

PONTO DE EFEITO SALINO NULO E SUAS RELAÇÕES COM PROPRIEDADES MINERALÓGICAS E QUÍMICAS DE LATOSSOLOS BRASILEIROS¹

MARX LEANDRO NAVES SILVA², NILTON CURI³, JOÃO JOSÉ GRANATE DE SÁ E MELO MARQUES⁴,
LUIZ ROBERTO GUIMARÃES GUILHERME e JOSÉ MARIA DE LIMA³

RESUMO - O ponto de efeito salino nulo (PESN) é um importante parâmetro para caracterização de cargas superficiais dos colóides do solo, pois em relação ao pH atual, permite determinar a carga superficial líquida das partículas. Neste estudo, determinou-se o PESN de latossolos de áreas experimentais das várias regiões geográficas brasileiras e correlacionou-se esse parâmetro com as características mineralógicas e químicas desses solos bem como com os valores do potencial elétrico obtido através dos modelos de Gouy-Chapman e Stern para avaliar o potencial elétrico. O PESN foi maior nos latossolos com maiores teores de gibbsita e menor nos latossolos com maiores teores de caulinita, de óxidos de Si ("totais") e de Fe (oxalato) e com maiores Ki e Kr. As relações mineralógicas e químicas apresentaram melhores correlações com o PESN do que os teores absolutos, em especial o Ki. O potencial elétrico dos solos estudados se ajusta melhor ao modelo de Gouy-Chapman do que ao de Stern.

Termos para indexação: PESN, cargas superficiais, potencial elétrico.

POINT OF ZERO SALT EFFECT AND ITS RELATIONSHIP WITH MINERALOGICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF BRAZILIAN OXISOLS

ABSTRACT - The point of zero salt effect (PZSE) is an important parameter to study the surface charge of soil colloids, since, in relation to the actual pH, it allows to determine the net surface charge of soil particles. This paper aimed to determine the PZSE of oxisols of the experimental areas from the various Brazilian geographic regions and to correlate this parameter with electrochemical properties and mineralogical and chemical characteristics of these soils, as well as with the electrical potential of soil particles obtained by the Gouy-Chapman and Stern models. The PZSE was higher in those oxisols with higher gibbsite contents, and lower in those oxisols with higher contents of kaolinite, "total" Si and oxalate-Fe oxides, and with higher Ki and Kr. The mineralogical and chemical ratios presented higher correlations with PZSE than the absolute amounts, specially the Ki. The electric potential of the studied soils fits better to the Gouy-Chapman model than to the Stern one.

Index terms: PZSE, surface charge, electric potential.

¹ Aceito para publicação em 27 de maio de 1996.

Trabalho apresentado no XXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Goiânia (GO), 25 a 31 de julho de 1993.

² Eng. Agr., M.Sc., EMBRAPA-Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPq), R. Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro, RJ.

³ Eng. Agr., Ph.D., Prof., Dep. de Ciência do Solo, UFLA, Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, MG.

⁴ Eng. Agr., Aluno de Mestrado do CPGSNP-UFLA.

INTRODUÇÃO

O ponto de efeito salino nulo (PESN) representa um valor de pH em que a concentração salina da solução, numa suspensão solo:solução, não tem efeito na carga da superfície das partículas do solo (Sposito, 1989). A comparação entre o pH do solo e o PESN permite definir se a carga superficial líquida das partículas é positiva ($\text{pH} < \text{PESN}$), negativa

(pH > PESN), ou nula (pH = PESN). A determinação quantitativa dessa carga também é possível. O PESN é, portanto, um dos parâmetros mais importantes para a descrição dos fenômenos eletroquímicos de solos com cargas variáveis (Raij, 1973; Sakurai et al., 1989; Alleoni & Camargo, 1992).

As reações de superfície que envolvem as cargas elétricas dos colóides sobressaem-se, mesmo sob o ponto de vista físico, pois desempenham importante papel na floculação e dispersão das partículas (Costa et al., 1984; Sumner, 1992); no aspecto químico, as cargas superficiais definem a capacidade de troca de cátions e ânions (Uehara, 1978), e governam a capacidade de adsorção (específica e não-específica) e dessorção dos solos e o nível de resposta ao manejo (Espinoza et al., 1975; Gallez et al., 1976; Uehara, 1978; Stoop, 1980).

Os latossolos apresentam caracteristicamente predomínio de argilominerais 1:1 e óxidos (termo inclusivo para óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos) de ferro e de alumínio na fração argila. A presença do grupo OH na superfície dos óxidos e faces quebradas das partículas de caulinita faz com que a maioria absoluta das cargas sejam dependentes de pH, sendo portanto consideradas cargas variáveis. A origem destas cargas está ligada ao ganho ou perda de H⁺ na superfície dos colóides do solo.

O pH de solos bastante intemperizados tende a deslocar-se em direção ao PESN (Uehara, 1978). Assim, a compreensão do comportamento químico e físico desses solos passa pelo entendimento da influência das propriedades do solo sobre o PESN, uma vez que a diferença entre esse valor e o pH do solo afeta o balanço de cargas na superfície das partículas.

O PESN do solo depende fundamentalmente do teor e grau de decomposição da matéria orgânica e da composição mineralógica da fração argila. Valores mais altos de PESN são atribuídos a maiores teores de óxidos de Fe e de Al, e valores mais baixos, a maiores teores de caulinita e matéria orgânica (Raij & Peech, 1972; Raij, 1973; El-Swaify & Tama, 1978). Pelo fato de a matéria orgânica apresentar naturalmente valores baixos de PESN, o horizonte A frequentemente apresenta PESN mais baixo que o horizonte B (Raij, 1973; Gallez et al., 1976; Chaves & Trajano, 1992).

As diferentes regiões brasileiras apresentam latossolos com grau de intemperismo diversificado, e portanto, fornecem excelente material para o estudo de correlações entre o PESN e as propriedades associadas ao grau de intemperismo.

O objetivo deste trabalho foi determinar o PESN de latossolos de estações experimentais nas várias regiões geográficas brasileiras, e o grau de correlação entre o PESN e as características mineralógicas e químicas desses solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de 19 latossolos localizados em áreas experimentais nas várias regiões geográficas brasileiras (Fig. 1). A classificação dos solos e sua localização encontram-se na Tabela 1.

A análise granulométrica do solo foi realizada pelo método da pipeta (Day, 1965), empregando-se NaOH 0,1 N como dispersante químico, e agitação rápida (12.000 rpm) durante dez minutos. A superfície específica foi determinada na fração TFSA segundo o método proposto por Heilman et al. (1965), que utiliza o éter monoetilico do etileno glicol (EMEG), como fase adsorvida.

Os componentes do complexo sortivo, pH em água e em KCl, carbono orgânico e óxidos extraídos pelo ataque sulfúrico (SiO₂t, Al₂O₃t, Fe₂O₃t) foram determinados segundo Vettori (1969) e EMBRAPA (1979). Determinaram-se na fração argila os teores de óxidos de ferro livres totais (Fe₂O₃d) após extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) e de óxidos de ferro menos cristalinos (Fe₂O₃o) extraídos pelo oxalato de amônio, segundo o método de Schwertmann (1964). Na fração argila desferrificada foram quantificadas caulinita (Ct) e gibbsita (Gb), através da análise térmica diferencial (ATD). Todos os valores determinados na fração argila foram corrigidos para a fração TFSA.

O PESN foi determinado em três repetições, utilizando-se 5 g da fração TFSA, aos quais adicionaram-se 25 ml de soluções de NaCl (0,1 N; 0,01 N e 0,001 N) em seis frascos para cada concentração de NaCl, sendo três para adição de base (NaOH) e três para adição de ácido (HCl). A suspensão foi equilibrada por 72 horas. Após esse período, foi medido o pH e adicionado 1 ml de solução 0,02 M de HCl ou NaOH. A suspensão foi deixada novamente em equilíbrio por mais 72 horas. O tempo de 72 horas foi escolhido pelo fato de os valores de pH não sofrerem alteração após esse período, sendo portanto o sistema considerado em equilíbrio. As adições de ácido ou base foram repetidas até que os valores de pH se aproximassem de três,

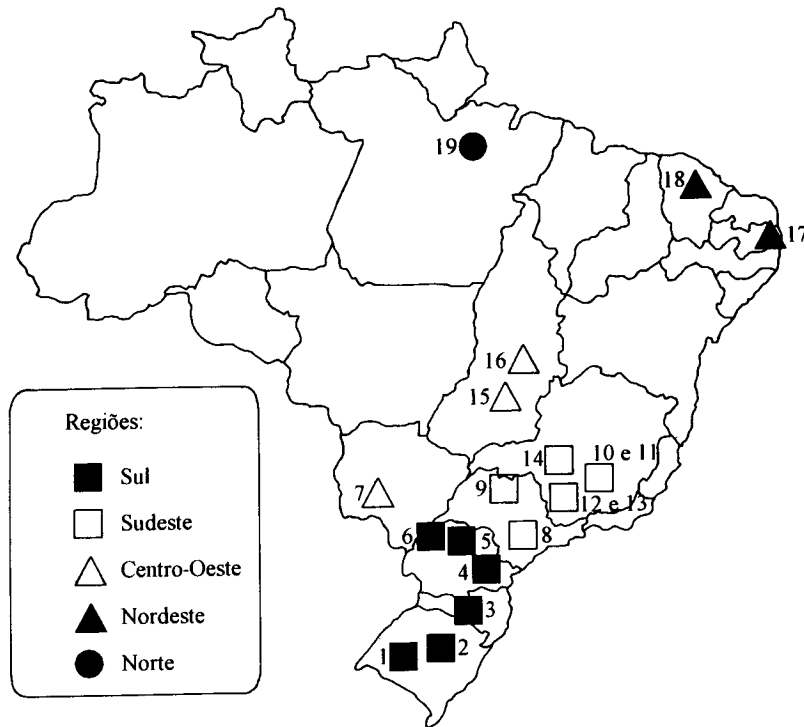


FIG. 1. Localização dos solos estudados.

TABELA 1. Classificação e localização dos solos estudados.

Solo	Classificação	Localização
1	Latossolo Roxo distrófico textura argilosa fase floresta subtropical	Ijuí-RS
2	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase floresta subtropical	Passo Fundo-RS
3	Latossolo Roxo distrófico textura argilosa fase floresta subtropical alta mista com araucárias	Chapecó-SC
4	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase floresta tropical perenifólia	Ponta Grossa-PR
5	Latossolo Roxo eutrófico textura argilosa fase floresta tropical subperenifólia	Londrina-PR
6	Latossolo Vermelho-Escuro álico textura média fase floresta tropical subperenifólia	Paranavaí-PR
7	Latossolo Roxo eutrófico textura muito argilosa fase floresta subperenifólia	Dourados-MS
8	Latossolo Roxo distrófico textura muito argilosa fase floresta tropical subcaducifólia	Campinas-SP
9	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase floresta latifoliada tropical	Jaboticabal-SP
10	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura muito argilosa fase cerrado tropical subcaducifólio	São João Del Rei-MG
11	Latossolo Variação Una distrófico textura muito argilosa fase cerrado tropical subcaducifólio	São João Del Rei-MG
12	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura muito argilosa fase cerrado	Lavras-MG
13	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura muito argilosa fase cerrado	Lavras-MG
14	Latossolo Vermelho-Escuro álico textura muito argilosa fase cerrado tropical subcaducifólio	Sete Lagoas-MG
15	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase cerrado tropical subcaducifólio	Goiânia-GO
16	Latossolo Vermelho-Escuro álico textura argilosa fase cerrado subcaducifólio	Planaltina-DF
17	Latossolo Vermelho-Amarelo álico textura média fase floresta subperenifólia	Areia-PB
18	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média fase floresta subperenifólia	Ubajara-CE
19	Latossolo Amarelo álico textura argilosa fase floresta equatorial subperenifólia	Tomé Açu-PA

com adição de ácido, e oito com adição de base. Os valores do PESN foram obtidos graficamente mediante o ponto de intersecção das curvas para cada concentração de NaCl (Fig. 2). A marcha analítica adotada baseia-se no método de Raij (1973).

O valor do potencial de superfície (ψ_o), expresso em mV, foi calculado usando-se a equação de Nernst, simplificada por Raij & Peech (1972):

$$\psi_o = 59,1 (\text{PESN} - \text{pH}) \quad (1)$$

A carga superficial líquida (σ) foi calculada segundo os modelos de Gouy-Chapman e Stern (Alleoni & Camargo, 1994b). A densidade de carga superficial líquida foi calculada conforme simplificações adotadas para facilitar a utilização desses modelos teóricos (Raij, 1971; Alleoni & Camargo, 1994b), da seguinte forma:

a) Modelo de Gouy-Chapman:

$$\sigma_{GC} = 1,218 \cdot 10^{-7} C^{0,5} \sinh(0,0195 \cdot Z \cdot \psi_o) \quad (2)$$

onde: σ_{GC} é a densidade de carga superficial líquida em $\text{mmol}_c \text{cm}^{-2}$; C é a concentração molar do eletrólito na solução de equilíbrio; Z é a valência do íon na solução; e ψ_o é o potencial elétrico total calculado pela equação (1) em mV.

b) Modelo de Stern:

$$\sigma_1 = 16,6 \cdot 10^{-7} Z \cdot [1 + (55,6 \cdot C^{-1}) \exp(-0,039 \cdot Z \cdot \psi_o)]^{-1} \quad (3)$$

$$\sigma_2 = 1,218 \cdot 10^{-7} \cdot C^{0,5} \cdot \sinh(0,0195 \cdot Z \cdot \psi_o) \quad (4)$$

$$\sigma_s = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (5)$$

$$\psi_o = 1,817 \cdot 10^{10} \cdot \delta \cdot \sigma_s + \psi_a \quad (6)$$

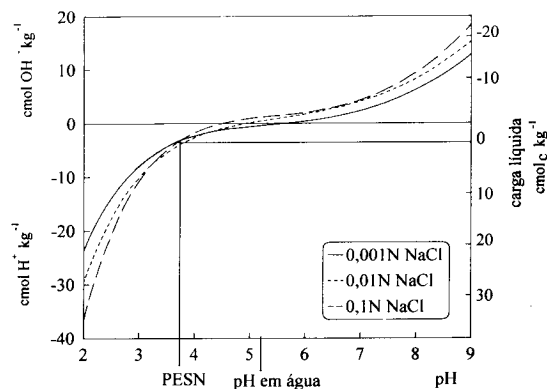


FIG. 2. Curvas de variação de cargas superficiais e pH em três concentrações eletrolíticas, utilizadas para determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN) e da densidade de cargas pelo método gráfico (σ_o).

onde: σ_1 é a densidade de carga na camada de Stern ($\text{mmol}_c \text{cm}^{-2}$); σ_2 é a densidade de carga na camada difusa ($\text{mmol}_c \text{cm}^{-2}$); σ_s é a densidade de carga superficial líquida em $\text{mmol}_c \text{cm}^{-2}$; ψ_o é o potencial elétrico na camada de Stern (mV); δ é a espessura da camada de Stern (ηm). Os demais parâmetros são os mesmos da equação (2). Como os valores de ψ_o e δ são desconhecidos, empregaram-se os valores aproximados usados por Raij & Peech (1972). Considerou-se a espessura da camada de Stern (δ) igual a 0,1 ηm (Raij 1971; Alleoni & Camargo, 1994b) e admitiram-se diferentes valores para ψ_o conforme Raij (1971).

As densidades de carga superficial (σ_c) foram determinadas graficamente na curva de titulação potenciométrica da concentração 0,01 N de NaCl. O valor de carga ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) para um valor correspondente de pH, dividido pelo valor da superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), fornece o valor da densidade de carga superficial em $\text{mmol}_c \text{cm}^{-2} \cdot 10^{-4}$ (Pérez et al., 1993).

Os resultados de PESN foram submetidos a testes de correlação com os resultados das análises químicas e mineralógicas, bem como das relações extraídas desses resultados. O teste de Student foi aplicado para avaliar a significância dos coeficientes de correlação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físicas, químicas e mineralógicas e algumas relações destas são apresentadas na Tabela 2. Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades eletroquímicas dos solos estudados. De modo geral, os valores de PESN tenderam a ser mais elevados nos solos das regiões Sudeste e Centro-Oeste (solos 7 a 16), e mais baixos nos das regiões Sul (solos 1 a 6), e Norte e Nordeste (solos 17 a 19). Estes resultados, de certa forma, estão relacionados com o processo de intemperismo dos solos, uma vez que este tende a ser mais ativo e intenso na região central do Brasil, conforme expresso pelos seus valores bem mais elevados de gibbsita (Tabela 2). Todos os solos estudados, com exceção do solo 11, apresentaram PESN menor que pH, resultando em carga líquida negativa na superfície das partículas. Valores semelhantes a estes foram encontrados por vários autores (Costa et al., 1984; Siqueira et al., 1990; Chaves & Trajano, 1992; Alleoni & Camargo, 1994a).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das correlações levadas a efeito entre o PESN e as propriedades apresentadas nas Tabelas 2 e 3. Observa-se que o PESN correlaciona-se negativamente com

TABELA 2. Propriedades mineralógicas, químicas e relações destas para os solos estudados¹.

Solo	Ct	Gb	Ataque sulfúrico			Ki	Kr	Fe ₂ O ₃		Fe _d /Fe _t	Fe _d /Fe _d	MO	SE
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			DCB	Ox.				
			g kg ⁻¹					g kg ⁻¹					
1	290	40	199	182	210	1,9	0,9	80	3,7	0,38	0,05	26	187,6
2	80	30	149	143	63	1,8	1,2	38	2,8	0,60	0,07	31	139,7
3	430	50	246	217	139	1,9	1,2	62	4,7	0,44	0,08	45	196,6
4	220	110	172	220	178	1,3	0,7	87	2,5	0,49	0,03	22	166,1
5	280	150	253	270	268	1,6	0,8	119	6,0	0,44	0,05	14	182,3
6	90	10	42	66	27	1,1	0,8	11	0,7	0,41	0,06	9	90,4
7	250	70	203	213	301	1,6	0,7	76	3,2	0,25	0,04	13	169,9
8	190	110	161	208	178	1,3	0,7	78	3,0	0,44	0,04	26	166,6
9	170	140	114	192	100	1,0	0,7	51	2,1	0,51	0,04	29	147,0
10	70	230	76	294	170	0,4	0,3	27	0,1	0,16	0,01	41	199,4
11	110	210	104	271	117	0,7	0,5	25	0,3	0,21	0,01	34	146,3
12	190	530	159	270	125	1,0	0,7	46	2,2	0,37	0,05	33	156,1
13	220	270	141	330	110	0,7	0,5	60	0,3	0,54	0,05	48	182,6
14	310	160	234	319	120	1,2	0,9	73	3,4	0,61	0,05	38	171,6
15	10	240	95	241	108	0,7	0,5	59	2,2	0,55	0,04	30	145,3
16	240	50	150	187	88	1,4	0,9	52	3,1	0,59	0,06	41	159,8
17	290	20	135	149	39	1,5	1,2	15	1,8	0,38	0,12	43	162,9
18	20	20	46	75	15	1,0	0,9	09	0,9	0,60	0,10	26	91,0
19	260	20	124	135	33	1,6	1,2	10	0,7	0,30	0,07	16	103,1

¹ Ct = caulinita; Gb = gibbsita; Ki = relação molecular entre SiO₂ e Al₂O₃; Kr = relação molecular entre SiO₂ e (Al₂O₃+Fe₂O₃); DCB = Fe₂O₃ extraído pelo ditionito citrato bicarbonato; Ox. = Fe₂O₃ extraído pelo oxalato de amônio; MO = matéria orgânica; SE = superfície específica.

os teores de caulinita, e positivamente com os de gibbsita. Estes resultados são condizentes com a literatura, que salienta que a caulinita tende a abaixar o PESN médio do solo, dado o seu baixo ponto isoelétrico, entre 4 e 5 (Sposito, 1989), e a gibbsita, cujo ponto isoelétrico é próximo a 8, tende a aumentar esse valor (Keng & Uehara, 1974; Gallez et al., 1976; Nascimento et al., 1988; Alleoni & Camargo, 1994a). A correlação (r) eleva-se quando se analisa a relação entre gibbsita e caulinita (Gb/(Gb+Ct)), o que mostra que o teor relativo é mais importante do que o teor isolado de determinado mineral. A melhor correlação obtida com as relações evidencia que o PESN é o resultado do balanço do ponto isoelétrico desses componentes no solo.

Entre os óxidos "totais", apenas o de silício apresentou correlação negativa significativa, em concordância com Schwertmann & Fechter (1982), e mostrou comportamento semelhante ao da caulinita, o que se justifica pela alta correlação entre os teores deste componente com os teores de caulinita nos latossolos (Resende et al., 1987). As relações

moleculares Ki e Kr (Tabela 3) apresentaram valores inferiores a 2,0 e 1,5, respectivamente, evidenciando avançado grau de intemperismo dos solos e justificando os valores encontrados com relação ao PESN. Estes índices foram os que apresentaram as maiores correlações entre as variáveis mineralógicas e químicas, sobretudo o Ki (Tabela 4). Quanto menor o Ki ou Kr, maior o grau de intemperismo e maior o PESN; estes dados corroboram os de Nascimento et al. (1988), que obtiveram resultados similares estudando o horizonte B de latossolos do Sudeste e Sul do Brasil.

Os valores de PESN não apresentaram correlação significativa com os valores absolutos dos óxidos de ferro "totais" e livres (Fe₂O_{3t} e Fe₂O_{3d}, respectivamente) (Tabela 4). Entretanto, a correlação com a relação Fe₂O_{3d}/Fe₂O_{3t} reafirma a tendência dos valores do PESN de se correlacionarem melhor com as relações do que com os valores absolutos. Quanto menor a relação Fe₂O_{3d}/Fe₂O_{3t}, maiores os valores do PESN, diferindo do esperado, pois Fe₂O_{3d}/Fe₂O_{3t}

TABELA 3. Propriedades eletroquímicas dos solos estudados¹.

Solo	PESN	pH		Δ pH	ψ_0	σ_g
		H ₂ O	KCl			
1	3,6	4,8	3,8	-1,0	mV -70,92	--- mmol _c cm ⁻² 10 ⁻⁸ --- -3,60
2	3,4	4,2	3,8	-0,4	-47,28	-5,48
3	3,4	5,1	4,2	-0,9	-100,47	-5,92
4	3,8	5,1	4,5	-0,6	-76,83	-2,60
5	3,6	4,7	4,1	-0,6	-65,01	-2,33
6	4,1	4,4	3,9	-0,5	-17,73	-0,36
7	4,1	5,4	4,7	-0,7	-76,83	-3,03
8	3,8	5,1	4,5	-0,6	-76,83	-2,07
9	3,8	5,3	4,5	-0,8	-88,65	-2,75
10	4,4	4,7	4,5	-0,2	-17,10	-0,28
11	4,4	4,3	4,4	+0,1	+5,90	+0,17
12	4,1	5,0	4,3	-0,7	-53,19	-0,59
13	3,6	5,1	4,3	-0,8	-65,01	-1,47
14	4,0	4,6	4,1	-0,5	-35,46	-1,70
15	4,0	4,7	4,2	-0,5	-41,37	-1,51
16	3,8	4,7	4,2	-0,5	-53,19	-2,05
17	3,6	5,2	4,2	-1,0	-94,56	-3,35
18	3,8	4,9	4,1	-0,8	-65,01	-2,83
19	3,5	5,0	4,2	-0,8	-88,65	-2,20

¹PESN = ponto de efeito salino nulo; Δ pH = pH KCl - pH H₂O; ψ_0 = potencial de superfície; σ_g = densidade de carga superficial determinada pelo método gráfico.

aproximando-se da unidade deveria indicar maior PESN. Considerando-se que para a determinação do Fe₂O₃d foram feitas apenas duas extrações com DCB, uma possível explicação para esta correlação negativa é que os óxidos de ferro com elevada substituição isomórfica de Fe por Al, mais bem cristalizados e/ou de tamanho maior, são extremamente resistentes ao ataque com DCB (Norrish & Taylor, 1961; Schwertmann, 1984), mas têm importante atuação na elevação do PESN. Assim sendo, em alguns dos solos, baixas relações Fe₂O₃d/Fe₂O₃t (que se relacionam com altos PESN), podem não refletir o real teor de Fe₂O₃d do solo. Outra correlação negativa encontrada foi entre o PESN e o Fe₂O₃o, melhorada na relação Fe₂O₃o/Fe₂O₃d, o que certamente se deve à maior reatividade das formas menos cristalinas e à interação destas formas de ferro com a sílica, e, principalmente com a matéria orgânica presentes,

que contribuem para o abaixamento do PESN (Schwertmann & Fechter, 1982).

Embora os teores de matéria orgânica não tenham apresentado correlação significativa com os valores de PESN (Tabela 4), a matéria orgânica (Tabela 2) certamente contribui para que os valores de PESN permaneçam na faixa de 3,4 a 4,4 (Tabela 3), como mostra o trabalho de Alleoni & Camargo (1994a), que encontrou valores variando de 3,4 a 3,6 e 5,6 a 6,0, respectivamente, nas camadas superficial e subsuperficial do solo. Estes autores atribuem esta elevação do PESN em profundidade à redução dos teores de matéria orgânica. A baixa correlação encontrada neste trabalho se deve, provavelmente, à diversidade do material de origem e de condições de clima na formação dos solos, uma vez que eles são provenientes de diversas partes do País. Contudo, isto enfatiza o importante papel da matéria orgânica

no manejo sustentável dos latossolos, particularmente nos mais intemperizados.

Siqueira et al. (1990), trabalhando com vários solos, observaram que a matéria orgânica contribui para maior abaixamento do PESN nos solos mais intemperizados (de carga variável). Os autores sugere-

rem que a matéria orgânica provoca o abaixamento do PESN, sem constatarem, entretanto, uma correlação significativa entre o PESN e o conteúdo desta. Isso sugere que o tipo e grau de decomposição da matéria orgânica tem mais efeito, em interações no solo, do que o próprio teor dela.

Os valores de PESN apresentaram correlação significativa com os de ΔpH (Tabela 4), o que mostra que, à medida que o ΔpH se aproxima de zero ou se torna mais positivo, há correspondente aumento do PESN. Comportamento semelhante foi encontrado por Nascimento et al. (1988) no horizonte B de latossolos.

Os valores de σ_G (Tabela 3) apresentaram correlação positiva e significativa com os valores de PESN (Tabela 4); isto mostra que quanto maior o valor do PESN, menor a carga líquida negativa, e maior a possibilidade de carga líquida positiva nestes solos.

A Tabela 5 mostra alguns valores de σ_1 , σ_2 , σ_s e ψ_0 , calculados por meio das equações (3), (4), (5) e (6), assumindo valores de ψ_δ para determinação dos modelos de Gouy-Chapman (σ_{GC}) e Stern (σ_s). Na Fig. 3, é apresentada uma comparação entre o potencial elétrico (ψ_0) e a carga líquida das amostras obtidas graficamente, bem como os valores calculados pelos modelos de Gouy-Chapman (σ_{GC}) e Stern (σ_s). Os resultados obtidos com as medições na concentração salina 0,01 N, mostraram que o modelo de Gouy-Chapman é o que apresenta melhor aproximação aos dados de densidade de carga superficial líquida, o que corrobora os resultados obtidos por Laverdière & Weaver (1977) e por Alleoni & Camargo (1994b).

TABELA 4. Coeficientes de correlação de Pearson (r) para os solos estudados.

Variáveis ¹	PESN ²
Ct	-0,480*
Gb	0,467*
Gb/(Gb+Ct)	0,609*
SiO _{2t}	-0,404*
Al ₂ O _{3t}	0,296 ^{n.s.}
Fe ₂ O _{3t}	0,147 ^{n.s.}
Ki	-0,724*
Kr	-0,656*
Fe ₂ O _{3d}	-0,069 ^{n.s.}
Fe ₂ O _{3d} /Fe ₂ O _{3t}	-0,486*
Fe ₂ O _{3o}	-0,619*
Fe ₂ O _{3o} /Fe ₂ O _{3d}	-0,637*
MO	-0,358 ^{n.s.}
ΔpH	0,674*
σ_G	0,696*

¹ Ct = caulinita; Gb = gibbsita; SiO_{2t} = óxido de silício extraído pelo ataque sulfúrico; Al₂O_{3t} = óxido de alumínio extraído pelo ataque sulfúrico; Fe₂O_{3t} = óxido de ferro extraído pelo ataque sulfúrico; Ki = relação molecular entre SiO_{2t} e Al₂O_{3t}; Kr = relação molecular entre SiO_{2t} e (Al₂O_{3t}+ Fe₂O_{3t}); Fe₂O_{3d} = óxido de ferro extraído pelo ditionito citrato bicarbonato; Fe₂O_{3o} = óxido de ferro extraído pelo oxalato de amônio; MO = matéria orgânica; ΔpH = pH KCl - pH H₂O; σ_G = densidade de carga superficial determinada pelo método gráfico.

² n.s. = não significativo; * = significativo a 5 %.

TABELA 5. Densidade de carga na camada de Stern (σ_1), na camada difusa (σ_2), densidade de carga superficial total (σ_s) e potencial elétrico (ψ_0) na dupla camada, para valores selecionados de potencial elétrico na camada de Stern (ψ_δ). Adaptado de Raji (1971) e Alleoni & Camargo (1994b)¹.

	ψ_δ				
	5	10	20	50	80
σ_1	0,04	0,04	0,07	0,21	0,67
σ_2	0,12	0,24	0,49	1,38	2,77
σ_s	0,16	0,28	0,56	1,59	3,44
ψ_0	8	15	30	79	143

¹ Considerou-se: C = 0,01 M; Z = 1; δ = 0,1 ηm ; ψ_δ e ψ_0 em mV; σ_1 , σ_2 e σ_s em mmol_c cm⁻² 10⁻⁴.

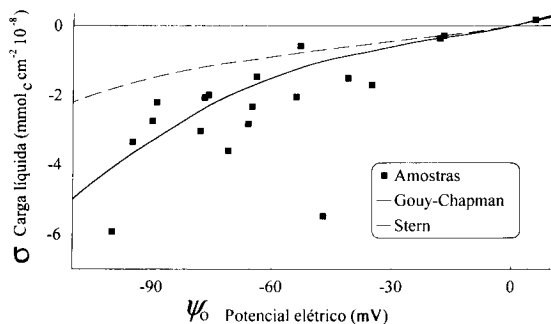


FIG. 3. Potencial elétrico e densidade de carga líquida calculada das amostras, numa solução de NaCl 0,01 N, e modelos teóricos de Gouy-Chapman e Stern.

CONCLUSÕES

1. Os valores do ponto de efeito salino nulo (PESN) correlacionam-se melhor com as relações químicas, especialmente com o K_i (correlação negativa), e mineralógicas, do que com os teores absolutos de gibbsita e caulinita nos solos estudados.

2. O PESN não apresenta correlação significativa com os teores de matéria orgânica.

3. O modelo de Gouy-Chapman apresenta melhor aproximação à densidade de carga líquida superficial na concentração de 0,01N.

AGRADECIMENTOS

A O.A. Camargo e F. Lombardi Neto (IAC); R.A. Dhein (COTRIJUI); J.E. Denardin (EMBRAPA-CNPT); M. Veiga (EPAGRI); C. Castro Filho (IAPAR); L.C. Hernani e C.H. Kurihara (EMBRAPA-CPAO); M. Martins Filho e V.P. Pereira (UNESP); D.P. Santana (EMBRAPA-CNPS); L.D. Costa (EMBRAPA-CNPS-CRGO); D.V.S. Resck (EMBRAPA-CPAC); I.F. Silva (UFPPB); J.R.C. Silva (UFCE); T.E. Rodrigues (EMBRAPA-CNPS-CRN), que gentilmente enviaram amostras de solos.

REFERÊNCIAS

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo: proposição de nomenclatura. *Boletim Informativo*, SBCS, v.18, p.5-11, 1992.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Pontos de efeito salino nulo de Latossolos ácidos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.18, p.175-180, 1994a.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a Latossolos ácidos paulistas. *Scientia Agricola*, v.51, p.207-214, 1994b.

CHAVES, L.H.G.; TRAJANO, M.D.M. Determinação do ponto de carga zero e das cargas elétricas do horizonte Ap de solos do Estado da Paraíba. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.16, p.415-418, 1992.

COSTA, L.M.; MORAIS, E.J.; RIBEIRO, A.C.; FONSECA, S. Cargas elétricas de um Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes coberturas vegetais. *Revista Ceres*, v.31, p.315-319, 1984.

DAY, P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C.A. *Methods of soil analysis*. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v.1, p.545-566.

EL-SWAIFY, S.A.; TAMA, K. Change, colloidal and structural stability interrelationships for oxidic soils. In: EMERSON, W.W. *Modification of soil structure*. [S.l.]: Wiley Interscience, 1978. p.41-49.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo (Rio de Janeiro, RJ). *Manual de métodos de análise do solo*. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1979. 1v.

ESPINOZA, W.; GAST, R.G.; ADAMS JUNIOR, R.S. Charge characteristics and nitrate retention by two Andepts from South-Central Chile. *Soil Science Society of America Journal*, v.39, p.842-846, 1975.

GALLEZ, A.; JUO, A.S.R.; HERBILLON, A.J. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. *Soil Science Society of America Journal*, v.40, p.601-607, 1976.

HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALEZ, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil surface area. *Soil Science*, v.100, p.409-413, 1965.

KENG, J.C.W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy, and taxonomy of oxisols and ultisols. *Soil and Crop Science Society of Florida, Proceedings*, v.33, p.119-126, 1974.

LAVERDIÈRE, M.R.; WEAVER, R.M. Charge characteristics of spodic horizons. *Soil Science Society of America Journal*, v.41, p.505-510, 1977.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, v.3, p.317-327, 1960.

- NASCIMENTO, R.A. de M.; CUNHA, L.H.; RAMOS, D.P. Comparação 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 APETIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1988. p.365-390.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal of Soil Science**, v.12, p.294-306, 1961.
- PÉREZ, D.V.; RAMOS, D.P.; NASCIMENTO, R.A.M.; BARRETO, W.O. Propriedades eletroquímicas de horizontes B texturais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.17, p.157-164, 1993.
- RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v.32, p.337-347, 1973.
- RAIJ, B. van. **Electrochemical properties of some Brazilian soils**. Ithaca: Cornell University, 1971. 144p. Tese de Doutorado.
- RAIJ, B. van; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America. Proceedings**, v.36, p.587-593, 1972.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.11, p.17-23, 1987.
- SAKURAI, K.; OHDATE, Y.; KYUMA, K. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.35, p.21-31, 1989.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung Düngung Bodenkunde**, v.105, p.194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. Iron oxides in some ferruginous soils of India. **Clay Research**, v.3, p.23-30, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites, and its relation to adsorbed silicate. **Clay Minerals**, v.17, p.471-476, 1982.
- 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**, v.14, p.7-11, 1990.
- SPOSITO, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. **Chimia**, v.43, p.169-176, 1989.
- STOOP, W.A. Ion adsorption mechanisms in oxidic soils: implication for point of zero charge determinations. **Geoderma**, v.23, p.303-314, 1980.
- SUMNER, M.E. The electrical double layer and clay dispersion. In: SUMNER, M.E.; STEWART, B.A. **Soil crusting: chemical and physical processes**. [S.l.]: Lewis Publishers, 1992. p. 1-31.
- UEHARA, G. The chemistry and physics of low activity clays. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 1., 1977, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1978. p.21-26.
- VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7).