

RECURSO SOLO

PROPRIEDADES E USOS

Ramom Rachide Nunes

Maria Olímpia de Oliveira Rezende

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Química e Física Molecular

São Carlos, SP

© 2015

Qualquer parte desta publicação pode ser reproduzida, desde que citada a fonte.
Todos os direitos desta edição são reservados aos Autores.

Recurso solo : propriedades e usos / Ramom Rachide Nunes
e Maria Olímpia Oliveira Rezende (organizadores). - 1.
ed. . - São Carlos : Editora Cubo, 2015.

E-BOOK

EPUB

ISBN 978-85-60064-65-6

1. Solos. I. Nunes, Ramom Rachide, org. II. Rezende,
Maria Olímpia Oliveira, org.



CAPÍTULO 7

Fase Líquida: a Solução do Solo

Daniel Vidal Pérez
Michelle Machado Rigo
Mônica da Costa Marques

1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

O solo é constituído por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicas, formadas por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial, das extensões continentais da terra (EMBRAPA, 2006). É considerado como uma massa porosa, com parte dos espaços vazios normalmente ocupados por uma solução aquosa que contém diversos solutos, influentes no desenvolvimento das plantas (MIRANDA et al, 2006).

A fase líquida do solo, geralmente é abordada sob dois aspectos: o primeiro é o aspecto quantitativo, e se preocupa com a quantidade de água existente no solo, seu movimento em função de gradientes de energia,

permeabilidade de solo, sendo com frequência chamada de água do solo; o segundo aspecto, a fase líquida do solo é abordada qualitativamente, procurando analisar os íons nela dissolvidos e os efeitos de sua concentração no comportamento no solo e nas plantas. Sob este aspecto, é chamada de solução do solo. Em relação ao aspecto de fertilidade, a água é o veículo de absorção dos nutrientes que são liberados da fase sólida (SANTOS apud Reichert, 2007).

Conforme, Tan (1998) a água do solo é repositória de sólidos dissolvidos e gases, sendo por isso, reconhecida como a solução do solo, ou seja, o meio em que a maioria das reações químicas do solo se desenvolve. Várias são as definições do termo solução do solo (Adams, 1974; Berton, 1989; Tan, 1993; Wolt, 1994; Ritchie & Sposito, 1995, Souza et al., 2013). Contudo, Sposito (1989) definiu-a como sendo “a fase líquida e aquosa cuja composição é influenciada pelos fluxos de matéria e energia que ocorrem dentro dela e na sua vizinhança, além da ação do campo gravitacional da Terra”. E de acordo com Souza et al. (2013) é de fundamental importância para o monitoramento da disponibilidade de nutrientes para as plantas, processos de contaminação ambiental e aqueles relacionados ao entendimento da dinâmica da caracterização e avaliação de solos afetados por sais.

Dessa maneira, as diferenças encontradas entre solos serão em função, do tipo e quantidade dos colóides que possuem, e do tamanho e forma de seus poros (Kiehl, 1979; Reichardt, 1985). Complementando, Gloaguen et al. (2009), afirmam sobre a fração aquosa no solo está retida no solo por forças matriciais (capilares e de adsorção), podendo então, com base nesse critério, ser separada em:

- Água gravitacional, livre, contida na macroporosidade do solo;
- Água capilar, retida por força capilar, contida nos microporos do solo;
- Água adsorvida nos colóides do solo, não disponível para as plantas.

Em função dessas forças, a água movimenta-se nos macroporos e microporos do solo, levando o soluto nela dissociados, entre os quais, os nutrientes que se encontram em equilíbrio dinâmico com os precipitados, porção não dissolvida nas superfícies da fração sólida mineral e orgânica, ou superfície gasosa (Luchense et al., 2002).

A relação da solução do solo com a capacidade de retenção da água no solo, ocorrem sob diferentes tensões, também denominada como potencial matricial (Figura 1), estando intimamente ligado a fenômenos de superfície (adsorção) e capilaridade (Reichardt, 1985; Tan, 1996, Gloaguen et al.; 2009).

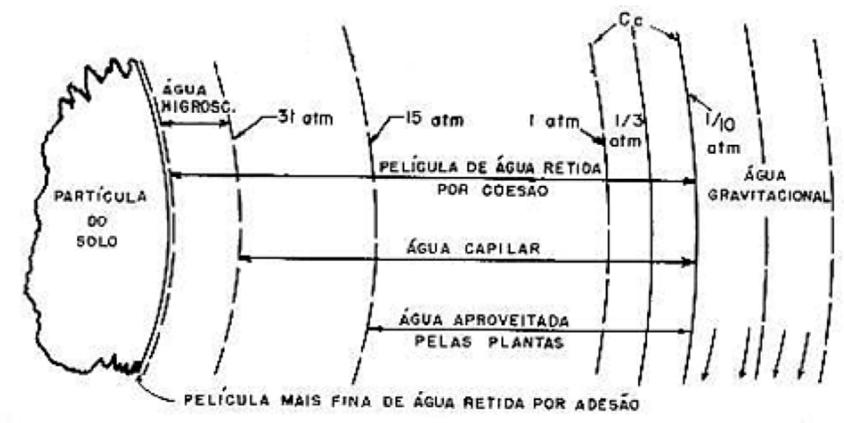


Figura 1. Representação esquemática da tensão com que a água é retida por uma partícula do solo, em que CC significa capacidade de campo.

FONTE: Medina (1972)

A capilaridade atua na retenção de água do solo na faixa úmida, quando os poros de menor diâmetro apresentam-se razoavelmente cheios de água. Quando o solo seca, os poros vão esvaziando e filmes de água recobrem as partículas sólidas. Nestas condições, o fenômeno de adsorção passa a dominar a retenção de água. Para cada amostra de solo homogêneo, há um valor característico de potencial matricial relativo a cada teor de água, a estrutura afeta a retenção de água, ao determinar o arranjo das partículas que, por sua vez, vão determinar a distribuição de poros (Reichardt, 1985).

Logo, o conhecimento da composição química da solução de solo fornece subsídios importantes para o entendimento das alterações físicas e químicas advindas do manejo e do monitoramento das diversificadas práticas de melhoramento do solo (Simard et al., 1988; Campbell et al., 1989, Luchese et al., 2002). Além disso, proporcionando conhecimento sobre a relação dos nutrientes na dinâmica solo-planta-atmosfera, exercerá grande função no monitoramento dos processos de contaminação ambiental.

2. FUNÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO

A importância das características e composição da solução do solo e seu papel nas inter-relações com o solo, as plantas e os organismos é reconhecida há muitos anos (Pérez e Campos, 2003). Alguns estudiosos, como, por exemplo, Hoagland, Martin e Stewart afirmavam, desde 1920, que o progresso no estudo do solo, como um meio para o crescimento das plantas, dependeria de um melhor conhecimento da solução do solo, pois assim, se explicaria a absorção de nutrientes pelas plantas.

Foi no lastro desse pensamento que grandes avanços na área de nutrição de plantas foram dados, a exemplo da descoberta do processo de extrusão de prótons, realizada pelas plantas a fim de manter negativo o potencial eletroquímico de suas células (Fernandes e Souza, 2006). Assim, as plantas tendem a manter excesso de carga negativa no seu interior pela extrusão de prótons, normalmente, H^+ , o que, em última instância, leva a acidificação do solo (Camargo et al., 2001a)

Assim sendo, diversos estudos foram realizados a fim de monitorar a solução do solo, bem como caracteriza-la nos diferentes tipos de solo e para diversas finalidades como: sua coleta para estudar processos pedogenéticos, fatores de equilíbrio e cinética, transporte de solutos, nutrição de plantas, fertilidade de solos, ciclagem de nutrientes, elementos traços no solo, o destino e o transporte de contaminantes ambientais (VAN MIEGROET; COLE, 1985; DAHLGREN, 1993; Rao et al., 2008, Oyewole et al., 2013). Pode, ainda, auxiliar nas estimativas da taxa de intemperismo, na taxa de ciclagem dos elementos químicos e no influxo e lixiviação de nutrientes no campo (Miranda et al. 2006). Além disso, Souza et al. (2012b) destacam a função da solução do solo para a aplicação da técnica de fertirrigação de culturas agrícolas, em especial o Citrus.

O monitoramento da composição da solução do solo, frequentemente adotado em experimentos agrícolas, é usual para avaliar a evolução da fertilidade do solo (Smethurst, 2000; Silva Júnior et al., 2010), bem como da sua salinidade (Dias et al., 2005; Oliveira et al. , 2011) e, em estudos ambientais, para monitorar a lixiviação de NO_3^- (Oliveira et al. 2001, Jonhson et al., 2002) e de compostos orgânicos (Oyewole et al., 2013).

Considerando a atual preocupação com o meio ambiente, principalmente com a qualidade hídrica, pesquisadores têm enfatizado a participação da solução do solo como meio de transporte de contaminantes orgânicos (geralmente, agroquímicos e derivados de petróleo) e inorgânicos (nitrato e metais pesados) do solo para grandes mananciais de água potável, com efeitos ecotoxicológicos desastrosos (Tan, 1998; Perez e Campos, 2003). Portanto, um meio de monitoramento hídrico, uma vez que a solução do solo é o meio através do qual espécies químicas

dissolvidas chegam até à superfície da raiz e podem ser carregadas para águas subterrâneas ou superficiais (SOUZA et al., 2002).

Embora compreenda-se a importância da solução do solo, entende-se que seu estudo é ainda complexo, devido à fase de extração da solução e, constantemente, os pesquisadores buscam técnicas de extração da solução eficientes para alcançar o mais próximo da realidade em termos de concentração iônica. A amostragem da solução do solo pode ser feita em campo (*in situ*), utilizando diversos tipos de lisímetro, ou em laboratório (*ex situ*), como a centrifugação.

Wolt (1994), exibe diversos métodos de extração da solução do solo destacando o da centrifugação, deslocamento em coluna, extração em membrana sob pressão, extrato de saturação, extratos aquosos e métodos lisimétricos, incluindo o método do lisímetro de tensão, mais conhecido como método dos extratores de cápsula porosa.

Depois da extração, a solução é direcionada para a análise de sua composição e verificada sua relação com o meio, técnica e tipo de solo de onde foram coletadas.

3. COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO

Os principais íons presentes na solução do solo, com pH próximo a neutralidade são (adaptado de Wolt, 1994):

- Cátions trocáveis: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+} seus teores são facilmente alterados pelo manejo do solo, no caso do Al em solos acidificados poderá ser fitotóxico e em solos corrigidos com calcário os teores de Ca e Mg serão altos.
- Ânions: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} apresenta-se em menores teores que os cátions trocáveis, entretanto podem estar presentes em solos com grande quantidade de matéria orgânica, o excesso de NO_3^- é um exemplo.

- C, N, O, S, Fe, Mn, Se, Hg participam e são modificados por reações resultantes da atividade de microorganismos em solos, no caso do O₂ é considerado o principal receptor de elétrons. Já o Fe³⁺ e Mn³⁺, Mn⁴⁺, nitrato, sulfato são receptores quando o fornecimento de oxigênio é baixo.

De uma maneira geral, a Tabela 1 resume dados compilados sobre a composição geral da solução do solo. Vê-se que todos os macronutrientes, exceto o fósforo, geralmente estão presentes em concentrações da ordem de 10⁻³ a 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Tabela 1.
Concentração da solução de alguns elementos no solo*

Elementos	Solos em geral / 10 ⁻³ mol L ⁻¹	Solos ácidos / 10 ⁻³ mol L ⁻¹
Nitrogênio (N)	0,16-55	12,1
Fósforo (P)	0,001-1	0,007
Potássio (K)	0,2-10	0,7
Magnésio (Mg)	0,7-100	1,9
Cálcio (Ca)	0,5-38	3,4
Enxofre (S)	0,1-150	0,5
Cloro (Cl)	0,2-230	1,1
Sódio (Na)	0,4-150	1,0

* Os elementos encontram-se no solo como componentes de substâncias, ou espécies químicas, tais como nitratos, fosfatos, íons, etc.

FONTE: Adaptado de Malavolta (1976)

A presença de fósforo na solução do solo é determinada por sua interação com os íons Fe, Al e Ca e pelo pH, principalmente. Daí, em ambientes mais ácidos, a formação de fosfatos de alumínio, de baixa solubilidade, controlam a presença de P em solução. Já em pH mais elevado, a formação de fosfatos de cálcio, também de baixa solubilidade, passam a controlar P (Ernani et al. 2000; Nolla e Anghinoni, 2006).

4. FATORES QUE AFETAM SUA COMPOSIÇÃO

As concentrações dos elementos químicos na solução do solo são governadas por uma série de mecanismos (Bohn et al., 1985; Stevenson & Fitch, 1986; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Lindsay; 2001, Luchese et al., 2002; Meurer, 2012) que estão, simplifadamente, ilustrados na Figura 2, onde setas com número ímpar representam saídas (“output”) e setas pares, entradas (“input”).

Pela Figura 2, os mecanismos ficam assim identificados:

1. Absorção de nutrientes pela nutrição das plantas e microbiota;
2. Exsudação e excreção de solutos e substâncias orgânicas pelas raízes e microorganismos, além da morte e decomposição dos organismos, o que libera solutos, também;
3. Precipitação derivada da supersaturação e nucleação na solução do solo;
4. Dissolução via intemperismo;
5. Adsorção por causa de vários tipos de interação intermoleculares, tais como, força de Van der Waals, ponte de hidrogênio, ponte hidrofóbica, troca de íons e ligantes, etc;
6. Desorção e troca iônica;
7. Drenagem de constituintes para fora do solo uma série e diluição da solução do solo pela chuva;
8. Adição de metais e ligantes à solução do solo por fertilizantes e contaminantes com possível recombinação, formando novos minerais (3);
9. Liberação de gases para a atmosfera do solo;
10. Dissolução de gases na solução do solo;

11. Formação de compostos orgânicos via polimerização,
12. Decomposição da matéria orgânica via ação microbiana.

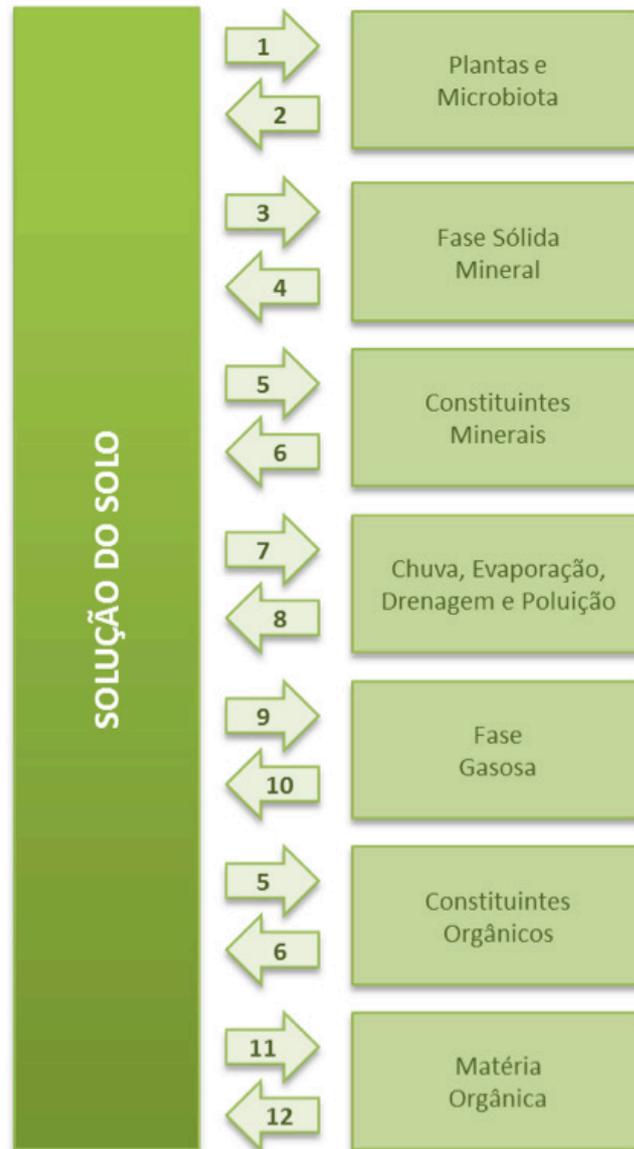


Figura 2. Inter-relação da solução do solo com outros componentes do sistema.

FONTE: adaptado de Bohn et al. (1985); Kabata-Pendias & Pendias (1992); Hani (1996); Lindsay (2001); Pérez e Campos (2003); Meurer, (2010)

Observa-se a existência de uma condição de equilíbrio (Figura 2) entre os componentes da solução do solo e os componentes da fase sólida e, nesta interface, fase sólida /fase líquida, ocorrem importantes reações químicas (Meurer e Anghinoni, 2012). Além disso, apesar das setas indicarem processos em ambos os sentidos, há uma predominância do movimento solo - planta. Todavia, apesar de ser afetada por todos estes processos, a composição final da solução do solo é fortemente controlada pela fase mineral do solo (Lindsay, 2001), o que torna o processo no sistema solo-planta-atmosfera mais dinâmico.

A literatura aponta outros fatores que também explicam a variação da composição da solução do solo, quais sejam no tempo e no espaço. A sua composição depende do material de origem do solo, pH, das condições de oxirredução, do teor de matéria orgânica, da adição de produtos químicos (fertilizantes, inseticidas, fungicidas, herbicidas), do manejo do solo e até mesmo do clima. Já que regiões tropicais sofrem maior intemperismo do solo (Luchese et al., 2002; Pérez e Campos, 2003; Meurer e Anghinoni, 2012).

Sabe-se, que o manejo do solo poderá acentuar a concentração de cátions e ânions na solução, tal como, um solo mais acidificado terá a presença em maior quantidade na solução, de Al^{3+} e H^+ , e a adição de produtos químicos no solo implicará em uma série de reações químicas, alterando a normalidade da composição da solução.

5. REAÇÕES QUÍMICAS DA RELAÇÃO SOLO-SOLUÇÃO DO SOLO

A fase aquosa do solo constitui uma solução que permeia os poros, interagindo com as fases sólida e gasosa. Quase todas as reações químicas que ocorrem no solo são mediadas ou ocorrem em sua solução, dentre as quais se podem destacar as reações de hidrólise, oxirredução e complexação.

O texto a seguir tem base na abordagem realizada por SPOSITO (1989); Camargo et al. (2001b); Pérez e campos (2003b), Mello e Perez (2009); Meurer (2010).

5.1. Reações de Hidrólise

Ocorre quando há transferência de prótons (H^+) entre molécula de uma substância e a molécula de água, ou seja, uma substância é decomposta pela água. Em solos ácidos, a predominância do cátion Al^{3+} (ion livre) que ao ter contato com a solução do solo (fase líquida) forma um nova “espécie” de Alumínio, como visto na equação 1:



Em função do pH, os metais podem passar por uma série de reações de protonação. Em geral, pode se observar que, à medida que o pH aumenta, o H^+ são removidos das moléculas de H_2O em coordenação com o Al^{3+} , originando as equações abaixo:



A hidrólise do Fe^{3+} ocorre da mesma maneira que do Al^{3+} , ambas as reações apresentam interesse para agricultura, especialmente na nutrição vegetal, pois tais cátions quando em concentrações altas é tóxico para as plantas.

5.2. Reações de Oxirredução

Refere-se ao processo de transferência de elétrons, onde o íon receptor de elétrons é reduzido (porque têm seu número de oxidação diminuído) e o que doa o elétron é oxidado. Em solos, a oxidação e a redução do ferro e a do manganês têm maior importância na gênese do solo, enquanto a do nitrogênio, para a fertilidade do solo. Assim, o

Fe²⁺ (íon ferroso) é mais solúvel que o Fe³⁺ (íon férrico) e pode ser removido do ambiente por solução. Vale ressaltar que todos os elementos químicos podem aceitar ou doar elétrons e que esse tipo de reação ocorre junto, pois uma substância doa elétrons quando outra aceita.

O íon Fe²⁺ tem capacidade quando em contato com ar atmosférico, oxidar ou precipitar na forma de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe³⁺ com influencia da solubilidade. Exemplificando, a atividade de elétrons no solo controla a reação entre Fe³⁺ e Fe²⁺ de acordo com o equilíbrio:



Qualquer variação no ponto de equilíbrio, onde $pe = 13,04$ ou seja o equilíbrio entre $(\text{Fe}^{2+}) = (\text{Fe}^{3+})$ indica a oxidação (quando alto) ou redução (quando baixo).

O estado de oxidação-redução do solo tem maior pertinência no caso das culturas alagadas, como o arroz, conforme descrito por Livera et al. (2011), onde mostrou o efeito da alteração do potencial redox, indicador das condições de oxidação-redução, sobre algumas reações químicas nos solos cultivados com arroz.

5.3. Reação de complexação

A solução do solo normalmente contém de 100 a 200 complexos solúveis (SPOSITO, 1989), sendo que a maioria envolve cátions metálicos e ligantes orgânicos. A composição e a força iônica da solução do solo alteram a atividade de íons. Os íons metálicos podem ser encontrados na solução do solo na forma livre, em vários complexos solúveis com ligantes orgânicos e inorgânicos ou adsorvidos em material coloidal orgânico ou inorgânico.

Com relação à estabilidade da ligação do complexo, BRADL (2004) propôs duas categorias de complexos, baseado nos conceitos da química de coordenação que seriam os complexos de esfera interna e de esfera externa. O complexo de esfera interna, envolve ligações covalentes entre o íon metálico e um ligante, exibindo constantes de estabilidade com valores mais elevados que as constantes do complexo de esfera externa, o qual envolve ligações de caráter iônico. Quando o íon metálico coordena diretamente os grupamentos funcionais por meio de ligações covalentes, forma um complexo de esfera interna.

No entanto, se uma ou mais moléculas de água estão interpostas entre o cátion e o ligante, o complexo formado é de esfera externa. Pode-se prever a formação e a estabilidade de um complexo na solução do solo pela aplicação da teoria de ácidos e bases, duros e moles. A representação de um complexo de esfera-externa pode ser representada por:



Onde: M^+ representa um cátion e L^- um ligante orgânico (Ex.: ácido fúlvico e húmico) ou inorgânico (Ex.: Metais)

Sendo assim, devido reações de hidrólise e reações de complexação, um íon poderá ser encontrado na solução do solo em diferentes formas, podendo estar na forma livre ou complexado Ex.: Al^{3+} ; $AlOH^{2+}$; $AlSO_4^+$.

Exemplificando, o elemento cádmio (Cd) na solução do solo, encontra-se principalmente na forma livre (Cd^{2+}) e, em menor extensão, formando complexos inorgânicos (com os sulfatos e cloretos especialmente - $CdCl^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$), ou complexos organometálicos (com os ácidos fúlvicos) (Mano, 2012).

Com essa característica, segundo Essington (2004) a solução do solo atua como mediadora de reações que controlam a retenção de substâncias pela fase sólida do solo, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e troca iônica.

Essas reações determinarão o comportamento das diversas substâncias presentes no solo por meio de sua solução:

5.4. Reação de precipitação-dissolução

As reações de precipitação e dissolução são importantes componentes para guiar a atividade dos elementos na solução do solo. Estas reações são descritas pelo produto de solubilidade, quando um sólido é dissolvido para formar o soluto desta solução. Para exemplificar, essa relação de solubilidade: temos o caso da barita, $BaSO_4$ (s), que controla a solubilidade de bário na solução do solo de regiões semi-áridas. Em condições constantes de temperatura e pressão, a solução em equilíbrio com $BaSO_4$ (s) é descrita pela equação 9:



A constante de equilíbrio termodinâmico, K° , para esta reação é expressa na equação (10):

$$K^\circ = (\text{Ba}^{2+}) \cdot (\text{SO}_4^{2-}) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde: os parênteses indicam a atividade dos íons em solução. Quando a atividade da água e da fase sólida é considerada igual à unidade K° é chamado de constante termodinâmica do produto de solubilidade (Sposito, 1989).

Logo, os minerais podem influenciar a atividade do elemento na solução e para avaliação dessas influencia é calculado o índice de saturação do mineral em questão. Esse índice pode ser conclusivo para não saturação ou supersaturação, está relacionado à constante de equilíbrio da reação e os atributos termodinâmicos.

Porém quando se fala em absorção pela planta, presença ou não do elemento na solução é necessário avaliar os dados mineralógicos e assim, comprovando a presença do mineral com os resultados obtidos com o índice de saturação.

Vale ressaltar que, gases dissolvidos na solução, também têm efeito marcante na dissolução/precipitação de muitos elementos. Caso bem conhecido é o da pressão de CO_2 , que na solução do solo pode exceder em muito sua pressão na atmosfera, por causa dos processos respiratórios dos sistemas biológicos, bem como da vagarosa troca com o CO_2 da atmosfera.

5.5. Reação de adsorção-dessorção

Adsorção significa o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (SPOSITO, 1989). Já a dessorção pode ser definida como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução.

A adsorção iônica faz com que os íons mantenham intercâmbio com aqueles presentes na solução do solo, proporcionando ora sua adsorção ora a dessorção. A presença de diferentes espécies de cátions na solução do

solo possibilita a competição entre eles, pelos sítios de adsorção, favorecendo a lixiviação daqueles que possuem menor força de adsorção (Oliveira et al., 2011).

Dessa forma cátions, ânions e moléculas neutras são adsorvidos nas frações mineral e orgânica do solo, sendo um processo importante relacionado à disponibilidade de nutrientes às plantas, uma vez que a adsorção controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo. Entretanto, a deficiência de nutrientes nas plantas, pode estar relacionada à dessorção, sendo esse um processo que controla a quantidade e a taxa da liberação dos elementos para a planta (BOLT et al., 1986)

Segundo Gao et al. (2003), a dessorção de metais, por exemplo, depende do teor livre do elemento na solução do solo, do pH do solo, da temperatura, da quantidade do elemento adicionado e do tempo de contato entre o solo e a solução.

Os principais mecanismos envolvidos na sorção dos metais, de acordo com Camargo et al., (2001b) são: troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa; adsorção específica ou de esfera interna; e a complexação com o material orgânico do solo (quelação).

5.6. Troca iônica

A troca iônica, fenômeno relacionado à presença de cargas superficiais, deve ser entendida como um processo reversível, no qual íons retidos na superfície de uma fase sólida (sendo mineral e/ou orgânica) são substituídos por quantidades equivalentes de outros íons em solução ou ligados à outra fase sólida, em contato com a primeira (Montes et al., 2006).

Uma das formas de medir essas cargas é a de valorar a sua capacidade de troca catiônica (CTC), já que geralmente são negativas. Ainda conforme Montes et al. (2006), no caso dos argilominerais estas cargas são, principalmente, resultado de substituições isomórficas (acontecem lentamente durante muitos ciclos de intemperismo) de íons na estrutura cristalina dos minerais. Nos colóides orgânicos (húmus) as cargas negativas se originam da dissociação de radicais como COOH e OH. As cargas positivas têm sua origem principalmente nos óxidos e óxi-hidróxidos de Fe e Al, já que seu ponto de carga zero, normalmente, é superior ao pH do solo.

6. AMOSTRAGEM DA SOLUÇÃO DO SOLO

Avaliar a capacidade de determinada técnica de extrair a solução do solo, geralmente envolve demonstrar que a alteração de certos parâmetros não afeta a sua composição ou, se a influenciam, o fazem de maneira preditiva (Wolt, 1994). Diversas técnicas têm sido empregadas, dentre as quais se destacam deslocamento em coluna (Elkhatib et al., 1986), centrifugação (Adams et al., 1980; Pérez e Campos, 2003; Miranda et al., 2006), pasta de saturação do solo (Richards, 1954; Souza et al., 2012a) e cápsulas extratoras porosas, também reconhecida com lisímetro (Oliveira et al., 2011; Souza et al. 2013). Exemplificando temos:

- O lisímetro, que é uma técnica de campo, consistindo de tubos plásticos cravados no solo a diversas profundidades, que apresentam na ponta um elemento filtrante, sendo o mais comum uma cápsula porosa. A água pode ser coletada sob pressão ou não (Figura 3) (Wolt, 1994).

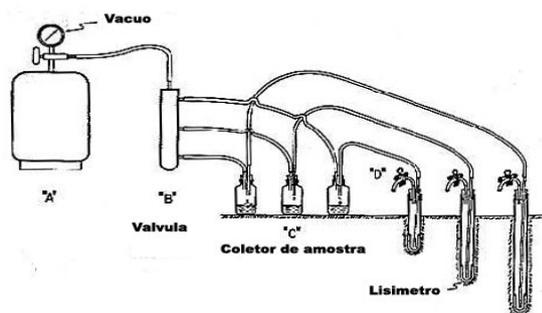


Figura 3. Foto de lisímetro instalado em campo (cortesia do Dr. Wenceslau Teixeira) e esquema de instalação de um tipo de lisímetro.

FONTE: Wolt (1994)

- o Amostrador de solução do tipo Rhizon® (SMS: Eijkelkamp, The Netherlands) padrão consiste de um tubo de polímero poroso conectado a um tubo de 10 cm PVC, poderá ser uma técnica utilizada em campo ou em ambiente controlado como casa de vegetação. Possui um fio que poderá ser de aço inoxidável, fibra de vidro

ou nylon ligado à extremidade do polímero poroso. O Rhizon® tem comprimentos que variam entre 5 e 10 cm, consoante o modelo, e um diâmetro externo de 2,5 a 4,5 mm. A amostra é obtida através de vácuo (podendo ser produzido por uma seringa ou tubo com vácuo) (Figura 4).

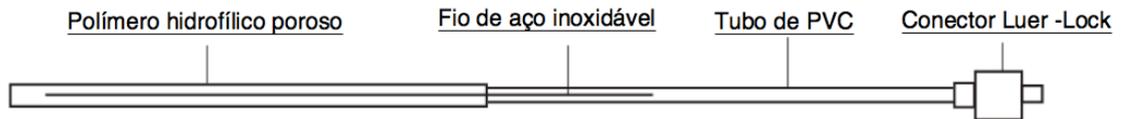


Figura 4. Amostrador de solução do solo (Rhizon®, SMS: Eijkelkamp, The Netherlands).

- O deslocamento em coluna, que é um método de laboratório que se baseia em empacotar o solo úmido em coluna de vidro, colocando um líquido de deslocamento, tal como o etanol, no topo, forçando a saída da solução do solo por baixo (Figura 5);



Figura 5. Esquema de montagem de coluna para extração de solução de solo.

FONTE: Wolt (1994)

- A centrifugação é um método de laboratório que utiliza a pressão exercida pela força centrífuga em um tubo especial, constituído de duas câmaras separadas por elemento filtrante, que permite separar a água do solo (Figura 6). Conforme Pérez e campos (2003), nessa técnica pode adicionar, também, uma substância imiscível com água, como por exemplo o CCl_4 , para auxiliar no deslocamento da solução do solo.

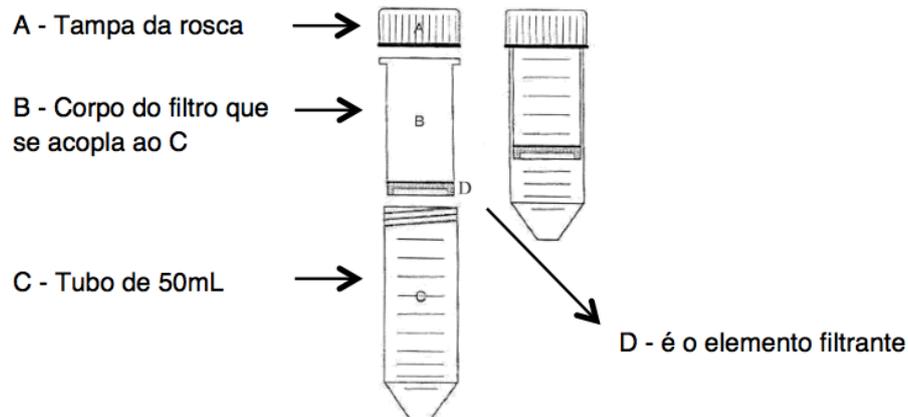


Figura 6. Esquema do tubo de centrifugação usado na extração de solução do solo.

FONTE: Pérez e Campos (2003)

- A pasta de saturação é um método de laboratório onde a razão entre o volume de solo e o volume de água destilada adicionada é fixa. Neste método, o tempo de equilíbrio também é conhecido, porém não há valor específico de sucção e de tempo para extração da solução (Gloaguen et al., 2009). O ponto de pasta de saturação é representado pelo aspecto espelhado e de deslizamento da pasta na espátula, como descrito por Richards (1954) citado por Souza et al., 2013.

Qualquer que seja o método de extração e/ou obtenção da solução do solo, tornou-se um desafio para os pesquisadores comprovar que a solução obtida é uma representação real da solução, ou seja, que o método não interferiu em sua composição inicial antes da metodologia de extração.

LITERATURA RECOMENDADA

ADAMS, F. Soil Solution. In: CARSON, E. N. **The plant root and its environment**. Charlottesville: University Press of Virginia, p.441-481, 1974.

ADAMS, F.; BURMESTER, C.; HUE, N. V.; LONG, F. L. A comparison of column-displacement and centrifuge methods for obtaining soil solutions. **Soil Science Society of American Journal**, v.44, p.733-735, 1980.

BERTON, R. S. Especificação iônica na solução do solo – metodologia e aplicações. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 2. 1989, Piracicaba. **Anais ...** Campinas: Fundação Cargill, p.17-41. 1989.

BOHN, H.; McNEAL, B.; O'CONNOR, G. **Soil chemistry**. 2.ed. New York: John Wiley, p.1-20. 1985.

BOLT, G.H., DE BOODT, M.F., HAYES, M.H.B.; MCBRIDE, M.B. Interactions at the Soil Colloid – Soil solution interface. **State University of Ghent**, Ghent, p. 278-292, 1986.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 1-18, set. 2004.

CAMARGO, F.A. de O.; ZONTA; E.; SANTOS; G. de A.; PEREYRA. R.O. Aspectos fisiológicos e caracterização da toxidez de ácidos orgânicos voláteis em plantas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.31, n.3, p.523-529, 2001a.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, cap.5, p. 89-124, 2001b.

CAMPBELL, D. J.; KINNIBURGH, D. G.; BECKETT, P. H. T. The soil solution chemistry of some Oxfordshire soils: Temporal and spatial variability. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.40, p.321-339. 1989.

DAHLGREN, R.A. Comparison of soil solution extraction procedures: effect on solute chemistry. *Commun. Soil Science Plant Analysis*, New York, USA v. 24,p. 1783-1794, 1993.

DIAS, N. DA S.; DUARTE, S. N.; GHEYI, H. R.; MEDEIROS, J. F. D; SOARES, T. M. Manejo da fertirrigação e controle da salinidade do solo sob ambiente protegido, utilizando-se extratores de solução do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p.496-504, 2005.

Elkhatib, E. A.; Bennett, O. L.; Baligar, V. C.; Wright, R. J. A centrifuge method for obtaining soil solution using an immiscible liquid. **Soil Science Society of American Journal**, v.50, p.297-299, 1986.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 306. 2006.

ERNANI, P.R.; NASCIMENTO, J.A.L.; CAMPOS, M.L. & CAMILLO, R.J. Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. **R. Bras. Ci. Solo**, 24:537-544, 2000.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton: CRC Press, 534 p., 2004.

FERNANDES, M.S. & SOUZA, S.R. Absorção de nutrientes. In: FERNANDES, M.S. (Ed.) *Nutrição mineral de plantas*. Viçosa (MG): SBCS. 2006. p.115-152.

GAO, Y. Z.; HE, J.; LING, W.; HU, H.; LIU, F. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. **Environment International**, New York, v. 29, n. 5, p. 613-618, 2003.

GLOAGUEN, T. V.; PEREIRA, F. A. C.; GONÇALVES, R. A. B.; PAZ, V. S. Sistema de extração seqüencial da solução na macro e microporosidade do solo. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.13, n.5, p.544–550, 2009.

HANI, H. Soil Analysis as a tool to predict effects on the environment. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.27, n.3/4, p.289-306, 1996.

HOAGLAND, D.R.; MARTIN, J.C.; STEWART, G.R. Relation of the soil solution to the soil extract. **Journal of Agricultural Research**, Washington, v. 20, n. 5, p. 381-395, 1920.

JONHSON, D.W., HANSON, P.J., TODD Jr, D.E. The Effects of Throughfall Manipulation on Soil Leaching in a Deciduous Forest. **Journal of Environmental Quality**. v.31, p. 204-216, 2002.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2.ed. Boca Raton: CRC, 365p. 1992.

KIEHL, E. J. **Manual de edafologia: Relações solo-planta**. São Paulo: Ceres, 264p. 1979.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New Jersey: Blackburn, 449 p., 2001.

LIVERA, J., MCLAUGHLIN, M. J., HETTIARACHCHI, G. M., KIRBY, J. K. & BEAK, D. G. Cadmium solubility in paddy soils: Effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions. **Science of The Total Environment**, 409(8): 1489-1497, 2011.

LUCHESE, E.B; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo: teoria e prática**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2ª ed., 182p., 2002.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola. Nutrição de plantas e fertilidade do solo**, São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1976.

MEDINA, H. P. Constituição física. In: MONIZ, A. C. **Elementos de pedologia**. São Paulo: Polígono/EDUSP, p.11-20., 1972.

MELLO, J. W. V. DE & PEREZ, D. V.. Equilíbrio químico das reações no solo. In: ALLEONI, L. R. F. e MELO, V. de F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo: Parte I - Conceitos básicos**. Viçosa: SBCS, 2009.

MEURER, E. J. **Fundamentos da química do solo**. Ed. Porto Alegre: Evangraf, 5ªed. 280p. 2012.

MEURER, E.J.; ANGHINONI, I. A solução do solo. cap. 4. In: MEURER, E. J. **Fundamentos da química do solo**. Ed. Porto Alegre: Evangraf, 5ªed. 280p. 2012.

MIRANDA, J., COSTA, L. M. DA; RUIZ, H. A.; EINLOFT, R. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 30:633-647, 2006.

MONTES, C. R.; KATO, M. T.; SOUZA, M. A. A. DE; CORAUCCI FILHO, B.; MARQUES JUNIOR, J. Irrigação com Esgotos Tratados: Impactos no Solo e Aquíferos (cap. 5). In: **Tratamento e utilização de esgotos sanitários**.

FLORENCIO, L.; BASTOS, XAVIER, R. K.; AISSE, M. M. (Coord.). Rio de Janeiro: PROSAB/ABES, 2006.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em latossolo sob plantio Direto em diferentes condições de acidez. **R. Bras. Ci. Solo**, 30:955-963, 2006.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; MORAES, S. O. Lixiviação de nitrato em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v.58, n.1, p.171-180, jan./mar. 2001.

OLIVEIRA, F. A.; MEDEIROS, J. F.; DUARTE, S. N.; SILVA JÚNIOR, M. J.; CAMPELO, C. M. Calibração de extratores providos de cápsula porosa para monitoramento da salinidade e da concentração de íons. **Eng. Agríc. [online]**.vol.31, n.3, pp. 520-528, 2011.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Rev. bras. eng. agríc. ambient. [online]**. vol.14, n.8, pp. 848-855, 2010.

OYEWOLE O.A, INSELSBACHER E, NÄSHOLM T. Direct estimation of mass flow and diffusion of nitrogen compounds in solution and soil. **New Phytol.**, doi: 10.1111/nph.12553, Oct 18, 2013.

PÉREZ, D. V., CAMPOS, R. C.. Especiação em solos: aspectos gerais. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 33p. - (**Embrapa Solos. Documentos; n. 47**), 2003b.

PÉREZ, D. V.; CAMPOS, R. C. Solução do solo: importância e extração por centrifugação - Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 36 p. - (**Embrapa Solos. Documentos; n. 48**) 2003a.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. **Water Air and Soil Pollution**, 189(1-4): 291-333, 2008.

REICHARDT, K. **Processo de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. 4.ed. Campinas: Fundação Cargill, 466p. 1985.

Rhizon®, SMS: Eijkelkamp, The Netherlands Disponível em: <<<http://www.eijkelkamp.com/files/media/Gebruiksaanwijzingen/EN/m2-1921erhizonsamplers.pdf>>> Acesso em: 13/11/2013.

RICHARDS, L.A. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Washington: United States Salinity Laboratory, USDA, **Agriculture Handbook**, 60, 160p.,1954.

RITCHIE, G. S.; SPOSITO, G. Speciation in soils. In: URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. **Chemical speciation in the environment**. Glasgow (UK): Blackie, p.201-233. 1995.

SANTOS, D. R. Unidade 3 – Composição do solo. REICHERT, J. M. Fundamentos da ciência do solo. 2007 < Disponível: http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disciplinas/FundCiSolo/Apostila_FundaCiSolo.pdf>>acesso: 21/10/2013.

SILVA JÚNIOR, M. J.; DUARTE, S. N.; OLIVEIRA, F. A.; MEDEIROS, J. F. DE; DUTRA, I. Resposta do meloeiro à fertigação controlada através de íons da solução do solo: Desenvolvimento vegetativo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.715-722, 2010.

SIMARD, R.R.; EVANS, L.J. & BATES, T.E. The effects of additions of CaCO₃ and P on the soil solution chemistry of a podzolic soil. Can. **J. Soil Sci.**, 68:41-52, 1988.

SMETHURST, P.J. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply: a review. **Forest Ecology and Management**. v. 138, p. 397-411, 2000.

SOUSA, R.O.; BOHNEN, H.; MEURER, E.J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:343-348, 2002.

SOUZA, E. R. de; FREIRE, M. B. G. dos S.; CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; RUIZ, H. A., LINS, C. T. Biomass, anatomical changes and osmotic potential in *Atriplex nummularia* Lindl. cultivated in sodic saline soil under water stress. **Environmental and Experimental Botany**, v.82, p.20-27, 2012a.

SOUZA, E. R. DE; MELO, H. F. DE; ALMEIDA, B. G. DE; MELO, D. V. M. Comparação de métodos de extração da solução do solo. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.17, n.5, p.510–517, 2013.

SOUZA, T. R.; VILLAS BÔAS, R. L.; QUAGGIO, J. A.; SALOMÃO, L. C.; FORATTO, L. C. Dinâmica de nutrientes na solução do solo em pomar fertirrigado de citros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 6, p. 846-854, 2012.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: University Press, 1989. 277p.

STEVENSON, F. J.; FITCH, A. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUANG, P. M. ; SCHNITZER, M. **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: SSSA, p. 29-58. (SSSA. Special publication, 17), 1986.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. New York: Marcel-Dekker, p.31-64. 1993.

TAN, K. H. **Soil sampling, preparation, and analysis**. New York: Marcel Dekker, p.56-72, 1996.

VAN MIEGROET, H.; COLE, D. W. Acidification sources in red alder and Douglas-fir soils: importance of nitrification. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, USA, v. 49, p. 1274-1279, 1985.

WOLT, J. **Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture**. New York: John Wiley, 345p. 1994.

Especiação da Solução do Solo por Programa Computacional

Daniel Vidal Pérez
Michelle Machado Rigo
Mônica da Costa Marques

Várias reações governam a ocorrência de determinada espécie química de um elemento na solução do solo, destacando-se a hidrólise, precipitação, complexação ou reações de sorção, sendo que determinados parâmetros, a exemplo do pH, terão uma influência decisiva. Em função dessa complexidade, criaram-se uma série de modelos computacionais preditivos que, em geral, se baseiam no balanço de massa de todas as espécies componentes e em considerações termodinâmicas para as reações passíveis de ocorrerem. Dentre os modelos computacionais existentes, os que mais se destacam na literatura são o Geochem-PC e o Minteq. No entanto, todos eles sofreram algum tipo de atualização a fim de se compatibilizarem com sistemas operacionais mais populares, como o Windows ou Linux. Com isso, alguns programas *freeware* foram desenvolvidos, a exemplo do VisualMinteq, desenvolvido pelo Prof. Jon Petter Gustafsson (<http://www2.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vminteq/download.html>), e o Geochem-EZ, desenvolvido pelo Dr. Leon Kochian (<http://www.plantmineralnutrition.net/Geochem/geochem%20home.htm>). Desta forma, serão apresentados alguns exemplos e aplicações de determinações de concentrações totais de elementos químicos na solução de solo e as respostas geradas pelo modelo. O programa Visual Minteq v.3.1 foi escolhido para esse caso por se tratar de um modelo de interface de entrada de dados bem simples. Os dados que serão usados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1.
 Resultados de pH, cátions e ânions da solução de solo
 extraída da camada 0-10 cm de um Argissolo Amarelo
 de Seropédica (RJ) cultivado com pasto

Cultura	Pasto
pH	4,91
Na / mg L ⁻¹	3,46
Mg / mg L ⁻¹	2,60
Al / mg L ⁻¹	1,52
K / mg L ⁻¹	0,53
Ca / mg L ⁻¹	3,28
Fe / mg L ⁻¹	3,76
COD* / mg L ⁻¹	37,9
F / mg L ⁻¹	0,00
Cl / mg L ⁻¹	7,74
NO ₃ / mg L ⁻¹	0,00
SO ₄ / mg L ⁻¹	8,34

*COD = Carbono Orgânico Dissolvido

Como não se pretende explorar todo potencial do programa, vamos nos ater a simples entrada dos dados conforme descrito na Figura 1. Nesse sentido, é fundamental indicar em que unidade serão inseridos os elementos analisados (parte superior a direita). No nosso caso, mg L⁻¹.



Figura 1. Entrada de dados do programa visual minteq.

Após indicar o pH (parte superior esquerda), inicia-se a inserir, um por um, os elementos constantes da Tabela 1. Tome-se como exemplo a amostra Pasto, primeiramente, sem incluir o carbono orgânico dissolvido (COD). Ao terminar a inclusão dos dados, que podem ser checados no acesso *View/edit list*, faz-se o programa rodar (*run Minteq*). Serão disponibilizadas três fichas de saída de resultados que podem ser migradas para uma planilha Excel®. Tomemos como exemplo uma delas que se encontra na Figura 2. Além de um descritivo sobre as prováveis espécies químicas de cada elemento analisado, pode-se obter a força iônica da solução e o balanço de cargas que, nesse caso, indica haver uma defasagem muito grande entre cátions e ânions (33,5% de diferença). A Figura 3 representa a inserção dos mesmos dados, mas incluindo o COD através do modelo que considera todo COD como ácido fúlvico. Pode-se ver que a diferença de cargas caiu significativamente, o que está mais próximo da realidade, visto que uma solução de solo real deve possuir um balanço de cargas próximo a neutralidade. Contudo, isso ressalta uma das maiores limitações desses modelos de especiação, em função da dificuldade em se caracterizar o ligante orgânico presente.

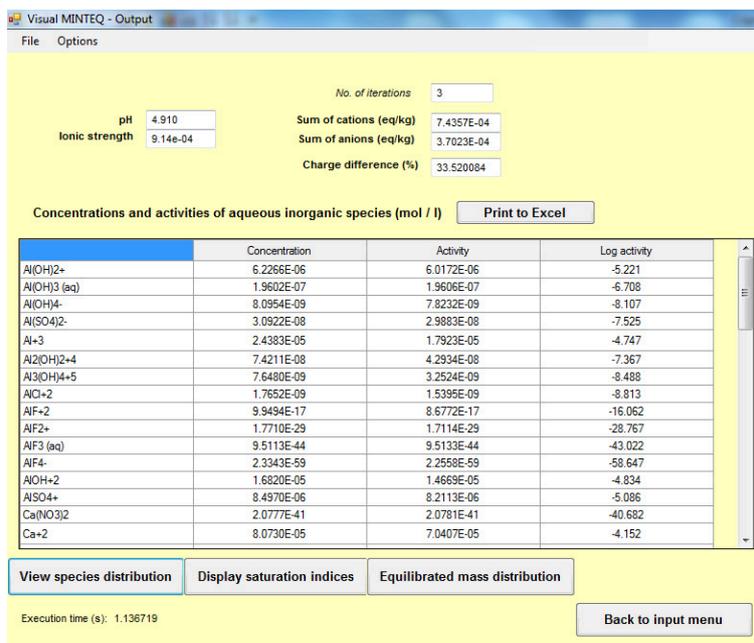


Figura 2. Saída de distribuição de espécies para a amostra Pasto sem incluir o COD.

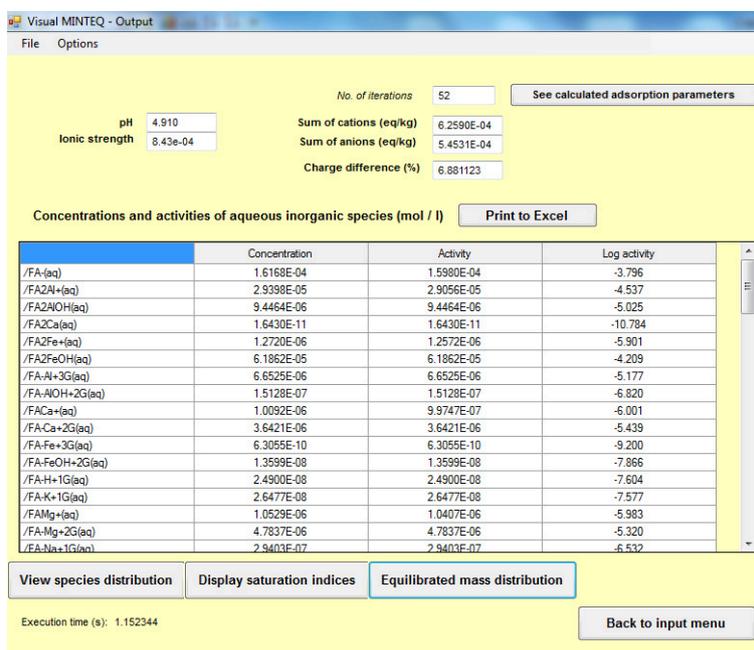


Figura 3. Saída de distribuição de espécies para a amostra Pasto incluindo o COD.

Outro ponto digno de nota diz respeito à distribuição de espécies de Al. Sem incluir o COD, observa-se que 43%, aproximadamente, do Al total encontrar-se-ia na forma do íon Al^{3+} que, sabidamente, tem potencial fitotóxico. Incluindo o COD, essa espécie já não ocorreria. Ou seja, em função do objetivo do trabalho, deve se atentar para os dados que são necessários inserir no modelo a fim de se obter a resposta cientificamente mais adequada.