises físicas	44
4.3. Análises mineralógicas	47
4.4. Curvas de titulação potenciométrica e valores de PESN	55
4.5. Os modelos de Gouy-Chapman e Stern ...	57
5. DISCUSSÃO	66
5.1. Obtenção das curvas de titulação po- tenciométrica	66
5.2. Os valores de PESN e algumas correla- ções importantes	68
5.3. A medida da carga permanente	71
5.4. Efeito das cargas elétricas na disper- são da argila	73
5.5. O uso do ApH como indicativo de carga líquida	75
5.6. Características dos óxidos de ferro e alumínio e sua influência em diversos parâmetros	77
5.6.1. Formas de óxidos de Fe e Al ..	77
5.6.2. Efeito dos óxidos no PESN	78
5.6.3. Teores de Fe ₂ O ₃ x relevo x classificação	79
5.7. Teores de água nos solos ácricos	80
5.8. Os valores de potencial elétrico su- perficial	81
6. CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICE	108

LISTA DE FIGURAS

PÁGINA

1. Esquema do desenvolvimento de cargas positivas ou negativas em óxido hidratado de Fe .. 8
2. Distribuição iônica na dupla camada difusa 11
3. Esquema ilustrativo do decréscimo do potencial elétrico em função da distância à superfície carregada do colóide, segundo o modelo de Stern 16
4. Materias ácrico , ándico, hístico e vértico, considerados os quatro extremos taxonômicos 21
5. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B da Terra Roxa Estruturada (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas; A = anatásio) 48
6. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo Roxo eutrófico (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas) 49

7. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo Roxo ácrico-Rib. Preto (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas) 50

8. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo Roxo ácrico-Guaíra (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas; A = anatásio) 51

9. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo variação Una ácrico argiloso (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas; A = Anatásio) . 52

10. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo variação Una ácrico argilo-arenoso (C = caulinita; Gb = gibbsita; A = Anatásio) 53

11. Curvas de análise térmica diferencial das frações de argila, livres de ferro e saturadas com Mg, dos horizontes B dos solos estudados (C = caulinita; Gb = gibbsita) ... 54

12. Curvas de titulação da Terra Roxa Estruturada e do Latossolo Roxo eutrófico, em três concentrações de KCl. (Δ = 0,1; $\square$ = 0,01; $\circ$ = 0,001N) 58

13. Curvas de titulação dos latossolos roxos

- ácricos, em três concentrações de KCl. ($\Delta = 0,1$; $\square = 0,01$; $\circ = 0,001N$) 59
14. Curvas de titulação dos latossolos variação Una, em três concentrações de KCl. ($\Delta = 0,1$; $\square = 0,01$; $\circ = 0,001N$) 60
15. Densidades de carga líquida negativa de todas as amostras estudadas, determinadas nas curvas de KCl 0,1N, em função do potencial elétrico ($\Delta = \text{hor. A e } \blacktriangle = \text{hor. B}$). As linhas sólidas representam curvas teóricas segundo modelos de Gouy-Chapman e Stern 63
16. Densidades de carga líquida negativa de todas as amostras estudadas, determinadas nas curvas de KCl 0,01N, em função do potencial elétrico ($\Delta = \text{hor. A e } \blacktriangle = \text{hor. B}$). As linhas sólidas representam curvas teóricas segundo modelos de Gouy-Chapman e Stern 64
17. Densidades de carga líquida negativa de todas as amostras estudadas, determinadas nas curvas de KCl 0,001N, em função do potencial elétrico ($\Delta = \text{hor. A e } \blacktriangle = \text{hor. B}$). As linhas sólidas representam curvas teóricas segundo modelos de Gouy-Chapman e Stern 65
18. Variação do PESN e do pH KCl em função dos valores de k_i , para todas as amostras na camada subsuperficial 70

LISTA DE TABELAS

PÁGINA

1.	Alguns atributos químicos dos solos estudados	39
2.	Teores de óxidos após ataque sulfúrico, índices k_i e k_r e fator Fe_2O_3 / TiO_2	40
3.	Teores de ferro e alumínio livres (DCB) e amorfos (OX). Os valores entre parênteses correspondem a percentagem em relação ao ferro ou alumínio totais	43
4.	Atributos físicos dos solos estudados	45
5.	Composição mineralógica quantitativa dos horizontes B dos solos	56
6.	Valores de ponto de efeito salino nulo (PESN), e o PESN em relação ao ponto de titulação zero (PTZ)	62

APÊNDICE

1A.	Dados derivados das curvas de titulação da TE (0-20cm) - PESN = 3,65	111
-----	--	-----

2A. Dados derivados das curvas de titulação da TE (75-95cm) - PESN = 3,60	112
3A. Dados derivados das curvas de titulação do LRe (0-20cm) - PESN = 3,65	113
4A. Dados derivados das curvas de titulação do LRe (80-100cm) - PESN = 6,15	114
5A. Dados derivados das curvas de titulação do LRác-Rib (0-20cm) - PESN = 3,60	115
6A. Dados derivados das curvas de titulação LRác-Rib (100-180cm) - PESN = 5,65	116
7A. Dados derivados das curvas de titulação do LRác-Gua (0-20cm) - PESN = 3,40	117
8A. Dados derivados das curvas de titulação do LRác-Gua (100-150cm) - PESN = 5,80	118
9A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác mtarg (0-20cm) - PESN = 3,35	119
10A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác mtarg (90-110cm) - PESN = 4,30	120
11A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác argare (0-20cm) - PESN = 3,40	121
12A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác argare (40-60cm) - PESN = 6,05	122
13A. Valores calculados de carga na camada de Stern (σ_1), na camada difusa (σ_2), a carga	

elétrica líquida na superfície (σ) e o potencial elétrico da dupla camada (Ψ_0), para os valores selecionados de potencial de Stern (Ψ_δ). Considerou-se um eletrólito simétrico 1:1 e $\delta = 1$ Å. A carga líquida é dada em 10^{-7} meq/cm² e o potencial em mV 123

ATRIBUTOS ELETROQUÍMICOS DE SOLOS ÁCRICOS DO NORTE PAULISTA

Autor: LUIS REYNALDO FERRACCIU ALLEONI

Orientador: DR. OTÁVIO ANTONIO DE CAMARGO

RESUMO

Extensas áreas ao norte do estado de São Paulo assentam-se sobre solos ácricos, que localizam-se no extremo da escala de intemperismo, possuindo bons atributos físicos, por serem normalmente profundos e friáveis mas apresentando, por definição, baixíssima capacidade de troca de cátions efetiva (menor que 1,5meq / 100g de argila). Estas áreas são utilizadas para cultivo de culturas irrigadas, como feijão e trigo, e outras culturas, como a soja e a cana-de-açúcar, todas elas altamente tecnificadas.

Este estudo foi conduzido com objetivo de quantificar os atributos eletroquímicos de alguns solos ácricos e compará-los com os de outros solos menos intemperizados. Foram usadas amostras superficiais e subsuperficiais de latossolos roxos ácricos e latossolos

variação Una ácricos das cidades de Ribeirão Preto, Guaira e Miguelópolis, a Terra Roxa Estruturada (localizada em Ribeirão Preto) e o Latossolo Roxo eutrófico (Campinas). Além das análises químicas e físicas de rotina, foi determinado o ponto de efeito salino nulo (PESN), através de curvas de titulação potenciométrica. Foi feita também a caracterização mineralógica com difração de raio-X e análise térmica diferencial, e foram calculados o potencial elétrico e a carga elétrica superficial. Aplicaram-se os modelos da dupla camada difusa de Gouy-Chapman e de Stern, a fim de se observar a relação entre os dados obtidos e estes modelos teóricos.

O caráter ácrico apareceu a diferentes profundidades, sendo que no Latossolo variação Una argilo-arenoso, de coloração mais amarelada, ele se manifestou a apenas 50cm da superfície. A mineralogia dos solos foi essencialmente caulinítica e sesquioxídica, indicando o estágio avançado de intemperismo destes solos. Como era de se esperar, a retenção de cátions foi baixa, sendo que em algumas amostras a soma de bases foi inferior a 0,3 meq/100g de terra. Apenas no Latossolo variação Una ácrico muito argiloso a saturação por alumínio foi alta (maior que 50%), sendo que nas demais ela foi praticamente nula.

A matéria orgânica da camada superficial

influenciou significativamente o PESN, que esteve em torno de 3,5 para todas as amostras estudadas. Na TE não houve variação do PESN em subsuperfície. Em todos os latossolos, o PESN aumentou em profundidade, indicando menor efeito da matéria orgânica e maior participação dos óxidos de ferro e alumínio na definição das cargas.

Os latossolos roxos ácricos e o latossolo variação Una argilo-arenoso apresentaram balanço positivo de carga em profundidade. Nestes solos o ΔpH foi positivo, ou seja, o pH medido em KCl 1N foi superior ao pH medido em H_2O . O Latossolo Roxo eutrófico teve um ΔpH igual a zero e as demais amostras um ΔpH negativo, indicando nestas camadas predomínio das cargas negativas sobre as positivas. O PESN correlacionou-se positivamente com teor de gibbsita e negativamente com o índice k_i dos solos.

Os valores de superfície específica foram baixos (média de $37 \text{ m}^2/\text{g}$) e, talvez por isso, os valores de carga líquida ajustaram-se melhor ao modelo de Gouy-Chapman do que ao modelo de Stern.

ELECTROCHEMICAL ATTRIBUTES OF ACRIC SOILS FROM THE NORTH OF SÃO PAULO STATE

Author: LUIS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

Adviser: DR. OTAVIO ANTONIO DE CAMARGO

SUMMARY

Large areas of soils composed by acric materials are found in the North of São Paulo State. These highly weathered soils have good physical conditions, due to their high depth and friability, but are chemically poor having, by definition, an effective cation exchange capacity lower than $1.5\text{cmol}^{(+)} / \text{kg}$ clay. In that areas, many irrigated crops are grown, as beans and wheat, and other non-irrigated crops as soybean and sugarcane, all cultivated with high technology.

This study was carried out in order to quantify the electrochemical attributes of some acric soils and compare them with those of less weathered soils. Surface and subsurface samples of four acric Oxisols from Ribeirão Preto, Miguelópolis and Guaiara

(named Dusky-Red Latosol and Una variant Latosol), State of São Paulo, were studied with two other soils: an Oxisol (Dusky-Red Latosol) from Campinas and an Alfisol ("Terra Roxa Estruturada") from Ribeirão Preto, both without acric attributes.

Besides the routine chemical and physical analysis, qualitative and quantitative mineralogical attributes were determined and the results of X-ray diffractions and differential thermal analysis showed that the clay fractions contained mainly iron oxides, gibbsite and kaolinite. Net electric charge was determined by potentiometric titration of the soil samples in the presence of varying concentration of KCl. The titration curves, at three different ionic strengths of KCl, crossed at a common point, the zero point of salt effect (ZPSE), or the pH at which the net electric charge was zero. Net surface charge density was found to vary with pH and electrolyte concentration.

A theoretical study of the values for the net charge was made by the application of the double layer theory of Gouy-Chapman and Stern. The experimental values were in better agreement with the Gouy-Chapman theory, maybe because of the low values of surface area (mean of $37\text{m}^2/\text{g}$).

The acric character was present at different depths, for instance 50cm in the clayey marginal to

medium textured Una variant Latosol, with brownish color. The cation retention was very low, and in some samples the sum of bases was lower than $0.3\text{cmol}^{(+)} / \text{kg}$ of soil. In only one sample (clayey Una variant Latosol) the aluminium percentage was high, more than 50%.

Organic matter had strong influence in the ZPSE values of the surface layers, because they were around 3.5 in all samples. In the Alfisol, there was no change in the subsurface ZPSE value, but in all Oxisol samples studied the ZPSE had increased very much, showing the biggest participation of the oxides in the charge balance of B horizon.

The acric Dusky-Red Latosols from Ribeirão Preto and Guaira and the medium textured Una variant Latosol from Guaira exhibited positive balance of charge in subsurface, because the ΔpH was positive or, in other words, the pH measured in KCl 1N was higher than the pH measured in water. The Dusky-Red latosol (not acric) from Campinas had a ΔpH equal to zero and the other samples a negative ΔpH , indicating a predominance of negative over positive charges. The ZPSE had positive correlation with the gibbsite amount and negative correlation with the ki index.

1. INTRODUÇÃO

A região tropical comporta um elevado número de tipos de solo que formam sua paisagem. Dentre eles, os altamente intemperizados respondem por extensas áreas, sendo bastante utilizados para fins agrícolas, pastoris ou de reflorestamento.

Até o final da década de 60, as pesquisas feitas em Química e Fertilidade do Solo restringiram-se quase que unicamente a solos de regiões temperadas, sendo obtidos muitos avanços nos conhecimentos de reações de troca iônica e suas relações com o crescimento de plantas, por exemplo.

A partir dos anos 70, os atributos eletroquímicos de solos tropicais passaram a ser estudados com maior profundidade por vários pesquisadores de todo o mundo. Porém, notou-se que, freqüentemente, eram infrutíferas as tentativas de se extrapolar o conhecimento adquirido em solos temperados para o manejo de solos altamente intemperizados dos trópicos.

Nos solos moderadamente drenados, a fração argila é comumente dominada por minerais do tipo 2:1, enquanto que nos solos tropicais encontram-se, em muitos casos, altos teores de minerais do tipo 1:1 (ex. caulinita), e óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Estes resíduos praticamente insolúveis, que são resultado do prolongado intemperismo ocorrido em minerais primários e secundários, sob condições quentes e úmidas de regiões próximas ao Equador, constituem basicamente a fração mineral dos solos tropicais, sendo incapazes, entretanto, de fornecer todos os nutrientes necessários para bom desenvolvimento de uma planta. Por este motivo, a imagem associada a solos tropicais é aquela de solos com baixa capacidade de troca de cátions e baixa saturação por bases na fração argila.

Apesar de a generalização não ser correta, em muitos casos a afirmativa torna-se verdadeira, principalmente quando se observam os solos ácricos, que representam o extremo da escala de intemperismo possuindo, por definição, uma capacidade efetiva de troca de cátions (CTC efetiva) menor que 1,5meq/100g de argila.

Neste trabalho serão estudados alguns solos ácricos paulistas, em particular latossolos roxos e latossolos variação Una ácricos das regiões de Ribeirão Preto, Guaiara e Miguelópolis, cidades ao norte do

estado, onde se estabeleceu uma agricultura altamente tecnificada, com predomínio de culturas irrigadas como feijão e trigo, a soja e outras semi-perenes, como a cana-de-açúcar. Estes solos terão alguns atributos eletroquímicos quantificados, que serão comparados com aqueles de solos menos intemperizados, como terra roxa estruturada e latossolo roxo eutrófico. Parte-se da hipótese que solos ácidos possuem balanço de carga muito dependente do pH do meio e da força iônica da solução, sendo testados vários valores destes atributos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. *Importância do estudo das cargas elétricas*

O estudo das cargas elétricas é de fundamental importância para o entendimento de diversos fenômenos físico-químicos que ocorrem nos solos (CEL-SWAIFY e SAYEGH, 1975), já que a maioria das reações eletroquímicas que influenciam sua fertilidade e a nutrição de plantas ocorre na superfície dos constituintes das frações orgânica e mineral dos solos (MAGALHÃES e PAGE, 1984).

Segundo SUMNER (1963), a estabilidade dos agregados e a subsequente resistência à erosão ou a quebra por agentes dispersantes são também afetadas pela maneira com que os constituintes do solo interagem, principalmente nos solos que apresentam caráter anfótero. Desse modo, conclui-se que é necessário um bom entendimento do comportamento das cargas elétricas dos colóides, a fim de se recomendar um manejo adequado aos

diversos tipos de solos encontrados em regiões do trópico úmido (MORAIS et alii, 1976).

Há muito tempo tem-se conhecimento da existência de cargas negativas e positivas nos solos, bastando consultar MATTSON (1932), embora a maior parte dos trabalhos desenvolvidos na época tivesse sido dedicada à troca de cátions. A principal razão para isto ter acontecido, segundo RAIJ (1971), foi a predominância natural de materiais que têm ou desenvolvem cargas negativas quando em contato com eletrólitos, principalmente para solos de regiões temperadas, onde a maioria dos trabalhos foi conduzida.

Nos últimos vinte anos, entretanto, a investigação de atributos eletroquímicos de solos tropicais tem aumentado bastante, principalmente após o trabalho de RAIJ e PEECH (1972), e tem abrangido grande número de pesquisas em diferentes tipos de solos, predominando os oxissolos e ultissolos, com maior número de trabalhos (GALLEZ et alii, 1976; MORAIS et alii, 1976; TESSENS e ZAUYAH, 1982; WADA e WADA, 1985; GILLMAN, 1985; GILLMAN e SUMPTER, 1986; GILLMAN e SUMNER, 1987; CHARLET e SPOSITO, 1987 e 1989; SAKURAI et alii, 1990; PEREZ, 1990), seguidos dos inceptissolos (GILLMAN, 1984; ESPINOZA et alii, 1975; BALASUBRAMANIAN e KANEHIRO, 1978; HENDERSHOT e LAVKULICH, 1978), alfissolos (RAIJ e PEECH, 1972 e HENDERSHOT, 1978), e

andossolos (FEY e ROUX, 1976; WADA e OKAMURA, 1980; OKAMURA e WADA, 1983). Alguns destes solos foram comparados com aqueles de outras ordens como molissolos (PARKER et alii, 1979; STOOP, 1980), e espodossolos (CLAVERDIERE e WEAVER, 1977), entissolos (HENDERSHOT et alii, 1979), aridissolos (ROJAS e ADAMS, 1980) e vertissolos (MEKARU e UEHARA, 1972).

2.2. Desenvolvimento de cargas nos constituintes do solo

Os constituintes dos solos podem ser basicamente classificados em dois grupos, segundo BELL e GILLMAN (1978): aqueles com cargas permanentes ou constantes (principalmente argilas silicatadas) e aqueles com cargas variáveis (óxidos, hidróxidos e matéria orgânica). Pode também ser feita uma analogia com colóides que exibem uma interface completamente polarizada, carga constante, ou uma interface reversível, carga variável, segundo RAIJ e PEECH (1972) e MEKARU e UEHARA (1972). As cargas permanentes estão sempre operantes, pois são produto de substituições isomórficas nas estruturas dos minerais. Já as cargas variáveis, que são dependentes do pH e da força iônica do meio, são efetivas ou não dependendo dos valores destes atributos (RAIJ, 1981).

2.2.1. Componentes com carga permanente

Argilas do tipo 2:1 (montmorilonita, illita e vermiculita) e do tipo 2:2 (clorita) possuem carga negativa permanente, que resulta da substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraedrais de sílica, ou da substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} nas camadas octaedrais de alumina. SMITH e EMERSON (1976) afirmam que, além destes minerais de argila, a caulinita (do tipo 1:1) também possui uma carga negativa permanente em adição à carga variável, mas que ela seria pequena e de pouca expressão.

As argilas podem desenvolver também uma carga variável nas bordas de seus cristais, onde pode haver protonação ou deprotonação nos átomos de oxigênio expostos na superfície. Aparentemente, este fenômeno responde pela maior parte da capacidade adsortiva das argilas do tipo 1:1 (BRADY, 1983).

2.2.2. Componentes com carga variável

Matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn, Si e Ti podem ser caracterizados como componentes de carga variável ou de potencial superficial constante (BELL e GILLMAN, 1978). Porém, os óxidos de Mn e Ti são pouco abundantes na crosta

terrestre, e óxido de silício aparece em baixas quantidades na fração argila do solo (CUEHARA, 1988). Por esse motivo, consideram-se mais importantes os óxidos de Fe e Al (RAIJ, 1981).

Os óxidos hidratados de ferro e alumínio podem desenvolver cargas negativas e positivas em suas superfícies, dependendo do pH do meio. A figura 1 ilustra o mecanismo de protonação (adsorção) e deprotonação (dessorção) que ocorre numa superfície de hematita.

Figura 1 . Esquema do desenvolvimento de cargas positivas ou negativas em óxido hidratado de Fe (CUEHARA e GILLMAN, 1981).

Com a elevação de pH, ocorre a dissociação de átomos de hidrogênio da superfície e a liberação de cargas negativas para trocas de cátions. Por outro lado,

com a acidificação do meio, ou diminuição do pH, a superfície do óxido adsorve íons H^+ e passa a apresentar carga positiva, atuando então como trocadora de ânions (CRAIJ, 1981).

Na matéria orgânica, por outro lado, a carga negativa tem sua origem na dissociação de hidroxilas de grupamentos carboxílicos, fenólicos, enólicos etc (BRADY, 1983). O mecanismo é similar àquele da figura 1, porém na matéria orgânica as cargas negativas desenvolvem-se a valores de pH bem mais baixos do que nos óxidos, e é provável que raramente haja condições para ocorrência de cargas positivas nestes materiais (CRAIJ, 1981).

2.3. *A dupla camada difusa*

A superfície dos colóides sólidos do solo possui carga elétrica predominantemente negativa. Alguns íons de carga positiva, que estão normalmente dissociados na solução do solo, tendem a permanecer na vizinhança desta superfície, atraídos que são pelo campo elétrico formado (BOLT, 1978). As forças de difusão tendem a trazer estes cátions de volta à solução em equilíbrio, onde sua concentração é menor. Com a ação concomitante destas duas forças opostas, uma distribuição espacial de cátions numa "camada difusa" é

estabelecida, na qual a concentração deles aumenta em direção à superfície, partindo de um valor igual àquele na solução para um valor maior, determinado, principalmente, pela magnitude da carga superficial (CUEHARA e GILLMAN, 1981).

O modelo da dupla camada difusa de troca catiónica é baseado em quatro suposições (SPOSITO, 1981b):

a) Os sítios de troca formam um "contínuo" de carga negativa de densidade σ numa superfície planar uniforme, cuja extensão é infinita;

b) Os cátions trocáveis estão dissociados completamente do trocador e interagem através de forças eletrostáticas entre si e entre eles e a superfície trocadora;

c) O potencial elétrico médio de um íon posicionado próximo à superfície trocadora é proporcional à energia requerida para trazer o íon de uma distância infinita até a posição em estudo;

d) A água na fase aquosa da solução é um "contínuo" líquido caracterizado por uma constante dielétrica uniforme.

A figura 2 ilustra a superfície carregada e a presença dos íons de carga contrária (contra-íons) e íons de mesma carga (co-íons).

Figura 2 . Distribuição iônica na dupla camada difusa.

(CUEHARA e GILLMAN, 1981).

2.4. A teoria de Gouy-Chapman

Esta teoria desenvolvida independentemente por Gouy e Chapman descreve a distribuição de íons próximos à superfície carregada dos colóides, relacionando a carga com o potencial elétrico na superfície (RAIJ, 1971). Assumindo um eletrólito simétrico, tem-se a seguinte equação :

$$\sigma = \left(\frac{2\eta\epsilon kT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze\Psi_0}{2kT} \right) \dots\dots(1)$$

onde :

σ = densidade de carga superficial

η = concentração do eletrólito

ϵ = constante dielétrica do meio

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

z = valência do contra-íon

e = carga do elétron

Ψ_0 = potencial elétrico na superfície

Num sistema de cargas variáveis, o potencial da superfície é controlado pela adsorção de íons determinadores de potencial, a qual por sua vez depende da atividade destes íons na solução (UEHARA & GILLMAN, 1981). No solo, os exemplos mais marcantes são os íons H^+ e OH^- , que podem ser visualizados como carregadores de cargas para a superfície (RAIJ, 1986). MADRID & ARAMBARRI (1978) postulam que além de determinadores de potencial, os íons H^+ e OH^- têm considerável influência na adsorção e dessorção de ânions e cátions, atuando decisivamente na dinâmica de nutrientes no solo.

O valor de Ψ_0 , em mV, é obtido usando-se a equação de Nernst, segundo RAIJ & PEECH (1972) :

$$\Psi_o = 59,1 (PCZ - pH) \dots\dots\dots(2)$$

onde :

PCZ = ponto de carga zero, correspondendo ao valor de pH onde o somatório de cargas positivas se iguala ao somatório de cargas negativas.

A aplicação da eq. (1) e da eq. (2) nos dois tipos de colóides descritos no item 2.2 permite algumas observações importantes. Nos componentes com carga superficial constante, por exemplo, um aumento na concentração do eletrólito, na valência do íon ou na constante dielétrica do meio terá que ser necessariamente seguido de um decréscimo no potencial elétrico da superfície, de modo a manter a densidade de carga superficial constante. Este fenômeno é acompanhado por uma redução na espessura ou, como afirmam UEHARA e GILLMAN (1981) na "compressão" da dupla camada elétrica.

Para colóides com interface reversível, o potencial na superfície num dado pH, que é obtido a partir da eq. (2), é independente da concentração do eletrólito. Por essa razão, ocorre aumento na densidade de carga quando, por exemplo, a concentração do eletrólito aumenta (BELL e GILLMAN, 1978).

A equação de Gouy-Chapman, embora muito utilizada, não é adequada para situações em que a

concentração salina é alta (RAIJ, 1971) ou mesmo quando são utilizados valores moderadamente altos de potencial como, por exemplo, 250mV (UEHARA & GILLMAN, 1981). O problema é devido ao fato de os íons serem considerados cargas pontuais e poderem aproximar-se indefinidamente da superfície carregada.

2.5. A teoria de Stern

Stern introduziu correções na teoria da dupla camada, principalmente levando em conta o tamanho finito dos íons (RAIJ, 1986), ou seja, eles não poderiam se aproximar da superfície além de uma certa distância, alguns poucos angstroms, segundo UEHARA & GILLMAN (1981).

Nesta teoria, assume-se que existem duas camadas: uma mais próxima à superfície (σ_1), chamada de camada de Stern, representada pelos íons adsorvidos, e outra composta pelos outros íons, formando a camada difusa (σ_2). Entre o plano no qual a superfície do colóide está localizada e o plano de Stern, que passa pelo centro dos contra-íons que estão mais próximos à superfície coloidal, não há carga. A parte da dupla camada entre estes planos é considerada como um condensador molecular, no qual o potencial Ψ_0 decresce linearmente com a distância da superfície da partícula

para um valor Ψ_δ no plano de Stern (SIQUEIRA, 1985). A densidade de cargas nas camadas de Stern é dada por :

$$\sigma_1 = N_1 \cdot z \cdot e / 1 + (N_A \rho / M n) \exp [-(z \cdot e \cdot \Psi_\delta + \phi) / kT] \dots (3)$$

onde:

N_1 = número disponível de sítios para adsorção de íons

N_A = número de Avogadro

M = peso molecular do solvente = 18g / mol para água

n = concentração de íons (n = moles/litro x n° de Avogadro)

ρ = densidade do solvente

Ψ_δ = potencial elétrico no plano de Stern

ϕ = potencial de adsorção específica do contra-íon pelo colóide

A densidade total de carga é dada por :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \dots \dots \dots (4)$$

Como pode-se notar, Stern introduziu o conceito de que alguns íons podem ser adsorvidos na superfície do colóide por outras forças além da eletrostática, considerando então como um potencial de adsorção específica. Na ausência desta adsorção, $\phi =$

zero (UEHARA e GILLMAN, 1981).

A figura 3 ilustra o modelo de Stern. A densidade de carga superficial é também obtida pela equação para o condensador molecular (RAIJ, 1971):

$$\sigma = (\epsilon' / 4\pi\delta) \times (\psi_0 - \psi_\delta) \dots\dots\dots(5)$$

onde :

ϵ' = "constante" dielétrica média na camada de Stern

δ = espessura da camada de Stern

Figura 3 - Esquema ilustrativo do decréscimo do potencial elétrico em função da distância à superfície carregada do colóide, segundo o modelo de Stern (RAIJ, 1971).

Além dos modelos de Gouy-Chapman e Stern, algumas outras modificações foram feitas na teoria da dupla camada mas, segundo UEHARA e GILLMAN (1981), o modelo de Stern atende aos interesses de quem pretende entender o mecanismo das cargas elétricas nos colóides do solo.

2.6. O Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ é o parâmetro mais importante para a descrição dos fenômenos decorrentes da dupla camada elétrica de interfaces reversíveis (RAIJ, 1973b; SAKURAI et alii, 1989). Além disso, tem sido usado para a determinação de vários atributos pedológicos, tais como desenvolvimento pedogenético (HENDERSHOT e LAVKULICH, 1978), toposequência (LEPSCH e BUOL, 1974) ou cronosequência (HENDERSHOT et alii, 1979; PARKER et alii, 1979).

A reconhecida importância do PCZ fez com que inúmeros trabalhos fossem realizados com esta propriedade, envolvendo desde métodos de determinação até práticas de manejo para procurar modificar seu valor a níveis mais adequados para absorção de nutrientes pelas plantas. Porém, existe muita ambigüidade em torno do conceito de ponto de carga zero, quando aplicado ao sistema solo, em relação à sua aplicação em sistemas

puros, como óxidos (GANGAIYA & MORRISON, 1987).

SCHULTHESS & SPARKS (1986) afirmam que chega a ser um desafio para pesquisadores de Química do Solo entenderem a quantidade tão grande de termos ligados ao ponto de carga zero.

A fim de se obter uma uniformização nos conceitos, segundo recomenda ARNOLD (1977), alguns pesquisadores (PARKER et alli, 1979; PYMAN et alli, 1979; SPOSITO, 1981a; GANGAIYA & MORRISON, 1987) fizeram boas revisões sobre termos aplicados até então e propuseram uma nomenclatura que será descrita, de maneira simplificada, a seguir :

Ponto de carga zero (PCZ) : valor de pH no qual a carga líquida (vinda de todas as fontes) nas superfícies das partículas é igual a zero, ou seja, a carga da camada difusa é zero.

Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN) = valor de pH no ponto de intersecção entre duas ou mais curvas de titulação, obtidas a partir de soluções com diferentes forças iônicas. O PESN é o valor de pH no qual não há mudança na concentração de H^+ adsorvidos na superfície (ou na densidade de carga do próton = OH) com a mudança na força iônica da solução. Para que o PESN se iguale ao PCZ, não pode haver cargas nas superfícies que não sejam contrabalanceadas por íons dissolvidos na solução, sejam eles especificamente adsorvidos ou não. Porém, esta

condição é difícil de ocorrer em solos (GANGAIYA e MORRISON, 1987). Daí preferir-se utilizar o termo PESN ao invés de PCZ quando o método de determinação for titulação potenciométrica.

2.7. Os solos ácricos

2.7.1. Definição

A palavra ácrico vem do grego akros, que significa "na ponta" ou "no fim" (UEHARA, 1988). O prefixo ácrico traz a imagem de um solo perto do fim de seu ciclo de desenvolvimento, tendo sofrido intenso processo de intemperismo.

Por definição, materiais ácricos devem ter uma capacidade efetiva de troca de cátions (CTCe) menor que 1,5meq / 100g de argila e pH medido em KCl 1N maior ou igual a 5,0 , dentro de uma profundidade de 150cm (SOIL SURVEY STAFF, 1990). Na classificação utilizada pela FAO (1989) aparece a propriedade gérica, exigindo uma CTC efetiva menor que 1,5meq / 100g de argila e pH KCl 1N maior ou igual a 5,0 ou ApH maior ou igual a 0,1 , numa profundidade de 125cm.

2.7.2. *Uso na taxonomia*

A classificação americana discrimina oxissolos ao nível de grande grupo : Acraquox, Acrustox, Acroperox ou subgrupos : Anionic Acrustox, Anionic Acroperox. Na ordem Ultisol aparece o Kandiodult, que seria o PV Tb ácrico, segundo a classificação brasileira. Para os andossolos existe o subgrupo Acr como, por exemplo, Acrudoxic Fulvudand.

Na classificação da FAO usa-se a propriedade "geric" para discriminar Ferralsols no segundo nível : Geric Ferralsol.

A classificação brasileira não utiliza ainda o carácter ácrico, embora OLIVEIRA e PRADO (1987) discriminem a Unidade Capão da Cruz como Latossolos Roxos ácricos na região de Ribeirão Preto, e contemplem Latossolos variação Una ácricos nesta região e na região de Guaíra (OLIVEIRA e PRADO, 1992).

Todas as informações mencionadas neste item foram obtidas em OLIVEIRA ¹.

¹OLIVEIRA, J.B. de. Apontamentos da disciplina "Classificação de Solos" - Curso de Pós-Graduação - ESALQ / USP. Piracicaba, 1991.

UEHARA (1988) faz abordagem interessante a respeito dos chamados quatro extremos taxonômicos, onde o material ácrico ocupa uma das posições. As outras três posições são ocupadas pelos materiais hísticos, ândicos e vérticos, como ilustra a figura 4.

Figura 4. Materiais ácrico, ândico, hístico e vértico, considerados os quatro extremos taxonômicos (UEHARA, 1988).

Os materiais ácrico, ândico, hístico e vértico correspondem, respectivamente, às ordens Oxisol, Andisol, Histosol e Vertisol da classificação americana (SOIL SURVEY STAFF, 1990). Destes quatro materiais, apenas o vértico não é considerado de carga variável.

2.7.3. Formação do solo ácrico

O processo mais importante de formação do solo ácrico é a dessilicatização intensa, com resultante acúmulo de sesquióxidos insolúveis (UEHARA, 1988). De acordo com JACKSON (1964), em condições de boa drenagem há perda de sílica e enriquecimento de argilas em óxidos hidratados de alumínio, titânio, ferro e manganês. Predominam nos solos os óxidos cristalinos de ferro (hematita), junto com gibbsita, caulinita e vermiculita cloritizada com mica.

A formação de um solo ácrico resulta numa fração argila cujo índice k_r (relação sílica / sesquióxidos) é bastante baixo.

2.7.4. Ocorrência

A ocorrência de solos ácricos é maior em regiões localizadas próximas ao Equador, onde as condições de temperatura mais elevada e maior índice pluviométrico favorecem o processo de intemperismo.

Mesmo nos trópicos, os solos ácricos são raros e encontrados em paisagens antigas da África, Ásia, Austrália e América do Sul. Eles podem também ocorrer em paisagens mais recentes, em solos oriundos de rochas básicas altamente intemperizadas (UEHARA, 1988).

OLIVEIRA e PRADO (1987) não conseguiram estabelecer uma relação consistente entre áreas de ocorrência de solos ácricos e os elementos da paisagem. Contudo, estes solos foram observados apenas nos relevos muito pouco ondulados, registrando-se as maiores expressões territoriais nas cotas mais baixas, nunca ultrapassando 5% de declive. Os mesmos autores contabilizaram 74264,5ha ou 26% do total da quadricula de Ribeirão Preto como solos ácricos (sozinhos ou associados). Esta região, composta basicamente por Latossolos Roxos e Latossolos Vermelhos Escuros, comporta uma extensa área agricultável, onde se destaca a cultura da cana-de-açúcar (BARBIERI et alii, 1985a e 1985b).

Na região de Guaiara, OLIVEIRA e PRADO (1992) registraram 95200ha de solos ácricos, correspondendo a latossolos roxos e latossolos variação Una. Esta área representou a maior ocorrência de latossolos ácricos até então mapeada no estado de São Paulo. Os autores acreditam que a mesma tendência deva continuar pelas áreas contíguas, constituindo assim uma grande superfície no norte do estado de São Paulo e sul de Minas Gerais.

2.7.5. Atributos físicos e químicos

Os solos ácricos são resultado de intenso processo de intemperismo. Devido a isso, são normalmente profundos, atingindo espessura de vários metros, variando de argilosos a muito argilosos, sendo bastante friáveis e com fraco desenvolvimento de macroestrutura no horizonte B.

A diferenciação entre horizontes é pouco nítida, sendo difícil separá-los sem que haja alguma arbitrariedade na demarcação dos limites.

OLIVEIRA e PRADO (1987) citam que quando se determina a textura de campo de latossolos roxos ácricos, dá-se a sensação de porcentagem elevada de areia grossa, sendo necessário manipular bastante a amostra para que os microagregados sejam desfeitos. Isto acontece, segundo PARAMANANTHAN e ESWARAN (1980), devido à presença de estrutura micropédica no horizonte B2 de oxissolos, que lhes confere microestrutura forte. Os autores complementam que atributos de estrutura e consistência são mais bem explicados em oxissolos altamente intemperizados, como os ácricos, já que os graus destas propriedades parecem estar relacionados com o grau de intemperização e o teor de ferro livre no solo.

LIMA (1988) afirma que a estrutura

micropédica está bem expressa no horizonte B de latossolos roxos, latossolos vermelhos escuros, latossolos ferríferos e latossolos variação Una da região sudeste do Brasil, sendo menos evidente em latossolos vermelhos escuros textura média da mesma região. A microestrutura forte, mas extremamente fina e granular, pode ser observada apenas através de lentes ou microscópios ópticos (ESWARAN & TAVERNIER, 1980).

Todos estes atributos físicos caracterizam a maioria dos solos ácricos, muito embora se tenha notícia de podzólicos vermelhos-amarelos ácricos e latossolos variação Una textura média (OLIVEIRA et alii, 1991) que constituem, entretanto, uma minoria.

Quimicamente, a principal característica dos solos ácricos é a baixa retenção de cátions que possuem. UEHARA (1988) cita que existem muitos solos com carga variável, mas apenas poucos deles são ácricos.

Nos materiais ácricos, a diferença entre PCZ e pH é bastante pequena. Deste modo, usando as equações 1 e 2, observa-se que a densidade de cargas (σ) tende a ser também pequena. A proximidade dos valores de PCZ e pH acontece porque os óxidos que se acumulam após a intensa dessilicatização apresentam altos valores de PCZ, entre 7,5 e 9,0 (BELL & GILLMAN, 1978).

Em muitos casos, o valor de PCZ supera o valor de pH do solo, conferindo a ele um balanço

positivo de carga (MEKARU e UEHARA, 1972). Nestas situações, o solo passa a atuar predominantemente como trocador de ânions, ou seja, a capacidade de troca de ânions (CTA) supera a capacidade de troca de cátions (CTC). O fenômeno de reversão de carga ocorre quase sempre em profundidades maiores que 50cm, pois nesta condição a matéria orgânica, cujo PCZ é bastante baixo ($\cong 2,0$), praticamente não atua (UEHARA, 1980). Além disso, a superfície específica (S.E.) dos materiais com propriedades ácricas é bem menor que aquela de materiais menos intemperizados (UEHARA, 1978). A eq. (6) reúne todos estes atributos (UEHARA, 1988):

$$CTC_e = \sigma \times S.E. \dots\dots\dots (6)$$

A baixa capacidade de troca de cátions é resultado, portanto, dos baixos valores de σ e de S.E..

Voltando à eq. (1), observa-se que a densidade de cargas é função da concentração do eletrólito. Desse modo, esta concentração deve ser pequena nos solos ácricos, a fim de atender a exigência de capacidade efetiva de troca de cátions menor ou igual a 1,5meq / 100g de argila. Isto é resultado do intenso processo de lixiviação que ocorreu ao longo do tempo, acarretando uma grande lavagem de cátions básicos ao longo do perfil, gerando uma matriz coloidal com pequena

quantidade de íons retidos (UEHARA, 1988).

Outra característica bastante interessante dos solos ácricos são os teores baixos de alumínio trocável, o que é resultado da natureza essencialmente oxidica destes solos (OLIVEIRA & PRADO, 1987). A virtual ausência de alumínio em profundidade é um fator positivo dos solos ácricos em relação aos solos álicos, quando eles são comparados em termos de fertilidade.

2.7.6. Alterações devidas ao manejo

Apesar do baixo potencial nutricional, os solos ácricos respondem bem ao manejo, apresentando elevados ganhos de produtividade quando conduzidos de maneira correta. OLIVEIRA & PRADO (1987) compararam amostras sob vegetação natural e sob cultura na região de Ribeirão Preto, concluindo que principalmente nos cultivos com cana-de-açúcar os valores de Ca^{2+} e Mg^{2+} na camada subsuperficial aumentaram em profundidade. Quando isto aconteceu, algumas áreas bem próximas tiveram seus solos classificados de maneira diferente : aquele sob mata foi mapeado como Acrorthox na classificação americana, enquanto o outro, cultivado há vários anos, foi classificado como Haplorthox. Este fenômeno, definido como eutrofização, é contemplado na classificação americana (SOIL SURVEY STAFF, 1990).

através do radical Eutric (exemplo : Eutric Acrudox).

As pesquisas em manejo de áreas com propriedades ácricas são bastante escassas, embora se reconheça que é de fundamental importância, entre outras práticas, o aumento do teor de cátions trocáveis em profundidade (via calagem, gessagem ou fertilizações). Além disso, é interessante a manutenção ou até o aumento do teor de matéria orgânica, que funciona como fornecedora de nutrientes e geradora de cargas negativas. Porém, há uma dificuldade muito grande, principalmente em termos econômicos, de se aumentar o teor de matéria orgânica em profundidade (GILLMAN, 1984). Se isto fosse possível, haveria diminuição no PESN, com consequente aumento na densidade superficial de carga.

Outras práticas agrícolas podem também provocar um decréscimo no PESN : HINGSTON et alli (1967) encontraram que ânions adsorvidos especificamente (silicato e fluoreto) diminuíram o PESN de óxidos de ferro. WANN e UEHARA (1978), num experimento de incubação em laboratório, obtiveram um decréscimo no PESN de um oxissolo após adição de fosfato. GILLMAN (1985), trabalhando com um Tropeptic Haplorthox, quantificou a queda de uma unidade no valor de PESN para cada 100ppm de P disponível. Segundo GANGAIYA e MORRISON (1987), estes ânions tornam a superfície dos

colóides mais negativa quando ocorre a adsorção sendo que, como consequência disso, mais íons H^+ são exigidos pelo sistema, diminuindo assim o valor do PESN.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Escolha dos solos

Amostras de terra foram estudadas a duas profundidades, sendo uma superficial, no horizonte A (0 - 20cm) e outra mais profunda, na maior expressão do horizonte B. A escolha dos solos baseou-se em levantamentos pedológicos realizados por OLIVEIRA e MENK (1984), OLIVEIRA e PRADO (1987 e 1992). Os solos e os respectivos municípios, foram os seguintes:

Terra Roxa Estruturada (TE) - Ribeirão Preto

Latossolo Roxo eutrófico (LRe) - Campinas

Latossolo Roxo ácrico (LRác-Rib) - Ribeirão Preto

Latossolo Roxo ácrico (LRác-Gua) - Guaíra

Latossolo variação Una ácrico textura muito argilosa (LUác mtarg) - Miguelópolis

Latossolo variação Una ácrico textura argilo-arenosa (LUác argare) - Guaíra

3.2. Análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos

A metodologia foi semelhante à utilizada no Instituto Agronômico de Campinas (CAMARGO et alii, 1986).

3.2.1. Análises químicas: foram determinados os seguintes atributos:

a) Carbono orgânico (%C): obtido pela oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

b) Cátions trocáveis (Ca, Mg, K e Na): extração dos elementos trocáveis com solução normal de acetato de amônio pH 7,0 e determinação de seus teores no extrato.

c) pH em H₂O e em KCl: relação terra-solução 1:2,5 e obtenção dos valores através da medida da variação do potencial em um eletrodo de vidro com a variação da atividade hidrogeniônica da solução em que ele está mergulhado, usando um eletrodo de referência.

d) Ferro e alumínio livres (Fe_{DCB} e Al_{DCB}): em meio tamponado (bicarbonato pH 7,3), ferro e alumínio foram reduzidos pelo ditionito de sódio e complexados

pelo citrato de sódio, permanecendo em solução.

e) Ferro e Alumínio amorfos (Fe_{ox} e Al_{ox}): obtidos por solubilização do ferro/alumínio amorfos em ácido oxálico e seu sal de amônio.

f) Teores totais de óxidos (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2): obtidos após ataque com ácido sulfúrico.

Após as determinações citadas, obtiveram-se os seguintes valores:

$$\text{Soma de bases (SB)} = Ca + Mg + K + Na$$

$$\text{Capacidade de troca de cátions efetiva (CTCe)} = SB + Al$$

$$\text{Capacidade de troca de cátions total (CTCt)} = CTCe + H \text{ (extraído com acetato de cálcio Normal pH 7)}$$

$$\text{Porcentagem de saturação por bases (V\%)} = SB \times 100 / CTCt$$

$$\Delta pH = pH \text{ KCl} - pH \text{ H}_2O$$

$$\text{índice ki} = (SiO_2/60) / (Al_2O_3/102)$$

$$\text{índice kr} = (SiO_2/60) / [(Al_2O_3/102) + (Fe_2O_3/160)]$$

$$\text{Retenção de cátions (RC)} = CTCe \times 100 / \text{porcentagem de argila}$$

3.2.2. Análises físicas

a) Análise granulométrica: pelo método da pipeta.

b) Argila dispersa em H_2O (ADA): agitação de 10g de terra fina (seca ao ar) com água destilada, durante dezesseis horas em agitador rotativo a 30 rpm, com determinação do tempo de sedimentação e obtenção de aliquotas, de maneira semelhante àquela utilizada para análise granulométrica.

c) Superfície específica (SE) : empregou-se o método utilizado por CIHACEK & BREMNER (1979), baseado na técnica da retenção de éter monoetílico do etilenoglicol (EMEG), proposto por HEILMAN et alii (1965). Em lugar do pré-tratamento das amostras com pentóxido de fósforo (P_2O_5), para retirada de água, foi feita secagem das amostras em estufa por 24h a $110^\circ C$, conforme RATNER-ZOMAR et alii (1983).

Para retenção do EMEG, amostras com o equivalente a 0,5g de terra fina seca em estufa foram dispostas em dissecador de 25cm de diâmetro contendo $CaCl_2$ e mantidas por trinta minutos. A seguir foi adicionado lentamente 1ml de EMEG em cada amostra, que era novamente colocada em dissecador ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada pressão de 0,25mm Hg por 45 minutos. Foram efetuadas pesagens de 4 em 4h, intercaladas pela aplicação de vácuo, até que o peso ficasse constante (diferença inferior a 0,002g). As determinações foram feitas em triplicata. A superfície específica da amostra de terra, em metros quadrados por

grama, foi calculada da seguinte maneira :

$$SE = (\text{g EMEG} / \text{g terra}) / 0,000286$$

d) Teores de água no solo : obtidos a tensões de 0,3 ($U_{0,3}$) e 15 atm (U_{15}). Foi também calculada a Água Disponível (AD) definida como a diferença entre $U_{0,3}$ e U_{15} .

3.2.3. *Análise mineralógica qualitativa:* realizada em amostras de argila previamente tratadas para eliminação de matéria orgânica e óxidos de ferro, com auxílio da difração de raio X nas amostras saturadas com Mg^{2+} , glicoladas, e nas saturadas com K^+ e submetidas às temperaturas de 25, 350 e 550°C.

3.2.4. *Análise mineralógica quantitativa:* caulinita e gibbsita foram quantificadas através da Análise Térmica Diferencial (ATD) na fração argila deferrificada (duas extrações com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio). As amostras de argila deferrificada, isentas de matéria orgânica e saturadas com Mg, foram misturadas com Al_2O_3 calcinado na proporção de 1:3 para TE e LUác argare, e 1:7 para os demais solos.

3.3. *Determinação do PESN (Ponto de Efeito Salino Nulo)*: foi utilizado o método da titulação da amostra com H^+ e OH^- , a três diferentes concentrações de eletrólito. Quando o pH se igualou ao PESN, o valor da carga líquida tornou-se independente da concentração salina, e aí as curvas de titulação se interceptaram.

Antes da determinação das curvas de titulação potenciométrica, as amostras foram lavadas com HCl 0,1N, na proporção de 2,5ml do ácido por grama de terra, com a finalidade de remover as bases trocáveis. Após isso, as amostras foram lavadas com água destilada até completa remoção do cloreto, sendo feitos testes com $AgNO_3$ 0,1N, até que não se formasse mais o precipitado branco ($AgCl$). As amostras foram então secas ao ar e guardadas para posterior utilização.

Quatro gramas de cada amostra foram colocados em 24 recipientes cilíndricos de plástico, com capacidade de 30ml. Foram utilizadas quantidades apropriadas de KCl 1N, HCl 0,1N, NaOH 0,1N e água para se obterem as soluções de KCl 0,1; 0,01 e 0,001N, cada uma delas com variados teores de ácido ou base. Adicionaram-se, então, 20ml de cada uma destas soluções nos 4g de terra anteriormente pesados. As amostras foram mantidas tampadas e agitadas ocasionalmente. Após 24 horas de equilíbrio, foi feita a última agitação e, trinta minutos depois, o pH foi medido em peagâmetro

digital. As determinações foram feitas em triplicata.

A quantidade de H^+ e OH^- adsorvida pela amostra de terra, num dado valor de pH, foi considerada igual à quantidade de miliequivalentes de HCl ou NaOH adicionada à suspensão menos a quantidade exigida de ácido ou base para trazer o mesmo volume e à mesma concentração de HCl, sem a amostra de terra, ao mesmo valor de pH. O PESN foi considerado o ponto de intersecção das curvas de titulação obtidas na presença das três concentrações de KCl.

Algumas considerações merecem ser tecidas sobre alguns aspectos da metodologia estudada:

a) É interessante o uso de KCl como eletrólito, pois assim segue-se a orientação de SPOSITO (1981a), na qual um dos modos de se obter o valor de PESN próximo ao PCZ é utilizar um eletrólito 1:1 cujos íons tenham raios hidratados parecidos e sejam capazes de serem adsorvidos de forma não específica, ou seja constituam um eletrólito do tipo indiferente.

b) As leituras de pH foram feitas após 24h de equilíbrio entre as soluções utilizadas e as amostras de terra, pois neste intervalo de tempo as amostras com baixo teor de matéria orgânica já teriam atingido o equilíbrio, enquanto aquelas com altos teores ainda não teriam sofrido processo de oxirredução em intensidade suficiente para afetar os valores de pH, que podem

aumentar, no período entre 24h e 72h de equilíbrio, em até 0,5 unidade nas concentrações bem diluídas do eletrólito utilizado (SIQUEIRA et alii, 1990b).

c) Neste trabalho foi utilizada relação terra:solução de 1:5. RAIJ (1971) testou várias relações (1:1, 1:2, 1:5 e 1:10), concluindo que as diferenças entre leituras eram pequenas, tendo então utilizado a relação 1:5 por conveniência de cálculos. Outros trabalhos apresentam algumas relações bem distantes da média, tal como o de HENDERSHOT (1978) que utilizou 20ml de NaCl por grama de terra, mas constituem minoria, daí o valor que se escolheu representar um valor médio.

4. RESULTADOS

Como os solos ácricos ainda são estudados com pouca frequência, apresentam-se a seguir análises químicas, físicas e mineralógicas, com a finalidade de caracterizá-los com certo detalhe, para permitir comparação mais clara entre eles e outros solos não ácricos estudados neste trabalho.

4.1. *Análises químicas*

Alguns resultados da análise química são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Observa-se na tabela 1 que a fertilidade natural dos solos é bastante baixa, com exceção da Terra Roxa Estruturada e do Latossolo Roxo eutrófico na camada superficial. A porcentagem de saturação por alumínio nos horizontes subsuperficiais é nula em todas as amostras, com exceção do LUác mtarg, onde atinge 67%. Neste solo, diferentemente dos outros, a correção do teor de Al em profundidade seria prática obrigatória, devido aos

Tabela 1. Alguns atributos químicos dos solos estudados

Amostra	Prof. (cm)	C (%)	pH		Δ pH	Ca	Mg	K meq/100g	Na	H	Al	V %	RC meq/100g arg
			H2O	KCl 1N									
TE	0-20	2,6	5,7	4,8	-0,9	7,4	2,8	0,36	0,02	5,9	0,2	63	13,1
	75-95	0,7	6,0	5,3	-0,7	3,8	1,5	0,06	0,02	2,7	0,0	67	7,7
LRe	0-20	1,7	6,0	5,3	-1,0	2,5	1,2	0,14	0,10	3,3	0,1	53	6,7
	80-100	0,5	6,3	6,3	0,0	1,0	0,5	0,02	0,09	0,9	0,0	65	1,7
LRác-Rib	0-20	2,0	6,4	5,5	-0,9	4,0	1,7	0,58	0,01	3,0	0,0	68	10,5
	100-180	0,5	5,3	5,6	+0,3	0,4	0,4	0,02	0,00	1,4	0,0	37	1,3
LRác-Gua	0-20	2,5	5,1	4,3	-0,8	1,3	1,3	0,16	0,00	6,9	0,4	27	4,5
	100-150	0,6	5,1	5,5	+0,4	0,0	0,1	0,02	0,00	1,7	0,0	7	0,2
LUác mtarg	0-20	2,4	4,9	4,2	-0,7	0,8	0,8	0,25	0,01	5,7	0,6	24	3,9
	90-110	0,8	5,1	5,0	-0,1	0,0	0,0	0,04	0,01	2,2	0,1	2	0,2
LUác argare	0-20	1,6	4,6	4,1	-0,5	0,3	0,3	0,14	0,00	3,6	0,6	15	3,8
	40-60	0,6	5,1	5,7	+0,6	0,0	0,1	0,19	0,01	1,1	0,0	21	0,7

Tabela 2. Teores de óxidos após ataque sulfúrico, índices ki e kr e fator Fe2O3/TiO2

Amostra	Prof. (cm)	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	ki	kr	$\frac{\text{Fe2O3}}{\text{TiO2}}$
		%						
TE	0-20	18,6	16,7	27,0	7,7	1,89	0,93	3,5
	75-95	20,0	19,5	28,4	7,1	1,74	0,90	4,0
LRe	0-20	9,9	18,6	24,6	9,1	0,90	0,49	2,7
	80-100	11,3	19,8	25,4	8,4	0,97	0,53	3,0
LRác-Rib	0-20	10,7	19,5	32,0	10,8	0,93	0,46	3,0
	100-180	10,0	19,5	34,1	10,6	0,87	0,41	3,2
LRác-Gua	0-20	7,9	22,3	25,6	8,5	0,60	0,53	3,0
	100-150	8,6	22,3	27,0	9,2	0,66	0,37	2,9
LUác mtarg	0-20	10,0	19,5	19,5	8,1	0,87	0,53	2,4
	90-110	11,4	19,5	19,9	9,1	0,99	0,60	2,2
LUác argare	0-20	5,4	9,1	6,6	2,7	0,98	0,69	2,4
	40-60	7,1	12,5	9,6	4,0	0,97	0,65	2,4

maléficos efeitos que este elemento produz no sistema radicular das plantas (CAMARGO e FURLANI, 1989).

Em todos os latossolos estudados, os ApHs dos horizontes B estiveram próximos de zero ou, em algumas amostras, como LRác-Rib, LRác-Gua e LUác argare, atingiram valores positivos. Nestes casos, os pHs em KCl 1N foram superiores aos valores de pH em H₂O, indicando uma carga líquida positiva do solo. Esta reversão no balanço de cargas, ou seja, o predomínio das

cargas positivas sobre as negativas, em profundidade, é típica de solos altamente intemperizados como os ácricos, tanto que os valores nulos ou positivos de ΔpH apareceram em amostras cujo índice k_i foi bastante baixo (menor que 1,0), como mostra a tabela 2.

Os baixos valores de retenção de cátions que aparecem na tabela 1 acentuam o efeito marcante que o caráter ácrico tem na fertilidade dos solos em profundidade. Nota-se que a R.C. do horizonte B dos latossolos ácricos diminuiu de 5 (LUác argare) a 22 vezes (LRác-Gua) em relação ao horizonte superficial. Nestes dois solos e no LUác mtarg a soma de bases atingiu valores menores que 0,3meq / 100g de argila.

No horizonte B do LRe a retenção de cátions foi bem baixa (1,7), chegando perto do limite para classificá-lo como ácrico (1,5meq / 100g argila). Este solo, embora eutrófico, possivelmente apresente reversão de carga a profundidades maiores que 1,0m, visto que na camada B, de 80 a 100cm, o ΔpH foi igual a zero, ou seja, o pH em KCl igualou-se ao pH medido em H₂O. O mesmo pode-se dizer do LUác mtarg, pois a 1,0m de profundidade o ΔpH foi bastante pequeno (-0,1).

Os valores mais altos de k_i foram da TE, indicando estágio menos avançado de intemperismo (tabela 2). Dentre os latossolos, o menor valor foi o do LUác-Gua, estando as outras amostras com valores

próximos de 1,0 , o que mostra o predomínio de caulinita e sesquióxidos de Fe e Al na fração argila destes solos. A classificação dos solos, de acordo com RESENDE e SANTANA (1988), baseada nos valores de k_i e k_r , é a seguinte:

TE: caulinitico não sesquioxídico ($k_i > 0,75$ e $k_r > 0,75$).

LUác-Gua: gibbsítico sesquioxídico ($k_i \leq 0,75$ e $k_r \leq 0,75$).

demais : cauliniticos sesquioxídicos ($k_i > 0,75$ e $k_r \leq 0,75$).

Valores da relação Fe_2O_3/TiO_2 indicam o efeito da drenagem na coloração dos latossolos variação Una. Segundo OLIVEIRA et alii (1991), relações baixas sugerem condições de drenagem deficiente, pois os teores de Fe_2O_3 variam mais que os de TiO_2 , cuja resistência ao processo de redução é maior. Nos solos estudados, os menores valores (em torno de 2,4) foram dos dois latossolos variação Una, cujas matizes foram iguais ou mais amareladas que 4YR. Para os demais solos, a relação esteve próxima de 3,0.

Na tabela 3 encontram-se os valores de ferro e alumínio livres e amorfos. Em relação ao ferro, mais da metade (55%) do total está na forma livre, enquanto as formas amorfas respondem, em média, por apenas 4% do total. É interessante notar que esta proporção

Tabela 3. Teores de ferro e alumínio livres (DCB) e amorfos (OX). Os valores entre parênteses correspondem à porcentagem em relação ao ferro ou alumínio totais

Amostra	Prof. (cm)	Fe(DCB)		Fe(OX)		Al(DCB)		Al(OX)	
				%					
TE	0-20	15,0	(55)	1,2	(4)	2,3	(14)	0,8	(5)
	75-95	15,0	(53)	1,4	(5)	2,1	(11)	0,7	(4)
LRe	0-20	12,8	(52)	1,1	(4)	3,1	(17)	0,7	(4)
	80-100	15,0	(59)	1,3	(5)	2,6	(13)	0,8	(4)
LRác-Rib	0-20	16,4	(51)	1,3	(4)	2,6	(13)	1,0	(5)
	80-100	18,5	(54)	0,9	(3)	2,1	(11)	0,7	(4)
LRác-Bua	0-20	14,3	(56)	1,5	(6)	3,1	(14)	0,8	(4)
	100-150	14,3	(53)	1,4	(5)	3,4	(15)	1,0	(4)
LUác marg	0-20	11,4	(58)	0,8	(4)	3,1	(16)	0,9	(5)
	90-100	12,1	(61)	0,7	(3)	2,9	(15)	0,9	(5)
LUác argare	0-20	3,9	(59)	0,2	(3)	2,2	(24)	0,6	(7)
	40-60	4,3	(45)	0,2	(2)	3,1	(25)	0,8	(6)

manteve-se para todos os tipos de solos, independente do teor de ferro extraído após ataque sulfúrico. No caso do alumínio, entretanto, a tendência não se manteve, pois enquanto a média das formas livres foi 16% do total, o LUác argare apresentou valores bem maiores, ou seja, 24% na camada superficial e 25% no horizonte B. Para o Alox,

os valores neste solo foram também um pouco superiores (7% e 6%) em relação à média (5% do total).

4.2. Análises físicas

Os resultados das análises físicas encontram-se na tabela 4.

Utilizando o triângulo adotado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (KIEHL, 1979), definiram-se as classes texturais das amostras estudadas. Observa-se que a maioria enquadrou-se na classe argila pesada. A exceção foi o LUác argare, cuja classe foi argila arenosa.

As quantidades de argila dispersa em água diminuíram bastante em profundidade, principalmente no caso dos latossolos, cujos teores de ADA variaram de 0 a 2% no horizonte B. É interessante notar que nestes solos os valores de ΔpH ficaram próximos de zero nas camadas subsuperficiais (tabela 1), resultando num pequeno valor de carga líquida positiva ou negativa, favorecendo assim a floculação dos colóides.

Os teores de água a 0,3 e 15atm estiveram próximos de 25 e 21%, respectivamente, com exceção do LUác argare, cujos valores foram 50% menores do que os demais solos argilosos. Valores semelhantes foram obtidos por UEHARA e GILLMAN (1981) para oxissolós

Tabela 4. Atributos físicos dos solos estudados

Amostra	Prof. (cm)	Areia	Silte	Argila	ADA	U0,3	U15	A.D.	S.E. (m^2/g)
<hr/>									
<hr/>									
<hr/>									
→ TE	0-20	6	12	<u>82</u>	42	27,5	20,7	6,8	61
	75-95	8	22	<u>70</u>	9	29,8	24,0	5,8	52
LRe	0-20	20	13	60	35	23,2	17,6	5,6	25
	80-100	20	17	63	0	24,2	20,6	3,6	28
→ LRác-Rib	0-20	17	23	<u>60</u>	34	27,3	20,8	6,5	38
	100-180	13	23	<u>64</u>	2	23,7	20,2	3,5	24
LRác-Gua	0-20	18	12	70	43	25,6	22,4	3,2	52
	100-150	11	16	73	2	25,4	21,5	3,9	36
LUác ntarg	0-20	28	9	63	41	23,7	20,6	3,1	50
	90-110	16	11	73	0	23,3	20,7	2,6	43
⇒ LUác argare	0-20	61	4	<u>35</u>	18	12,6	9,6	3,0	21
	40-60	51	4	<u>45</u>	0	14,0	11,7	2,3	31

altamente intemperizados. Em termos de água disponível, a maioria das amostras apresentou baixa quantidade (<6%), segundo a classificação de OLIVEIRA et alii (1988), sendo que somente as amostras superficiais da TE e do LRác-Rib tiveram valores médios de água disponível (>6%).

Os valores de superfície específica foram

baixos, como era de se esperar, visto que há predominância de minerais cauliníticos e oxídicos na fração argila dos solos.

Na maioria das amostras, os valores de superfície específica da camada superficial foram mais altos que os valores da camada subsuperficial, sendo que a relação SE-superfície / SE-subsuperfície foi maior nos latossolos roxos ácricos de Ribeirão Preto e Guaira (1,58 e 1,44 , respectivamente). Nos solos onde a SE foi maior em profundidade (LRe e LUác argare), observaram-se também os menores valores da relação %C do horizonte A / %C do horizonte B (3,40 e 2,67 , respectivamente). A alta correlação positiva entre matéria orgânica e superfície específica foi constatada por GROHMANN (1970).

Os resultados de SE obtidos neste trabalho foram um pouco menores que aqueles obtidos por outros pesquisadores (GROHMANN, 1970; PAULA et alli, 1988; PAULA e OLIVEIRA, 1988) em solos semelhantes. Entretanto, deve-se considerar que o método utilizado para determinação da S.E. e os solos analisados não foram exatamente os mesmos, justificando a diferença encontrada.

4.3. Análises mineralógicas

Nas figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10 estão os difratogramas de raio X, e na figura 11 aparecem as curvas de análise térmica diferencial dos horizontes subsuperficiais dos solos. Os resultados foram semelhantes aos obtidos por ANTONELLO (1978) e ANTONELLO et alii (1988), que trabalharam com solos da mesma região. A caulinita, com picos a 7,2A e 3,6A, e curvas com reação endotérmica a $\pm 530^{\circ}\text{C}$, e a gibbsita, com difrações a 4,8A e 4,4A, e reação endotérmica a $\pm 290^{\circ}\text{C}$ foram os minerais dominantes, aparecendo em todas as amostras.

Picos de vermiculita com hidroxila entre camadas (VHE) somente não apareceram no LUác argare, estando presente em todas as outras amostras. Como afirma FONTES (1990), este mineral é identificado em picos na faixa de 14,7A quando a amostra é saturada com magnésio e posteriormente glicolada. Quando ela é saturada com potássio e depois aquecida, há redução gradual do espaçamento basal para 10A, aproximadamente.

As pequenas quantidades de minerais inter-estratificados parecem não afetar de maneira significativa as características de carga dos solos, conforme será visto mais adiante, visto que os valores de densidade de carga e CTC permaneceram baixos mesmo na

Figura 5. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B da Terra Roxa Estruturada (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas; A = anatásio).

Figura 6. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo Roxo eutrófico (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas).

Figura 7. Difrátogramas de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo Roxo ácrico-Rib.Preto (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas).

Figura 8. Difratoograma de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo Roxo ácrico-Guaíra (C =caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas; A = anatásio).

Figura 9. Difratoograma de raio-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo variação Una ácrico argiloso (C = caulinita; Gb = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas; A = anatásio).

Figura 10. Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte B do Latossolo variação Una ácrico argilo-arenoso (C = caulinita; Gb = gibbsita; A = anatásio).

Figura 11. Curvas de análise térmica diferencial das frações de argila, livres de ferro e saturadas com Mg, do horizonte B dos solos estudados (C = caulinita; Gb = gibbsita).

presença de traços destes minerais. SKJEMSTAD e KOPPI (1983) já haviam feito a mesma constatação num estudo com 39 solos cauliníticos da Austrália.

Nos difratogramas de raio-X apareceram também picos de anatásio, óxido de titânio que não sofre ataque do ditionito e é extremamente resistente a tratamentos térmicos, permanecendo sem colapsar mesmo a temperaturas elevadas como 350 e 550°C, ao contrário de alguns minerais de argila.

A tabela 5 mostra as altas porcentagens de caulinita e gibbsita dos solos. Nos latossolos roxos ácricos, a gibbsita respondeu por quase a metade da fração argila deferrificada, indicando o alto grau de intemperismo que estes solos apresentam (RODRIGUES e KLAMT (1978). Estes valores elevados em profundidade, aliados à diminuição do teor de matéria orgânica no horizonte B, terão participação efetiva na magnitude das cargas elétricas destes solos.

4.4. Curvas de titulação potenciométrica e valores de PESN

As figuras 12, 13 e 14 mostram as curvas de titulação dos solos, com os respectivos pontos de efeito salino nulo.

Num dado valor de pH acima do PESN, a

Tabela 5. Composição mineralógica quantitativa dos horizontes B dos solos.

Amostra	Caulinita	Gibbsita
	— % —	
TE	57	10
LRe	40	37
LRác-Rib	41	41
LRác-Gua	28	49
LUác mtarg	39	26
LUác argare	37	32

quantidade de OH^- adsorvida (carga negativa) aumentou com a concentração do eletrólito, enquanto que para valores de pH abaixo do PESN, o aumento na concentração de KCl esteve associado ao aumento na adsorção de H^+ (carga positiva). Tais resultados eram esperados e estão em concordância com aqueles obtidos por RAIJ e PEECH (1972) e LAVERDIERE e WEAVER (1977).

Acredita-se que na camada superficial de todos os solos a matéria orgânica teve papel decisivo, pois a variação entre os valores de PESN foi bastante pequena (de 3,35 a 3,65). Segundo GILLMAN (1985), um aumento de 1% no teor de carbono faz o PESN diminuir em

uma unidade.

Em profundidade, o PESN aumentou em todas as amostras, com exceção da TE, cujo valor permaneceu constante. No LUác mtarg houve alguma incerteza na definição do ponto de intersecção das curvas, optando-se pelo cruzamento das duas curvas de menor concentração.

Um fato interessante que merece destaque são os elevados valores de PESN no horizonte B dos demais solos (variação de 5,65 a 6,15). A magnitude destes números foi provavelmente decorrência da menor participação da matéria orgânica em profundidade e do efeito dos óxidos de ferro e alumínio, que naturalmente tendem a elevar o PESN dos solos. Para todas estas amostras, o PESN esteve no lado alcalino do ponto de titulação zero (PTZ), que é o valor de pH, em cada concentração de KCl, onde não foram adicionados nem ácido nem base. A tabela 6 mostra os deslocamentos do PESN em relação aos PTZs, os quais podem também ser visualizados nas figuras 12, 13 e 14.

4.5. Os modelos de Gouy-Chapman e Stern

As equações (1), (2), (3), (4) e (5) foram simplificadas de acordo com RAIJ (1971), dando origem a novas equações:

Figura 12. Curvas de titulação da Terra Roxa Estruturada e do Latossolo Roxo eutrófico, em três concentrações de KCl ($\Delta = 0,1$; $\square = 0,01$; $\circ = 0,001N$).

Figura 13. Curvas de titulação dos latossolos roxos ácricos, em três concentrações de KCl ($\Delta = 0,1$; $\square = 0,01$; $\circ = 0,001N$).

Figura 14. Curvas de titulação dos latossolos variação
 Una, em três concentrações de KCl $\Delta = 0,1$;
 $\square = 0,01$; $\circ = 0,001N$.

$$\sigma_2 = 1,218.10^{-7} c^{1/2} \sinh (0,0195.z.\Psi_\delta) \dots\dots\dots (7)$$

$$\sigma_1 = 16,6.10^{-7} .z / 1 + (55,6/c) \exp (-0,039.z.\Psi_\delta) \dots\dots\dots (8)$$

$$\Psi_0 - \Psi_\delta = 181,7.10^7 . \delta . \sigma \dots\dots\dots (9)$$

Os potenciais elétricos, Ψ_0 e Ψ_δ , estão em mV ; σ_1 , σ_2 e σ em meq/cm², c é a concentração molar do eletrólito simétrico na solução em equilíbrio e δ é dada em Angstrom. Considerou-se a ausência de adsorção específica, assim $\phi = 0$.

Os resultados estão apresentados nas figuras 15, 16 e 17, relacionando σ com Ψ_0 . Detalhes da obtenção dos dados são encontrados no Apêndice.

Os dados obtidos aproximaram-se mais do modelo de Gouy-Chapman que do modelo de Stern. A principal razão parece ser a forma como foi obtida a carga líquida negativa (em meq/cm²), dividindo-se o valor em meq/100g pela superfície específica (m²/g). Como os valores desta última propriedade foram baixos, a carga líquida (σ) obtida foi mais alta num dado potencial, fazendo com que os dados se assentassem melhor sobre a curva de Gouy-Chapman.

Observa-se também que, em média, num mesmo potencial, os valores de carga líquida para a camada superficial foram maiores que os do horizonte B, principalmente na concentração mais elevada de KCl (figura 15). A principal razão foi a proximidade dos valores de pH do solo e PESN nesta camada, fazendo com

Tabela 6. Valores de ponto de efeito salino nulo (PESN) e o PESN em relação ao ponto de titulação zero (PTZ).

Amostra	PESN	Posição do PESN em relação ao PTZ ____meq/100g____
TE (0-20cm)	3,65	1,30 ; lado ácido
TE (75-95cm)	3,60	1,57 ; lado ácido
LRe (0-20cm)	3,65	0,26 ; lado ácido
LRe (80-100cm)	6,15	0,37 ; lado alcalino
LRác-Rib (0-20cm)	3,60	0,50 ; lado ácido
LRác-Rib (100-180cm)	5,65	0,28 ; lado alcalino
LRác-Gua (0-20cm)	3,40	0,52 ; lado ácido
LRác-Gua (100-150cm)	5,80	0,35 ; lado alcalino
LUác mtarg (0-20cm)	3,35	0,29 ; lado ácido
LUác mtarg (90-110cm)	4,30	0,39 ; lado ácido
LUác argare (0-20cm)	3,40	0,40 ; lado ácido
LUác argare (40-60cm)	6,05	0,33 ; lado alcalino

que o potencial elétrico fosse baixo (eq. 2). Como a densidade de carga superficial é função de Ψ_0 (eq. 1), o valor desta propriedade foi também baixo em profundidade, principalmente para os latossolos, onde a variação do PESN ao longo do perfil foi maior.

Figura 15. Densidades de carga líquida negativa de todas as amostras estudadas, determinadas nas curvas de KCl 0,1N, em função do potencial elétrico. ($\bigcirc$) = hor. A e $\blacktriangle$ = hor. B). As linhas sólidas representam curvas teóricas, segundo modelos de Gouy-Chapman e Stern.

Figura 16. Densidades de carga líquida negativa de todas as amostras estudadas, determinadas nas curvas de KCl 0,01N, em função do potencial elétrico (⊠ = hor. A e ▲ = hor. B). As linhas sólidas representam curvas teóricas, segundo modelos de Gouy-Chapman e Stern.

Figura 17. Densidades de carga líquida negativa de todas as amostras estudadas, determinadas nas curvas de KCl 0,001N , em função do potencial elétrico ($\bigcirc$ = hor. A e $\blacktriangle$ = hor. B). As linhas sólidas representam curvas teóricas, segundo modelos de Gouy-Chapman e Stern.

5. DISCUSSÃO

5.1. *Obtenção das curvas de titulação potenciométrica*

No método descrito por CAMARGO et alii (1986) para obtenção do PESN através das curvas de titulação, há necessidade de se adicionarem 1, 2 e 3meq de H^+ / 100g de terra, e 1, 2, 4 e 8meq de OH^- / 100g de terra, com o emprego de quantidades apropriadas de ácido e base.

Durante a confecção das figuras 12, 13 e 14, notou-se que os cruzamentos das curvas em diferentes concentrações de KCl ocorreram entre 2meq de H^+ e 1meq de OH^- adicionados, tanto que nestas figuras foram omitidos os valores de pH resultantes da adição de quantidades mais elevadas de hidroxila. Além de estes valores estarem distantes dos cruzamentos das curvas, eles referiram-se a pHs bastante altos (entre 7,5 e 10,0), não correspondendo aos valores usuais de solos altamente intemperizados, principalmente a maioria dos

solos brasileiros. Desse modo, parece viável a retirada destes pontos (4 e 8 meq de OH^- adicionados /100g de terra) do método, tornando-o mais rápido e menos trabalhoso, principalmente se, juntamente com isso, o tempo de equilíbrio for diminuído para 24 horas, como recomenda SIQUEIRA (1990a), ao invés de 4 dias, como preconiza o método.

Um item que merece citação é a dificuldade na definição do PESN nos casos em que as curvas não se cruzam num mesmo ponto. RAIJ (1973b) cita que uma indefinição na posição exata do PESN, dentro de alguns décimos de pH, é esperada e parece não ser decorrência de erro analítico. MEIJER e BUURMAN (1987) explicam que várias reações causam o deslocamento das curvas, entre elas a mudança nas atividades de H^+ e OH^- , e o aumento na dissociação da matéria orgânica, após a variação do pH e da concentração dos contra-íons utilizados. Os mesmos autores advertem que se as curvas de titulação, a três diferentes concentrações, não se interceptarem num mesmo ponto, a definição do PESN como sendo o centro do triângulo formado pelas três curvas é extremamente arbitrária. Por isso, ARNOLD (1977), HERNANDEZ M. et alli (1980) e ZHANG et alli (1989) recomendam a utilização do cruzamento das curvas de menores concentrações, embora WANN e UEHARA (1978) tenham selecionado em seu trabalho as duas intermediárias (eles

utilizaram NaCl e CaCl₂, nas concentrações de 1; 0,1; 0,01 e 0,001N).

5.2. Os valores de PESN e algumas correlações importantes

Os valores de PESN obtidos neste trabalho (Tabela 6) estão próximos aos obtidos por diversos autores que trabalharam com solos semelhantes (RAIJ, 1971; MORAIS et alii, 1976; GALLEZ, 1976; SIQUEIRA, 1985) e mostram-se razoavelmente coerentes com os teores de matéria orgânica (tabela 1) e a composição mineralógica da fração argila dos solos, correspondendo os valores mais altos à presença de gibbsita, hematita e goetita, e os mais baixos à caulinita.

Segundo UEHARA e GILLMAN (1981), os óxidos exercem marcante influência nas características de carga dos solos, mesmo estando em pequenas quantidades. GILLMAN e BELL (1976) mostraram que um solo de textura arenosa com menos de 5% de óxidos de ferro e alumínio apresentou PESN próximo de 6,0, possivelmente devido ao recobrimento que os óxidos faziam sobre as partículas de sílica. HENDERSHOT e LAVKULICH (1983) testaram o efeito da cobertura destes óxidos em minerais e amostras de solo, mostrando que os óxidos de Al alteram mais o PESN de amostras com alto poder tampão (ilita, muscovita e

solos com predominância de minerais 2:1), enquanto os óxidos de Fe tem efeito mais pronunciado em amostras menos reativas (caulinita, microclina e quartzo). SAKURAI et alli (1990) explicam que os óxidos de Fe parecem ocorrer como partículas discretas sobre as superfícies das argilas, enquanto os óxidos de Al cobrem toda superfície podendo neutralizar, desse modo, algumas cargas originadas nestes minerais.

Algumas correlações foram feitas entre o PESN e vários outros atributos das amostras estudadas. Comparando-se os teores de gibbsita (tabela 5) com os valores de PESN (tabela 6) observa-se uma alta correlação ($r = 0,83$), confirmando assim o efeito da mineralogia na definição das cargas em profundidade. Resultado semelhante foi obtido por NASCIMENTO et alli (1988) com horizontes subsuperficiais de quatorze latossolos do sul e sudeste do Brasil.

O PESN correlacionou-se positivamente com o pH em KCl ($r = 0,76$), de forma muito semelhante ao trabalho de NASCIMENTO et alli (1988) cujo r foi igual a 0,82. Esta correlação confirma a hipótese de UEHARA e GILLMAN (1981), segundo a qual o PESN corresponde à condição de máxima estabilidade química, havendo a tendência do pH do solo em dirigir-se para ele.

A figura 18 mostra a relação entre k_i e PESN e pH KCl dos horizontes B de todas as amostras.

Figura 18. Variação do PESN e do pH KCl em função dos valores de k_i , para todas as amostras na camada subsuperficial.

Observar-se que tanto os valores de PESN como de pH KCl diminuíram com o aumento do k_i .

No maior valor de k_i (1,74), o pH KCl foi cerca de 1,5 unidade maior que o PESN, sendo que a diferença entre eles foi diminuindo à medida que o k_i foi ficando menor. Quando ele aproximou-se de 1,0 (valor correspondente a solos mais intemperizados), o PESN passou a ser superior ao pH KCl, mostrando um balanço positivo de cargas em profundidade, sob condições naturais de pH.

Os valores de ΔpH (tabela 1) e PESN

apresentaram alta correlação ($r = 0,85$), de maneira semelhante às obtidas por VELLOSO et alii¹ (1977) e PEREZ (1990), demonstrando que à medida que o ΔpH se aproximou de zero até atingir valores positivos, houve correspondente aumento de PESN.

5.3. A medida da carga permanente

A grande maioria dos solos se comporta como um sistema misto de cargas, ou seja, possui tanto cargas variáveis, que são dependentes do pH e da força iônica do meio, como cargas permanentes. A utilização dos dados oriundos das curvas de titulação potenciométrica permite a medida direta da quantidade de carga permanente de um sistema misto. Segundo UEHARA e GILLMAN (1981), um excesso de cátions sobre ânions no PESN indica carga permanente negativa, enquanto que um excesso de adsorção de ânions indica carga permanente positiva.

A carga permanente (c_p) é considerada negativa se estiver do lado ácido do PESN e positiva se

¹VELLOSO, A.C.; LEAL, J.R.; SANTOS, G.A. Ponto de carga zero de latossolos cauliníticos e latossolos gibbsíticos sob cerrado. Trabalho apresentado no 16º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, São Luis, 1977.

estiver do lado alcalino (GAST, 1977), correspondendo assim aos deslocamentos do PESN em relação ao PTZ, encontrados na tabela 6. Esta carga permanente é resultado de substituições isomórficas que ocorrem na estrutura dos cristais, gerando cargas negativas (GAST, 1977) ou positivas (TESSENS e ZAUZYAH, 1982), e também em sítios vacantes de materiais amorfos (PARKS, 1967; ESPINOZA et alii, 1975).

Apesar de PARKER et alii (1979) afirmarem que o deslocamento do PESN em relação ao PTZ não é exatamente igual à quantidade de cargas permanentes, pois uma parte dos íons H^+ e OH^- participaria de outras reações que não afetariam as cargas elétricas na superfície dos colóides, observa-se que há certa coerência entre PESN e σ_p (tabela 6).

Todas as amostras que tiveram σ_p negativa mostraram um PESN menor ou igual a 4,30, enquanto as quatro amostras com σ_p positiva (horizontes subsuperficiais do LRe, LRác-Rib, LRác-Gua e LUác argare) tiveram PESNs maiores que 5,60. Portanto, a σ_p positiva esteve presente nas camadas de solo onde o efeito da matéria orgânica foi menos pronunciado, predominando o efeito da caulinita e dos sesquióxidos. TESSENS e ZAUZYAH (1982) mencionam que substituições de Fe^{3+} por Ti^{4+} e Mn^{4+} na goetita, e Mn^{4+} na hematita podem ocorrer nos solos, acarretando uma carga permanente

positiva.

5.4. Efeito das cargas elétricas na dispersão de argila

A tabela 4 mostrou que os valores de argila dispersa em água (ADA) de todos os latossolos diminuíram quando o ΔpH tornou-se pequeno (próximo de zero) ou até positivo (tabela 1). Conforme explica RAIJ (1971), a argila é completamente floculada quando o pH está em torno de 6,0 ou quando ele aproxima-se do PESN. Neste caso, a carga superficial é reduzida a um valor mínimo e devido à diminuição na repulsão entre as duplas camadas das partículas de argila, elas passam a interagir livremente, atraindo-se por forças de van der Waals, floculando-se rapidamente.

Quando o pH é baixo (menor que 5,0) o alumínio tem um papel floculante, por bloquear sítios de carga permanente (ESWARAN e SYS, 1979). GOMBEER e D'HOORE (1971) afirmam que condições ideais para dispersão são baixa saturação de alumínio e pH distante do PESN.

GILLMAN e BELL (1976) complementam que a quantidade de ADA não pode ser estimada pela quantidade de carga líquida, pois esta não é distribuída por toda a massa heterogênea do solo. Segundo os mesmos autores,

diferentes combinações de minerais e matéria orgânica exigem diferentes quantidades de carga para causar dispersão.

A dispersão ocorre de maneira simétrica, segundo ESWARAN e SYS (1979), no lado ácido ou alcalino do PESN, devido ao aumento da carga líquida positiva ou negativa. A presença desta carga líquida (que é negativa, na maioria dos casos ou positiva, como alguns solos levantados por OLIVEIRA e PRADO, 1987) produz forças repulsivas que são suficientemente grandes, particularmente em baixas concentrações de eletrólito, para sobrepujam as forças eletrostáticas de atração. Neste caso, então, grande parte da argila permanece dispersa (GILLMAN, 1974).

Os resultados obtidos neste trabalho realçam a elevada estabilidade dos agregados de solos ácidos e a alta correlação entre a porcentagem de argila dispersa em água e o balanço de carga destes solos em profundidade. Pode-se inferir, a partir daí, que nos horizontes subsuperficiais dos solos altamente intemperizados como os ácidos, os baixos valores de ADA tem relação direta com a proximidade entre os valores de pH da solução e o PESN dos solos.

5.5. O uso do ΔpH como indicativo de carga líquida

A diferença entre pH em KCl e pH em H_2O tem sido muito usada como indicativo de carga líquida dos solos (MEKARU e UEHARA, 1972; BELL e GILLMAN, 1978; ESWARAN e SYS, 1979; UEHARA e GILLMAN, 1981).

Alguns autores citam que este uso do ΔpH somente é possível em algumas condições, quando há predominância de minerais de carga variável (TESSENS e SHAMSHUDDIN, 1982) e valor de ΔpH entre -0,5 e +0,5 (UEHARA¹, citado por SAKURAI et alii, 1988). Estas condições são satisfeitas nos solos ácricos estudados neste trabalho, encontrando-se um equilíbrio ou, em alguns casos, um predomínio de cargas positivas sobre as negativas nas amostras subsuperficiais dos latossolos.

Esta constatação tem muita importância no movimento de cátions e ânions ao longo dos perfis, principalmente nos estudos com gesso, já que seus constituintes, Ca^{2+} e SO_4^{2-} , são íons que predominam na solução do solo (CAMARGO e RAIJ, 1989). Estes autores observaram maior retenção do íon sulfato com amostra acidulada (pH 3,7) de um latossolo roxo ácrico do que na

¹UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, II, Malaysia, 1979. Proceedings, 1979, part I. p.45-60.

mesma amostra com pH maior (5,7), valendo ressaltar que no primeiro caso a carga líquida foi positiva (+2,70meq/ 100g) e no segundo foi nula.

UEHARA (1978) fez associação interessante entre ΔpH e teores de alumínio trocável. Segundo ele, um solo ácido com ΔpH próximo de zero possivelmente terá baixo teor de alumínio trocável, devido ao predomínio de cargas variáveis, que estão associadas a solos mais intemperizados, onde o alumínio se encontra na forma de óxido pouco solúvel (EL-SWAIFY e SAYEGH, 1975). Por outro lado, um valor negativo elevado de ΔpH associado com altos níveis de alumínio é sinal da presença de minerais com carga permanente.

Nos solos aqui estudados, os valores de ΔpH em profundidade foram pequenos, às vezes positivos, e os teores de alumínio foram baixos. Isto tem uma importância muito grande no manejo, pois os solos ácidos requerem menor quantidade de calcário, por exemplo, para corrigir sua acidez, do que um solo montmorilonítico com uma mesma soma de bases, porém com maiores teores de alumínio trocável (UEHARA e GILLMAN, 1981).

5.6. Caracterização dos óxidos de ferro e alumínio e sua influência em diversos parâmetros

5.6.1. Formas dos óxidos de Fe e Al

Os óxidos de ferro e alumínio exercem marcante influência nas propriedades eletroquímicas de solos altamente intemperizados dos trópicos. Hematita, goetita e gibbsita aparecem em elevadas porcentagens em ambientes pedogênicos de dessilicatização intensa (SCHWERTMANN & KAMPF, 1975).

Na tabela 2 foram mostrados os elevados teores de Fe total obtidos após o ataque sulfúrico. Excetuando-se o LUác argare, todas as demais amostras apresentaram valores superiores a 19% de Fe_2O_3 .

Os teores de ferro livre (Fedcb da tabela 3) foram maiores, em termos absolutos, para a TE e os LRs. Porém, em termos relativos ($\text{Fedcb} / \text{Fe}_2\text{O}_3$), a porcentagem esteve ao redor de 55% para todos os solos. Este valor foi inferior àquele indicado por VETTORI (1969) que sugere que o ferro livre deveria representar 90% do total. Entretanto, KAMPF et alii (1988) citam que a diferença entre Fedcb e Fe_2O_3 total aumenta em oxissolos derivados de rochas básicas, devido à presença de minerais primários, como a magnetita e a ilmenita, que não são extraídos pelo ditionito e citrato de sódio.

Desse modo, os resultados obtidos parecem coerentes, pois neste trabalho os solos são basicamente originados de basalto.

Ao se observarem os valores de Fe_{DCB} , Fe_{ox} , Al_{DCB} e Al_{ox} (tabela 3), vê-se um predomínio das formas livres sobre as amorfas. A relação Fe_{ox} / Fe_{DCB} variou de 0,05 a 0,08, enquanto a relação Al_{ox} / Al_{DCB} esteve próxima de 0,3, valores bem próximos aos obtidos por POMBO et alii (1982) em um latossolo roxo do Rio Grande do Sul. SAKURAI et alii (1989) afirmam que o elevado intemperismo em ambientes tropicais promove cristalização dos óxidos de ferro, resultando num baixo valor das relações Fe_{ox} / Fe_{DCB} e Al_{ox} / Al_{DCB} , que estiveram em torno de 0,03 e 0,3, respectivamente, para solos cauliniticos do Japão. KAMPF et alii (1988) obtiveram valores de Fe_{ox} / Fe_{DCB} nesta faixa para oxissolos do sul e sudeste brasileiros.

5.6.2. Efeito dos óxidos no PESN

Os valores obtidos de PESN (tabela 6) foram superiores nas camadas subsuperficiais dos solos estudados, demonstrando que quando a matéria orgânica tem seu efeito diminuído, os óxidos passam a atuar efetivamente na definição do ponto de efeito salino nulo.

GILLMAN (1985) e SAKURAI et alli (1989) obtiveram altas correlações positivas entre o PESN e os teores de óxidos, tanto para solos oxidicos como para solos derivados de cinzas vulcânicas. WHITE e ZELAZNY (1986) afirmam que os óxidos de ferro tem PESN na faixa de 6,7 a 9,0 , e os óxidos de Al entre 7,5 e 9,2. Isto mostra que quanto maior e mais efetiva for a participação destes óxidos, maior deve ser o valor do PESN, sempre lembrando que, na grande maioria dos casos, eles estarão positivamente carregados nos valores usuais de pH do solo. As cargas positivas têm grande importância na retenção de ânions, principalmente os móveis, entre eles o nitrato, como constatarem RAIJ e CAMARGO (1974) para oxissolos e alfissolos brasileiros e mesmo em solos de textura mais grosseira, como mostram TONER IV et alli (1989), para ultissolos dos EUA.

5.6.3. Teores de Fe_2O_3 x relevo x classificação

Os teores totais do Fe_2O_3 da TE e dos LR_s foram maiores que os dos latossolos variação Una (tabela 2). Tal fato era esperado e corrobora com OLIVEIRA et alli (1989), que estudaram alguns LU_s localizados em região próxima de onde foram coletados os solos deste trabalho. Segundo estes autores, os teores de ferro tendem a ser decrescentes declive abaixo, indicando

condições favoráveis à redução e exportação de ferro, que se concentram nas cotas inferiores, formando plintita, petroplintita ou bancada laterítica.

É importante salientar que os latossolos *variação* Una têm sido encontrados nas posições intermediárias de topossequências, tendo os LR_s em cotas superiores e solos hidromórficos ou gleis pouco húmicos em cotas inferiores.

5.7. Teores de água nos solos ácricos

Os altos valores de água retida a altas tensões (tabela 4) estão associados aos espaços vazios existentes dentro dos agregados de solos altamente intemperizados (SHARMA e UEHARA, 1968). TSUJI et alii (1975) observaram, através de microscopia eletrônica, que em solos com microestrutura forte, como os ácricos, a quantidade de água retida a tensões maiores que 0,2atm é maior que nos solos com estrutura menos desenvolvida. Os autores advertem também que se o objetivo de determinado estudo é conhecer as características de armazenamento de água de um solo, deve se utilizar a composição mineralógica e a estrutura do solo (em relação ao desenvolvimento de espaços vazios intra e inter-agregados) ao invés de se obter somente a textura do mesmo.

Um fato que ilustra esta afirmativa é o uso por parte da classificação americana do produto U₁₅ por 2,5 para se estimar o teor de argila, sendo que o fator 2,5 varia com a superfície específica da argila. Quanto maior o fator, mais "grossa" é a argila. Nos solos deste trabalho, o fator para os latossolos foi 3,3 , mais próximo do valor 3,0 encontrado por LEPCSH e BUOL (1974).

Os valores de água disponível foram baixos, realçando a baixa capacidade de armazenamento de água que os solos altamente intemperizados possuem. A baixa superfície específica, a presença de argila de baixa atividade e sua tendência de formar agregados estáveis em água, além da baixa quantidade de matéria orgânica explicam este fenômeno (UEHARA E GILLMAN, 1981). Muitos solos argilosos bem agregados dos trópicos tendem a ter curva de retenção de água similar às curvas de solos arenosos (SHARMA e UEHARA, 1968) e, como eles, atingem capacidade de campo a baixas tensões.

5.8. Os valores de potencial elétrico superficial

A lixiviação prolongada que ocorre sob condições quentes e úmidas resulta na presença de materiais altamente intemperizados que atingem um estágio de potencial superficial mínimo. Isto ocorre,

segundo UEHARA e GILLMAN (1981), porque o pH da solução do solo, nestas condições, tende a se aproximar do PESN. Através do uso da eq. (2), percebe-se que quanto mais próximos forem os valores de PESN e pH, menor será o valor do potencial.

Os valores de Ψ_o das tabelas de 1 a 12 do Apêndice são, via de regra, mais altos no horizonte A dos solos, já que o maior teor de matéria orgânica nesta camada imprime um menor valor de PESN, que acaba ficando longe do pH do solo. Nas camadas subsuperficiais dos solos ácidos, os valores de Ψ_o , na faixa mais comum de pH dos solos (entre 4,5 e 6,0), são baixos, pois os valores de PESN são mais elevados e se aproximam mais do pH natural dos solos.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões:

a) Os solos ácricos apresentaram um balanço de cargas muito dependente do pH e da força iônica do meio. Ao se aumentar o pH, a carga negativa aumentou e a positiva diminuiu. Num mesmo valor de pH, maiores valores de carga líquida foram obtidos na maior concentração de KCl.

b) A matéria orgânica exerceu forte influência no ponto de efeito salino nulo, pois na camada superficial de todas as amostras estudadas o PESN permaneceu em torno de 3,5, valor menor que o pH em H_2O e em KCl dos solos. Nesta camada, o balanço de cargas foi negativo. Na maioria dos latossolos ácricos, (LRác-Rib, LRác-Gua e LUác argare), o ponto de efeito salino nulo (PESN) do horizonte subsuperficial foi superior ao pH do solo, mostrando haver balanço positivo de cargas. Indica assim que, em profundidade, a retenção de ânions deve ser superior à de cátions, podendo influenciar de maneira acentuada a movimentação de

vários íons de importância agronômica nos perfis destes solos.

c) O ponto de efeito salino nulo apresentou correlação negativa com o índice k_i . À medida que ele diminuiu, indo em direção a valores de solos mais intemperizados, o PESN aumentou, chegando a superar o pH medido em KCl quando o k_i foi inferior a 1,0. Nos latossolos ácricos, o PESN do horizonte B aproximou-se do PESN dos óxidos de ferro e alumínio, tanto que a correlação entre PESN e teor de gibbsita foi positiva. Dentre todas as correlações obtidas com o PESN, aquela que teve maior valor positivo foi com o ΔpH . Este último atributo é de fácil obtenção em laboratório, o que torna possível estimar, através dele, se o solo se encontra próximo de seu ponto de efeito salino nulo.

d) O modelo da dupla camada difusa de Gouy-Chapman representou melhor a distribuição dos valores de carga líquida dos solos, possivelmente devido aos baixos valores de superfície específica dos latossolos ácricos estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONELLO, L.L. Mineralogy of the deferrified clay fraction in B horizon of pedons of the VIIIth International Soil Classification Workshop. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. Proceedings, Rio de Janeiro, EMBRAPA / SNLCS, 1988. p.109-38.

ANTONELLO, L.L.; MÖLLER, M.R.F.; MONIZ, A.C.; DURIEZ, M.A.M. Mineralogia de argilas deferrificadas do "horizonte B" de latossolo do sudeste e sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro, EMBRAPA / SNLCS, 1988. p. 185-210. (EMBRAPA. Documentos SNLCS, 120).

ARNOLD, P.W. Soil science and the search for unifying concepts. *Journal of Soil Science*, London, 28: 393-402, 1977.

BALASUBRAMANIAN, V. & KANEHIRO, Y. Surface charge of hydrandeps and its relation to nitrate adsorption as affected by profile depth and dehydration. *Journal of Soil Science*, London, 29: 47-57, 1978.

BARBER, R.G. & ROWELL, D.L. Charge distribution and cation exchange capacity of an iron-rich kaolinitic soil. *Journal of Soil Science*, London, 23: 135-46, 1972.

BARBIERI, J.L.; POLI, D.M.; DONZELLI, J.L. Os Latossolos Roxos e a cultura da cana-de-açúcar. *Boletim Técnico Copersucar*, São Paulo (32): 2-11, 1985a.

BARBIERI, J.L.; POLI, D.M.; DONZELLI, J.L. Os Latossolos Vermelhos Escuros e a cultura da cana-de-açúcar. *Boletim Técnico Copersucar*, São Paulo (32): 14-24, 1985b.

BELL, L.C. & GILLMAN, G.P. Surface charge characteristics and soil solution composition of highly weathered soils. In: ANDREW, C.S. & KAMPRATH, E.J., ed. Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils, 1978. Melbourne, CSIRO, 1978. p.37-57.

BIGHAM, J.L.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B.; BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. Soil Science Society of America Journal, Madison, 42: 825-39, 1978.

BLACK, A.S. & CAMPBELL, A.S. Ionic strength of soil solution and its effect on charge properties of some New Zealand Soils. Journal of Soil Science, London, 33: 249-62, 1982.

BOLT, G.H. Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution. In: BOLT, G.H. & BRUGGENWERT, M.G.M., ed. Soil chemistry, 2.ed, Amsterdam, Elsevier, 1978. part.A Basic elements, cap. 3, p.43-53.

BRADY, N.C. Natureza e propriedade dos solos. 6. ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983. 647 p.

* CAMARGO, O.A. e FURLANI, P.R. Alumínio no solo: concentração, especiação e efeito no desenvolvimento radicular. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 2., Piracicaba, 1989. Anais. Campinas, Fundação Cargill, 1989, p.45-69.

* CAMARGO, O.A. e RAIJ, B. van. Movimento do gesso em amostras de latossolos com diferentes propriedades eletroquímicas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 13: 275-80, 1989.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, 1986. 94p. CIAC. Boletim Técnico, 106).

CHARLET, L. e SPOSITO, G. Monovalent ion adsorption by an Oxisol. Soil Science Society of America Journal, Madison, 51: 1155-60, 1987.

CHARLET, L. e SPOSITO, G. Bivalent ion adsorption by an Oxisol. Soil Science Society of America Journal, Madison, 53: 691-5, 1989.

CIHACEK, J.L. & BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. Soil Science Society of America Journal, Madison, 43: 821-2, 1979.

EL-SWAIFY, S.A. & SAYEGH, A.H. Charge characteristics of an Oxisol and an Inceptisol from Hawaii. Soil Science, Baltimore, 120: 49-56, 1975.

ESPINOZA, W.; GAST, R.G.; ADAMS Jr, R.S. Charge characteristics and nitrate retention by two andepts from South-Central Chile. Soil Science Society of America Journal, Madison, 39: 842-6, 1975.

ESWARAN, H. & SYS, C. Argillic horizon in low activity clay soils formation and significance to classification. Pedologie, Ghent, 29: 175-90, 1979.

ESWARAN, H. & TAVERNIER, R. Classification and genesis of Oxisols. In: THENG, B.K.G., ed. Soil with variable charge. Palmerston North, New Zealand Society of Soil Science, 1980. p.427-42.

FAO. FAO/UNESCO Soil map of the world. Wageningen, ISRIC, 1989. 138p. (Technical paper, 20).

FEY, M.V. & ROUX, J. le. Electric charges on sesquioxidic soil clays. Soil Science Society of America Journal, Madison, 40: 359-64, 1976.

Fontes, M.P.F. Vermiculita ou esmectita com hidróxi nas entrecamadas: proposição de nomenclatura. Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 15(1): 24-8, 1990.

GALLEZ, A.; JUO, A.S.R.; HERBILLON, A.J. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropic. Soil Science Society of America Journal, Madison, 40: 601-8, 1976.

GANGAYA, P. & MORRISON, R.J. A review of the problems associated with applying the terms surface charge and zero point of charge to soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, 18(12): 1431-51, 1987.

GAST, R.G. Surface and colloid chemistry. In: DIXON, J.B. & WEED, S. B., ed. Minerals in soil environments. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1977. p.27-73.

GILLMAN, G.P. The influence of net charge on water dispersible clay and sorbed sulphate. Australian Journal of Soil Research, Victoria, 12: 173-6, 1974.

GILLMAN, G.P. Using variable charge characteristics to understand the exchangeable cation status of oxic soils. Australian Journal of Soil Research, Victoria, 22: 71-80, 1984.

GILLMAN, G.P. Influence of organic matter and phosphate content on the point of zero charge of variable charge components in oxidic soils. Australian Journal of Soil Research, Victoria, 23: 643-6, 1985.

GILLMAN, G.P. & BELL, L.C. Surface charge characteristics of six weathered soils from tropical North Queensland. Australian Journal of Soil Research, Victoria, 14: 351 - 60, 1976.

GILLMAN, G.P. & SUMNER, M.E. Surface charge characterization and soil solution composition of four soils from the Southern Piedmont in Georgia. Soil Science Society of America Journal, Madison, 51: 589-94, 1987.

GILLMAN, G.P. & SUMPTER, E.A. Surface charge characteristics and lime requirements of soils derived from basaltic, granitic and metamorphic rocks in high-rainfall tropical Queensland. Australian Journal of Soil Research, Victoria, 24: 173-92, 1986.

GOMBEER, R. & D'HOORE, H. Induced migration of clays and other moderately mobile soil constituents. III. Critical soil/water dispersion ratio, colloid stability and electrophoretic mobility. Pedologie, Ghent, 21: 311-42, 1971.

GROHMANN, F. A superfície específica e sua correlação com propriedades físicas e fisico-químicas do solo. Piracicaba, 1970. 52p. (Doutorado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz").

HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALEZ, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. Soil Science, Baltimore, 100: 409-13, 1965.

HENDERSHOT, W.H. Measurement technique effects of the value of zero point of charge and its displacement from zero point of titration. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, 58: 439-42, 1978.

HENDERSHOT, W.H. & LAVKULICH, L.M. The use of ZPC to assess pedogenic development. Soil Science Society of America Journal, Madison, 42: 468-72, 1978.

HENDERSHOT, W.H.; SINGLETON, G.A.; LAVKULICH, L.M. Variation in surface charge characteristics in a soil chronosequence. Soil Science Society of America Journal, Madison, 43: 387-9, 1979.

HERNANDEZ M., J.M.; FERNANDEZ C., E.; GONZALEZ B., A. Características electroquímicas de suelos fersialíticos. VI. Anales de Edafología y Agrobiología, Madrid, 39(11/12): 1827-35, 1980.

HINGSTON, F.J.; ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Specific adsorption of anions. Nature, London, 215: 1459-61, 1967.

JACKSON, M.L. Clay transformations in soil genesis during the Quaternary. Soil Science, Baltimore, 99: 15-22, 1964.

KAMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. Proceedings. Rio de Janeiro, EMBRAPA / SNLCS, 1988. p.71-7.

KIEHL, E.J. Manual de edafologia. Agronômica Ceres, 1979. 262 p.

LAVERDIERE, M.R. & WEAVER, R.M. Charge characteristics of spodic horizons. Soil Science Society of America Journal, Madison, 41: 505-10, 1977.

LEPSCH, I.F. & BUOL, S.W. Investigations in an Oxisol-Ultisol toposequence in S. Paulo State, Brazil. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 38: 491-6, 1974.

LIMA, P.C. de. Micromorfologia de "horizonte B" de latossolos do sudeste e sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro, EMBRAPA / SNLCS, 1988, p.391-411. (EMBRAPA. Documentos SNLCS, 12).

MADRID, L. & ARAMBARRI, P. de. Adsorption isotherms and hysteresis of proton adsorption by goethite. *Geoderma*, Amsterdam, 21: 199-208, 1978.

MATTSON, S. The laws of soil colloidal behavior: IV. Amphoteric behavior. *Soil Science*, Baltimore, 32: 343-65, 1932.

MEIJER, E.L. & BUURMAN, P. Salt effect in a multicomponent variable charge system: curve of zero salt effect, registered in a pH-stat. *Journal of Soil Science*, London, 38: 239-44, 1987.

MEKARU, T. & UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 36: 296-300, 1972.

MORAIS, F.J.I.; PAGE, A.L.; LUND, L.J. The effect of pH, salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 40: 521-7, 1976.

✕ NASCIMENTO, R. A. M. ; CUNHA, L. H. ; RAMOS, D. P. Comparações entre o ponto de carga zero (titulação potenciométrica), mineralogia e diversos outros parâmetros, para quatorze perfis de latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro, EMBRAPA/SNLCS, 1988. p.365-90. (EMBRAPA. Documentos SNLCS, 12).

OKAMURA, Y. & WADA, K. Electric charge characteristics of Ando(B) and red-yellow B soils and weathered pumices. Journal of Soil Science, London, 34: 287-95, 1983.

OLIVEIRA, J.B. de & MENK, J.R.F. Latossolos roxos do estado de São Paulo. Campinas, Instituto Agronômico, 1984. 135p. (IAC. Boletim Técnico, 82).

OLIVEIRA, J.B. de & PRADO, H. do. Levantamento pedológico semi-detalhado do estado de São Paulo: quadrícula de Ribeirão Preto. II. Memorial descritivo. Campinas, Instituto Agronômico, 1987. 133p. (IAC. Boletim Científico, 7).

OLIVEIRA, J.B. de e PRADO, H. do. Levantamento pedológico semi-detalhado do estado de São Paulo: quadrícula de Guaira. Campinas, Instituto Agrônômico, 1992 (no prelo).

OLIVEIRA, J.B. de; RESENDE, M.; CURI, N. Caracterização e classificação de latossolos variação Una e de solos afins da região de Guaira, SP. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 15: 207-18, 1991.

OLIVEIRA, L.B. de; ALMEIDA, J.C.; PAULA, J.L. de. Water retention in B subhorizons of some Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. Proceedings. Rio de Janeiro, EMBRAPA/SNLCS, 1988. p.147-9.

PARAMANANTHAN, S. e ESWARAN, H. Morphological properties of Oxisols. In: THENG, B.K.G., ed. Soils with variable charge. Palmerston North, New Zealand Society of Soil Science, 1980. p.35-43.

PARKER, J.C.; ZELASNY, L.W.; SAMPATH, S.; HARRIS, W.G. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC). Theory to soil systems. Soil Science Society of America Journal, Madison, 43: 668-73, 1979.

PARKS, G.A. Aqueous surface chemistry of oxides and complex minerals. Isoelectric point and zero point of charge. In: STUMM, W., ed. Equilibrium concepts in natural water systems. Washington, 1967, p.121-160. (Advances in Chemistry Series, 67).

PAULA, J.L. de e OLIVEIRA, L.B. de. Superfície específica de "horizontes B" de diferentes classes de latossolos do sudeste e sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro, EMBRAPA/ SNLCS, 1988. p.283-93. (EMBRAPA. Documentos SNLCS, 12).

PAULA, J.L. de; OLIVEIRA, L.B. de; ALMEIDA, J.C. The relationships of specific surface area of soil with some parameters in subhorizons of Brazilian Oxisols and other orders. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. Proceedings. Rio de Janeiro, EMBRAPA / SNLCS, 1988. p.150-1.

PEREZ, D.V. Propriedades eletroquímicas em solos com B textural e argila de atividade baixa. Itaguaí, 1990. 144p. (Mestrado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro).

POMBO, L.C.A.; KLAMT, E.; KUNRATH, I.; GIANLUPPI, D.
Identificação de óxidos de ferro na fração argila de
latossolo roxo. Revista Brasileira de Ciência do
Solo, Campinas, 6: 13-7, 1982.

PYMAN, M.A.F.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M. The movement
of titration curves in the presence of specific
adsorption. Australian Journal of Soil Research,
Victoria, 17: 191-5, 1979.

RAIJ, B. van. Electrochemical properties of some
Brazilian soils. Ithaca, 1971. 144p. (Ph.D - Cornell
University).

RAIJ, B. van. Determinação de cargas elétricas em solos.
Bragantia, Campinas, 32(7): 171-83, 1973a.

RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em
solos. Bragantia, Campinas, 32(18): 337-47, 1973b.

RAIJ, B. van. Avaliação da fertilidade do solo.
Piracicaba, Instituto da Potassa e Fósforo /
Instituto Internacional da Potassa, 1981. 142p.

RAIJ, B. van. Propriedades eletroquímicas de solos. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO, 1., Piracicaba, 1986. Anais. Campinas, Fundação Cargill, 1986. p.9-41.

RAIJ, B. van & CAMARGO, O.A. Nitrate elution from soil columns of three Oxisols and one Alfisol. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 10., Moscou, 1974. Transactions, Moscou, Nauka Publishing House, 1974. vol II, p.384-91.

RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 36: 587-93, 1972.

RATNER-ZOHAR, Y.; BANIN, A.; CHEN, Y. Oven drying as a pretreatment for surface area determinations of soils and clays. Soil Science Society of America Journal, Madison, 47: 1056-8, 1983.

RESENDE, M. & SANTANA, D.P. Uso das relações k_i e k_r na estimativa da mineralogia para classificação dos latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro, EMBRAPA / SNLCS, 1988. p.225-32. (EMBRAPA. Documentos SNLCS, 12).

RICH, C.J. Removal of excess salt in cation-exchange capacity determinations. Soil Science, Baltimore, 93: 87-94, 1962.

RODRIGUES, T.E. & KLAMT, E. Mineralogia e gênese de uma sequência de solos do Distrito Federal. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 2: 132-9, 1978.

ROJAS, J.L. de & ADAMS, M.J. Efecto del cultivo sobre el punto de carga neta cero (PCNC) en tres suelos altamente intemperizados con aplicaciones de calcio e fosforo. Agronomia Tropical, Maracay, 30: 29-54, 1980.

SAKURAI, K.; OHDATE, Y.; KYUMA, K. Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge. *Soil Science and Plant Nutrition*, Tokyo, 34(2): 171-82, 1988.

SAKURAI, K.; OHDATE, Y.; KYUMA, K. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, Tokyo, 35(1): 21-31, 1989.

SAKURAI, K.; TESHIMA, A.; KYUMA, K. Changes in zero point of charge (ZPC), specific surface area (SSA), and cation exchange capacity (CEC) of kaolinite and montmorillonite, and strongly weathered soils caused by Fe and Al coatings. *Soil Science and Plant Nutrition*, Tokyo, 36(1): 73-81, 1990.

SCHULTHESS, C.P. & SPARKS, D.L. Backtitration technique for proton isotherm modeling of oxide surfaces. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 50: 1406-11, 1986.

SCHWERTMANN, U. Transformation of hematite to goethite in soils. *Nature*, London, 232: 624-5, 1971.

SCHWERTMANN, U. & KAMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. Soil Science, Baltimore, 139: 344-50, 1985.

SHARMA, M.L. & UEHARA, G. Influence of soil structure on water relation in low humic latosols : I . Water retention. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 32: 765-70, 1968.

SIQUEIRA, C. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável : efeitos da matéria orgânica. Itaguaí, 1985. 113p. (Doutorado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro).

SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: III. Erros na avaliação das cargas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 14: 19-24, 1990a.

SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: I. Influência da matéria orgânica no tempo de equilíbrio para determinação das curvas de titulação potenciométrica. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 14: 7-11, 1990b.

SKJEMSTAD, J.O. & KOPPI, A.J. Chemical and charge characteristics of kaolinitic soils of South-east Queensland. Australian Journal of Soil Research, Victoria, 21: 271-83, 1983.

SMITH, B.H. & EMERSON, W.W. Exchangeable aluminium in kaolinite. Australian Journal of Soil Research, Victoria, 14: 45-53, 1976.

SOIL SURVEY STAFF. Keys to soil taxonomy, 4.ed. Blacksburg, Crop and Soil Environmental Sciences Department, 1990. 423p. (Soil Management Support Services. Technical monograph, 6).

SPOSITO, G. The operational definition of the zero point of charge in soils. Soil Science Society of America Journal, Madison, 45: 292-7, 1981a.

SPOSITO, G. The thermodynamics of soil solutions. Carendon Press, Oxford, 1981b. 262p.

STOOP, W. Ion adsorption mechanisms in oxidic soils; implications for point of zero charge determinations. Geoderma, Amsterdam, 23: 303-14, 1980.

TESSENS, E. & SHAMSHUDDIN, J. Characteristics related to charges in Oxisols of Peninsular Malaysia. *Pedologie*, Ghent, 32: 85-106, 1982.

TESSENS, E. & ZAUZYAH, S. Positive permanent charge in Oxisols. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 46: 1103-6, 1982.

TONER IV, C.V.; SPARKS, D.L.; CARSKI, T.H. Anion exchange chemistry of Middle Atlantic soils: charge properties and nitrate retention kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 53: 1061-7, 1989.

TSUJI, G.Y.; WATANABE, R.T.; SAKAI, W.S. Influence of soil microstructure on water characteristics of selected Hawaiian soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 39: 28-33, 1975.

UEHARA, G. Mineralogy of predominant soils in tropical and subtropical regions. In: ANDREW, C.S. & KAMPRATH, E.J., ed. *Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils*, 1978. Melbourne, CSIRO, 1978. p.21-36.

UEHARA, G. Agric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. Proceedings. Rio de Janeiro, EMBRAPA / SNLCS, 1988. p.19-22.

UEHARA, G. & GILLMAN, G. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder, Westview Press, 1981. 170p.

VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7).

WADA, K. & OKAMURA, Y. Electric charge characteristics of Ando A₁ and buried A₁ horizon soils. Journal of Soil Science, London, 31: 307-14, 1980.

WADA, S.J. & WADA, K. Charge characteristics and exchangeable cation status of Korean Ultisols and Alfisols and Thai Ultisols and Oxisols. Journal of Soil Science, London, 36: 21-9, 1985.

WANN, S.S. & UEHARA, G. Surface charge manipulation of constant surface potential soil colloids: I. Relation to sorbed phosphorus. Soil Science Society of America Journal, Madison, 42: 565-90, 1978.

WHITE, G.N. & ZELASNY, L.W. Charge properties of soil colloids. In: SPARKS, D.L., ed. Soil physical chemistry. Boca Raton, CRC Press, 1986. p.39-81.

ZHANG, X.N.; ZHANG, G.Y.; ZHAO, A.Z.; YU, T.R. Surface electrochemical properties of the B horizon of a Rhodic Ferralsol, China. Geoderma, Amsterdam, 44: 275-86, 1989.

APÊNDICE

a) Os dados derivados das curvas de titulação potenciométrica dos solos são apresentados nas tabelas de 1 a 12 do Apêndice.

A carga elétrica, em meq/100g, foi calculada em relação ao PESN, e não em relação ao PTZ (observar os dados da tabela 6). Por exemplo, o PESN da TE de 0-20cm foi obtido 1,30meq / 100g do lado ácido do ponto zero de titulação. Como a carga elétrica é nula no PESN e não no PTZ, o primeiro valor de carga elétrica líquida positiva que aparece na tabela 1 do apêndice é 1,68meq / 100g (2,98 - 1,30). Este valor (1,68) foi dividido pela superfície específica da TE (0-20cm), igual a $61\text{m}^2/\text{g}$ (tabela 4), obtendo-se $0,28 \cdot 10^{-7} \text{ meq}/\text{cm}^2$. Para obtenção de Ψ_o neste ponto, utilizou-se a equação (2), considerando PESN = 3,65 e pH = 3,5.

$$\Psi_o = 59 (3,65 - 3,5) = +9\text{mV}.$$

b) A carga superficial líquida pela teoria de Gouy-Chapman foi determinada pela equação (7), após substituir Ψ_0 por Ψ_δ . Cálculos para utilização do modelo de Stern foram feitos com as equações (4), (7), (8) e (9).

Para obtenção de σ_2 , σ_1 , σ e Ψ_δ foi utilizada a solução numérica de RAIJ (1971), assumindo-se valores diferentes para Ψ_δ , obtendo-se σ_2 , σ_1 , σ e Ψ_0 nesta ordem. Na tabela 13 do Apêndice aparecem os valores assumidos de Ψ_δ e os demais parâmetros obtidos posteriormente. Como exemplo, utilizaremos os seguintes valores:

$$\Psi_\delta = 5\text{mV}$$

$$c = 0,01\text{M}$$

$$z = 1 \text{ (eletrólito 1:1)}$$

$$\delta = 1\text{Å}$$

Inicialmente foi determinada a carga na dupla camada difusa :

$$\sigma_2 = 1,218 \cdot 10^{-7} \times 0,01^{1/2} \times \sinh(0,0195 \times 1 \times 5)$$

$$\sigma_2 = 0,012 \cdot 10^{-7} \text{ meq/cm}^2$$

A seguir, obteve-se a carga na camada de Stern:

$$\sigma_1 = 16,6 \cdot 10^{-7} \times 1 / 1 + (55,6/0,01) \exp(-0,039 \times 1 \times 5)$$

$$\sigma_1 = 0,004 \cdot 10^{-7} \text{ meq/cm}^2$$

Somando-se σ_2 e σ_1 , obteve-se a carga superficial total:

$$\sigma = (0,012 + 0,004) \cdot 10^{-7} = 0,016 \cdot 10^{-7} \text{ meq/cm}^2$$

Finalmente, com a densidade de carga conhecida, calculou-se o potencial elétrico na dupla camada:

$$\Psi_0 = 181,7 \cdot 10^7 \times 1 \times 0,016 \cdot 10^{-7} + 5 = 8 \text{ mV}$$

Estes valores obtidos de $\sigma_2, \sigma_1, \sigma$ e Ψ_0 (0,012; 0,004; 0,016 e 8) estão destacados na tabela 13. Dados como estes foram usados para construir as curvas das figuras 15, 16 e 17.

Tabela 1A. Dados derivados das curvas de titulação da TE (0-20cm) - PESN = 3,65.

Concentração	Quant. adsorvida		Carga elétrica			
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	ψ_0	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	2,98	-	3,5	+9	1,68	0,28
	1,97	-	3,6	+3	0,67	0,11
	0,95	-	3,7	-3	-0,35	-0,06
	0,07	-	3,8	-8	-1,23	-0,20
	-	0,98	3,9	-15	-2,28	-0,37
	-	2,03	4,1	-26	-3,33	-0,55
0,01 N	2,93	-	3,5	+15	1,63	0,27
	1,97	-	3,5	+3	0,67	0,11
	0,95	-	3,7	-3	-0,35	-0,06
	0,05	-	4,0	-21	-1,25	-0,20
	-	1,00	4,3	-38	-2,30	-0,38
	-	2,05	4,6	-56	-3,35	-0,55
0,001 N	2,87	-	3,3	+21	1,57	0,26
	1,94	-	3,5	+9	0,64	0,10
	0,97	-	3,8	-8	-0,33	-0,05
	0,02	-	4,4	-44	-1,28	-0,21
	-	1,03	5,6	-115	-2,33	-0,38
	-	2,06	6,0	-139	-3,36	-0,55

Tabela 2A. Dados derivados das curvas de titulação da TE (75-95cm) PESN = 3,60.

Concentração	Quant. adsorvida				Carga elétrica	
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	ψ ₀	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	2,98	-	3,5	+6	1,41	0,27
	1,97	-	3,6	0	0,40	0,08
	0,97	-	3,8	-12	-0,60	-0,11
	0,05	-	3,9	-12	-1,52	-0,29
	-	0,99	4,1	-18	-2,56	-0,49
	-	2,04	4,3	-41	-3,61	-0,69
0,01 N	2,93	-	3,4	+12	1,36	0,26
	1,97	-	3,6	0	0,40	0,08
	0,97	-	3,8	-12	-0,60	-0,11
	0,04	-	4,1	-29	-1,53	-0,29
	-	1,01	4,4	-47	-2,58	-0,49
	-	2,05	4,8	-70	-3,62	-0,70
0,001 N	2,87	-	3,3	+18	1,30	0,25
	1,97	-	3,6	0	0,40	0,08
	0,99	-	3,9	-18	-0,58	-0,11
	0,02	-	4,5	-53	-1,55	-0,30
	-	1,03	5,9	-136	-2,60	-0,50
	-	2,06	6,6	-177	-3,63	-0,70

Tabela 3A. Dados derivados das curvas de titulação da LRe (0-20cm) - PESN = 3,65.

Concentração	Quant. adsorvida				Carga elétrica	
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	ψ_0	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	2,63	-	3,0	+38	2,37	0,95
	1,74	-	3,2	+26	1,48	0,59
	0,89	-	3,5	+9	-0,63	-0,25
	0,07	-	3,8	-9	-0,19	-0,08
	-	1,01	4,3	-38	-1,27	-0,51
	-	2,06	5,4	-103	-2,32	-0,95
0,01 N	2,54	-	2,8	+50	2,28	0,91
	1,69	-	3,1	+32	1,43	0,57
	0,83	-	3,4	+15	0,57	0,23
	0,08	-	3,8	-9	-0,20	-0,08
	-	1,02	4,7	-62	-1,30	-0,52
	-	2,06	5,9	-133	-2,32	-0,93
0,001 N	2,54	-	2,8	+50	2,28	0,91
	1,63	-	3,0	+38	1,35	0,54
	0,77	-	3,3	+21	0,49	0,20
	0,04	-	4,1	-26	-0,24	-0,10
	-	1,03	6,3	-156	-1,31	-0,52
	-	2,06	7,3	-215	-2,32	-0,93

Tabela 4A. Dados derivados das curvas de titulação do LRe (80-100cm) - PESN = 6,15.

Concentração	Quant. adsorvida		Carga elétrica			
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	Ψ_0	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	$\frac{-7}{\text{meq} \cdot 10^2 / \text{cm}^2}$
0,1 N	3,09	-	3,9	+133	3,46	1,24
	2,06	-	4,2	+115	2,43	0,87
	1,04	-	4,9	+74	1,41	0,50
	-	-	5,7	+26	0,37	0,13
	-	1,03	6,7	-32	-0,66	-0,24
	-	2,06	7,6	-85	-1,69	-0,60
0,01 N	3,01	-	3,6	+150	3,38	1,21
	2,03	-	3,9	+133	2,40	0,86
	1,03	-	4,4	+103	1,40	0,50
	-	-	5,3	+50	0,37	0,13
	-	1,03	6,9	-44	-0,66	-0,24
	-	2,06	7,9	-103	-1,69	-0,60
0,001 N	2,93	-	3,4	+162	3,30	1,18
	2,00	-	3,7	+144	2,37	0,85
	1,02	-	4,2	+115	1,39	0,50
	-	-	5,2	+56	0,37	0,13
	-	1,03	7,6	-85	-0,66	-0,24
	-	2,05	8,9	-162	-1,68	-0,60

Tabela 5A. Dados derivados das curvas de titulação do LRác-Rib (0-20cm) - PESN = 3,60.

Concentração	Quant. adsorvida				Carga elétrica	
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	Ψ_o	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	2,79	-	3,2	+24	2,29	0,60
	1,89	-	3,4	+12	1,39	0,37
	0,89	-	3,5	+6	0,39	0,10
	0,10	-	3,7	-6	-0,40	-0,10
	-	0,99	4,0	-24	-1,49	-0,39
	-	2,05	4,5	-53	-2,55	-0,67
0,01 N	2,74	-	3,1	+29	2,24	0,58
	1,76	-	3,2	+24	1,26	0,33
	0,89	-	3,5	+6	0,39	0,10
	0,08	-	3,8	-12	-0,42	-0,11
	-	1,01	4,4	-47	-1,51	-0,40
	-	2,06	5,3	-100	-2,56	-0,67
0,001 N	2,67	-	3,0	+35	2,17	0,57
	1,75	-	3,2	+24	1,25	0,33
	0,83	-	3,4	+12	0,33	0,09
	0,04	-	4,1	-29	-0,46	-0,12
	-	1,03	5,7	-124	-1,53	-0,40
	-	2,06	6,4	-165	-2,56	-0,67

Tabela 6A. Dados derivados das curvas de titulação LRác-Rib (100-180cm) - PESN = 5,65.

Concentração de KCl	Quant. adsorvida		pH	ψ_0 mV	Carga elétrica	
	H ⁺	OH ⁻			líquida	
	(meq/100g)				(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	3,05	-	3,7	+115	3,33	1,39
	2,04	-	3,9	+103	2,32	0,97
	1,03	-	4,5	+68	1,31	0,55
	-	-	5,3	+21	0,28	0,12
	-	1,03	6,4	-44	-0,75	-0,31
	-	2,06	7,5	-109	-1,78	-0,74
0,01 N	2,97	-	3,4	+133	3,25	1,35
	1,99	-	3,7	+115	2,27	0,95
	1,02	-	4,2	+85	1,30	0,54
	-	-	5,1	+32	0,20	0,12
	-	1,03	6,8	-68	-0,75	-0,31
	-	2,05	7,9	-133	-1,77	-0,74
0,001 N	2,87	-	3,3	+139	3,15	1,31
	1,97	-	3,6	+121	2,25	0,94
	1,00	-	4,0	+97	1,28	0,53
	-	-	5,0	+38	0,28	0,12
	-	1,03	7,4	-103	-0,75	-0,31
	-	2,05	8,9	-192	-1,77	-0,74

Tabela 7A. Dados derivados das curvas de titulação do LRác-Gua (0-20cm) - PESN = 3,40.

Concentração	Quant. adsorvida				Carga elétrica	
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	Ψ _o	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	2,70	-	3,1	+18	2,18	0,42
	1,74	-	3,2	+12	1,22	0,23
	0,85	-	3,4	0	0,33	0,06
	0,16	-	3,5	-6	-0,36	-0,07
	-	0,96	3,8	-24	-1,48	-0,28
	-	2,03	4,1	-41	-2,55	-0,49
0,01 N	2,67	-	3,0	+24	2,15	0,41
	1,69	-	3,1	+18	1,17	0,22
	0,77	-	3,3	+6	0,25	0,05
	0,13	-	3,6	-12	-0,39	-0,07
	-	0,99	4,1	-41	-1,51	-0,29
	-	2,06	4,8	-83	-2,58	-0,50
0,001 N	2,63	-	2,9	+29	2,11	0,41
	1,69	-	3,1	+18	1,17	0,22
	0,77	-	3,3	+6	0,25	0,05
	0,06	-	3,9	-29	-0,46	-0,09
	-	1,03	5,0	-94	-1,55	-0,30
	-	2,06	5,8	-142	-2,58	-0,50

Tabela 8A. Dados derivados das curvas de titulação do LRác-Gua (100-150cm) - PESN = 5,80.

Concentração	Quant. adsorvida				Carga elétrica	
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	ψ_0	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	3,09	-	3,9	+112	3,44	0,95
	2,07	-	4,3	+88	2,42	0,67
	1,04	-	4,8	+59	1,39	0,39
	-	-	5,5	+18	0,35	0,10
	-	1,03	6,3	-29	-0,68	-0,19
	-	2,06	7,1	-77	-1,71	-0,47
0,01 N	3,04	-	3,7	+124	3,39	0,94
	2,04	-	4,0	+106	2,39	0,66
	1,03	-	4,4	+83	1,38	0,38
	-	-	5,2	+35	0,35	0,10
	-	1,03	6,6	-47	-0,68	-0,19
	-	2,05	7,7	-112	-1,70	-0,47
0,001 N	2,98	-	3,5	+136	3,33	0,92
	2,02	-	3,8	+118	2,37	0,66
	1,02	-	4,2	+94	1,37	0,38
	-	-	5,1	+41	0,35	0,10
	-	1,03	7,1	-77	-0,68	-0,19
	-	2,05	8,3	-147	-1,70	-0,47

Tabela 9A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác mtarg (0-20cm) - PESN = 3,35.

Concentração	Quant. adsorvida		Carga elétrica			
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	ψ_0	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	2,55	-	2,9	+26	2,66	0,45
	1,57	-	3,0	+21	1,28	0,26
	0,70	-	3,2	+9	0,41	0,08
	0,20	-	3,4	-3	-0,09	-0,02
	-	0,91	3,6	-15	-1,20	-0,24
	-	2,01	3,9	-32	-2,30	-0,46
0,01 N	2,49	-	2,7	+38	2,20	0,44
	1,57	-	2,9	+26	1,28	0,26
	0,65	-	3,1	+15	0,36	0,07
	0,21	-	3,4	-3	-0,08	-0,02
	-	0,97	3,9	-32	-1,26	-0,25
	-	2,05	4,6	-74	-2,34	-0,47
0,001 N	2,47	-	2,7	+38	2,18	0,44
	1,57	-	2,9	+26	1,28	0,26
	0,64	-	3,1	+15	0,35	0,07
	0,13	-	3,6	-15	-0,16	-0,03
	-	1,02	4,9	-91	-1,31	-0,26
	-	2,06	5,9	-150	-2,35	-0,47

Tabela 10A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác mtarg (90-110cm) - PESN = 4,30.

Concentração de KCl	Quant. adsorvida		pH	Ψ_0 mV	Carga elétrica	
	H ⁺	OH ⁻			líquida	
	(meq/100g)				(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	3,02	-	3,6	+41	2,63	0,61
	2,02	-	3,8	+29	1,63	0,38
	1,02	-	4,2	+6	0,63	0,15
	-	-	4,8	-29	-0,39	-0,09
	-	1,03	5,7	-83	-1,42	-0,33
	-	2,06	6,7	-142	-2,45	-0,57
0,01 N	2,93	-	3,4	+53	2,54	0,59
	1,96	-	3,6	+41	1,57	0,36
	1,00	-	4,0	+18	0,61	0,14
	0,01	-	4,7	-24	-0,38	-0,09
	-	1,03	5,8	-88	-1,42	-0,33
	-	2,06	7,5	-187	-2,45	-0,57
0,001 N	2,80	-	3,2	+65	2,41	0,56
	1,94	-	3,5	+47	1,55	0,36
	0,97	-	3,8	+29	0,58	0,13
	-	-	4,5	-12	-0,39	-0,09
	-	1,03	6,9	-153	-1,42	-0,33
	-	2,05	8,4	-242	-2,44	-0,57

Tabela 11A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác argare (0-20cm) - PESN = 3,40.

Concentração de KCl	Quant. adsorvida		pH	Ψ mV	Carga elétrica	
	H ⁺	OH ⁻			líquida	
	(meq/100g)				(meq/100g)	meq.10 ⁻⁷ /cm ²
0,1 N	2,39	-	2,7	+41	1,99	0,95
	1,50	-	2,9	+29	1,10	0,52
	0,69	-	3,2	+12	0,29	0,14
	0,16	-	3,5	-6	-0,24	-0,11
	-	0,99	4,1	-41	-1,39	-0,66
	-	2,05	4,8	-83	-2,45	-1,17
0,01 N	2,47	-	2,6	+47	2,07	0,99
	1,49	-	2,8	+35	1,09	0,52
	0,65	-	3,1	+18	0,25	0,12
	0,13	-	3,6	-12	-0,27	-0,13
	-	1,01	4,5	-65	-1,41	-0,67
	-	2,06	5,6	-130	-2,46	-1,17
0,001 N	2,41	-	2,6	+47	2,01	0,96
	1,47	-	3,8	+35	1,07	0,51
	0,59	-	3,0	+24	0,19	0,09
	0,08	-	3,8	-24	-0,32	-0,15
	-	1,03	5,5	-124	-1,43	-0,68
	-	2,06	6,7	-195	-2,46	-1,17

Tabela 12A. Dados derivados das curvas de titulação do LUác argare (40-60cm) - PESN = 6,05.

Concentração	Quant. adsorvida				Carga elétrica	
de KCl	H ⁺	OH ⁻	pH	Ψ ₀	líquida	
	(meq/100g)			mV	(meq/100g)	⁻⁷ meq.10 ² /cm
0,1 N	3,04	-	3,7	+139	3,37	1,09
	2,06	-	4,1	+115	2,39	0,77
	1,03	-	4,7	+80	1,36	0,44
	-	-	5,5	+32	0,33	0,11
	-	1,03	6,4	-21	-0,70	-0,22
	-	2,06	7,5	-85	-1,73	-0,56
0,01 N	2,92	-	3,4	+156	3,26	1,05
	2,01	-	3,8	+133	2,34	0,75
	1,02	-	4,2	+109	1,35	0,43
	-	-	5,2	+50	0,33	0,11
	-	1,03	6,7	-38	-0,70	-0,22
	-	2,06	7,7	-97	-1,73	-0,56
0,001 N	2,87	-	3,3	+195	3,20	1,03
	1,94	-	3,5	+150	2,27	0,73
	1,00	-	4,0	+121	1,33	0,43
	-	-	5,0	+62	0,33	0,11
	-	1,03	7,5	-85	-0,70	-0,22
	-	2,05	8,7	-156	-1,72	-0,55

Tabela 13A. Valores calculados de carga na camada de Stern (σ_1), na camada difusa (σ_2), a carga elétrica líquida na superfície (σ) e o potencial elétrico na dupla camada (ψ_0), para valores selecionados de potencial de Stern (ψ_δ). Considerou-se um eletrólito simétrico 1:1 e $\delta = 1\text{ \AA}$. A carga é dada em 10^{-7} meq/cm^2 e o potencial em mV.*

		Potencial de Stern, ψ_δ								
Conc.		5	10	20	30	50	60	80	110	150
0,1 N	σ_1	0,036	0,044	0,065	0,096	0,207	0,3094			
	σ_2	0,038	0,076	0,154	0,238	0,438	0,5607			
	σ	0,074	0,120	0,219	0,334	0,645	0,8701			
	ψ_0	18	32	60	91	167	218			
0,01 N	σ_1	0,004	0,004	0,007	0,010	0,021	0,031	0,067	0,218	
	σ_2	0,012	0,024	0,049	0,075	0,138	0,177	0,277	0,513	
	σ	0,016	0,028	0,056	0,085	0,159	0,208	0,344	0,731	
	ψ_0	8	15	30	45	78	98	143	243	
0,001 N	σ_1	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,007	0,022	0,104
	σ_2	0,004	0,008	0,015	0,024	0,044	0,056	0,088	0,162	0,358
	σ	0,004	0,008	0,016	0,025	0,046	0,059	0,095	0,184	0,462
	ψ_0	6	11	23	35	58	71	97	143	234

* adaptado de RAU (1971).