

PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE HORIZONTES B TEXTURAIS⁽¹⁾

D. V. PÉREZ⁽²⁾, D. P. RAMOS⁽³⁾, R. A. M. NASCIMENTO⁽³⁾
& W. O. BARRETO⁽²⁾

RESUMO

Foram selecionados dezoito perfis da classe Podzólico Vermelho-Amarelo de argila de atividade baixa (Tb) de várias regiões do País, a partir de material existente na soloteca da EMBRAPA/SNLCS, a fim de estudar o comprimento e as inter-relações de diversas propriedades físicas, eletroquímicas e mineralógicas dos horizontes diagnósticos subsuperficiais (B). De maneira geral, os resultados demonstraram que as variações das propriedades examinadas tiveram a tendência de acompanhar a mineralogia, que é predominantemente caulinítica, sendo afetados pela presença de minerais do tipo 2:1 (ilita e vermiculita com hidróxi na entrecamada-VHE) e pela diminuição do grau de cristalinidade da caulinita. As correlações desenvolvidas nos Podzólicos Vermelho-Amarelos de argila de atividade baixa (Tb) mostraram-se, em geral, muito diferentes daquelas obtidas para Latossolos, o que provavelmente esteja relacionado à diferente mineralogia dessas duas classes de solo.

Termos de indexação: Podzólico Vermelho-Amarelo, propriedades eletroquímicas, argila de atividade baixa.

SUMMARY: *ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME B ARGILLIC HORIZONS*

Samples of eighteen soil profiles of Red-Yellow Podzolics having low activity clays, from different places in Brazil, were selected from the soil store of EMBRAPA/SNLCS for establishing quantitative relations between some physical, electrochemical and mineralogical properties in the diagnostic subsurface horizons (B). In general the results for the predominantly kaolinitic B horizons indicated that the differences in the properties examined depended upon the increase of the contents of 2:1 clay minerals (illite and hydroxy interlayered vermiculite) and/or decrease of the kaolinite crystallinity. Usually, the correlations found in the Red-Yellow Podzolics were very different from those observed for Latosols. This situation was attributed to the different mineralogy between the two soil classes.

Index terms: Red-Yellow Podzolic, electrochemical properties, low activity clay.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado apresentada pelo primeiro autor à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e no XXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Porto Alegre (RS), 21-27 de julho de 1991. Recebido para publicação em julho de 1992 e aprovado em junho de 1993.

⁽²⁾ Pesquisador da EMBRAPA/Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ).

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. CEP 23850-230 Rio de Janeiro (RJ).

INTRODUÇÃO

A maioria das propriedades físico-químicas dos solos depende das reações de superfície dos seus colóides, sejam eles orgânicos, sejam inorgânicos.

Muitos autores têm sugerido, então, o emprego de parâmetros eletroquímicos, como forma de caracterizar o complexo coloidal do solo, pois, além de refletir as condições de superfície (Gallez et al., 1976; Hendershot & Lavkulich, 1978; Sakurai et al., 1989b), ainda se prestam a servir de índices de avaliação de determinadas propriedades do solo, principalmente àquelas relacionadas com a fertilidade (Uehara & Keng, 1975; Sakurai et al., 1989a).

Dentro desse contexto, é importante ressaltar os estudos de Barreto (1986) e Nascimento (1989), em solos da classe Latossolo, devido à abordagem quanto à utilização dos parâmetros eletroquímicos como forma de avaliar o comportamento de solos agrupados em um mesmo Grande Grupo taxonômico brasileiro.

É objetivo, portanto, do presente trabalho, estender o estudo do comportamento e das inter-relações de propriedades físico-químicas e eletroquímicas para os horizontes diagnósticos subsuperficiais de uma série de solos da classe dos Podzólicos Vermelho-Amarelos de argila de atividade baixa, por se tratar de uma das mais frequentemente encontradas no Brasil (EMBRAPA, 1981).

MATERIAL E MÉTODOS

Seleção dos materiais - Inicialmente, foram relacionados todos os perfis de Podzólico Vermelho-

Amarelo de argila de atividade baixa (Tb) existentes nos levantamentos de solo desenvolvidos pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS) e órgãos antecessores, e selecionados aqueles que representassem a maior faixa de capacidade de troca catiônica de argila (CTCA) e de índice ki, observando a maior distribuição geográfica possível. Dessa forma, obtiveram-se dezoito perfis de solos, cujas amostras dos horizontes subsuperficiais (B) diagnósticos foram resgatadas da soloteca da EMBRAPA/SNLCS para o estudo.

A localização regional dos perfis selecionados e algumas características das amostras estudadas se encontram no quadro 1.

Métodos - Os métodos utilizados para as análises químicas, físicas e mineralógicas são aqueles descritos no manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA (1979), salvo nos casos especificados.

Superfície específica - A superfície específica (SE) foi obtida seguindo-se o método de Heilman et al. (1965), modificado por Cihacek & Bremner (1979) e Ratner-Zohar et al. (1983).

CTC corrigida para 100g de argila (CTCA) - A CTCA foi estimada segundo o princípio preconizado por Bennema (1966), modificado por Nascimento (1989).

Índice de cristalinidade da caulinita (IC) - Esse índice foi obtido pelo método de Neal & Worrall (1977), o qual se baseia no cálculo da relação entre as intensidades dos picos de absorção de 3.700cm^{-1} e 910cm^{-1} , obtidos da análise espectroscópica no infravermelho de amostras de argila não tratadas.

Quadro 1. Localização regional dos dezoito perfis de Podzólico Vermelho-Amarelo Tb selecionados e características das amostras estudadas

Amostra	Município (Estado)	Horizonte	Prof.	Argila	C. Org.
			cm	— % —	
1	Boa Vista (RO)	B22t	83-220	38	0,10
2	Boa Vista (RO)	B22t	117-207	40	0,17
3	Boa Vista (RO)	B21t	81-113	26	0,16
12	Boa Vista (RO)	B22t	65-107	64	0,25
13	Tefé (AM)	B22t	100-145	39	0,26
14	Tefé (AM)	B2t	80-145	37	0,24
15	Tefé (AM)	B22t	95-120	44	0,17
16	São Félix do Xingu (PA)	B2t	40-70	22	0,23
4	Grajaú (MA)	B2t	42-57	29	0,56
5	Grajaú (MA)	B22t	31-43	56	0,48
6	Grajaú (MA)	B22t	40-60	35	0,53
17	Nazaré (BA)	B2t	66-150	68	0,36
18	Nazaré (BA)	B22t	110-165	82	0,46
8	Araputanga (MS)	B22t	65-105	49	0,44
9	Jauru (MS)	B2t	50-90	39	0,55
7	Cáceres (MS)	B2t	62-112	50	0,49
10	Cáceres (MS)	B22t	108-156	22	0,15
11	Cáceres (MS)	B22t	110-160	37	0,29

Com a finalidade de comparar os índices das amostras, foram estabelecidas duas classes de cristalinidade, reconhecidas como C (bem cristalizadas) e CC (mal cristalizadas). Para isso, foi utilizado como limite o valor do IC encontrado para uma amostra de caulinita sabidamente bem cristalina, neste caso, uma China Clay (Washington County - KGa-1) da Geórgia (EUA), cujo índice foi de 0,91.

Ponto de carga zero (PCZ) - O PCZ foi determinado mediante curvas de titulação potenciométrica (Uehara & Gillman, 1981) desenvolvidas em soluções de cloreto de potássio (Figura 1).

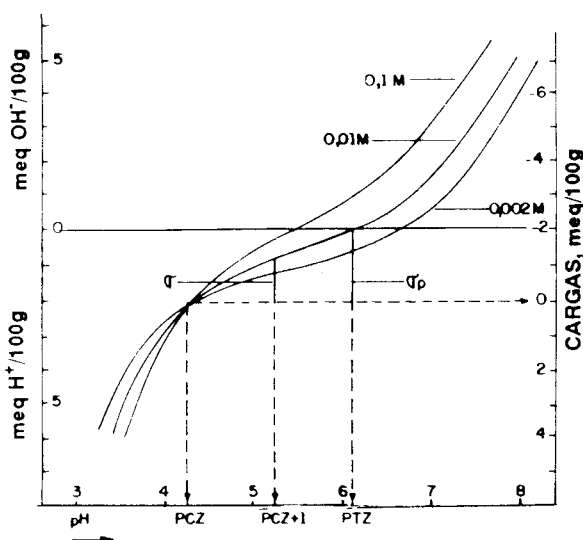


Figura 1. Curvas de variação de cargas para três concentrações eletrolíticas de uma amostra de solo hipotética.

Capacidade da dupla camada elétrica (CDCE) e índice σ - A capacidade da dupla camada elétrica, equivalente ao poder tampão do solo (Barreto, 1986), foi calculada na curva de titulação potenciométrica de concentração 10^{-2} de KCl, aproveitando o gráfico utilizado na determinação do PCZ (Figura 1), pelo método dos catetos (Barreto, 1986).

Inicialmente, procura-se o pH que ocorre uma unidade acima do PCZ. Depois, lê-se (no eixo Y) a carga líquida de superfície que corresponde a esse pH, cujo valor é denominado σ . Dividindo-se σ pelo valor da superfície específica, corrigida para 100g de TFSA, obtém-se o valor da CDCE na unidade meq/m².pH para 100g de TFSA. Considerando que os valores assim obtidos são muito pequenos (na ordem de 10^{-4}), é interessante convertê-los para coulomb/dm².volt, a fim de obter os valores de CDCE, numericamente de manuseio mais fácil.

Quantidade de cargas permanentes (σ_p) - O índice σ_p é obtido da curva de titulação (Figura 1), pela diferença de cargas que existe entre o PCZ e o

ponto em que não se pôs ácido nem base, também conhecido como ponto de titulação zero ou PTZ (Raij & Peech, 1972; Laverdiere & Weaver, 1977; Sakurai et al., 1988). O sinal de σ_p será positivo quando o PCZ estiver à esquerda do PTZ.

Cabe observar, contudo, que existem questionamentos quanto à determinação da quantidade de cargas permanentes (σ_p) pelo método acima descrito. Nesse contexto, ressalta-se o trabalho de Gillman & Uehara (1980), os quais definem o σ_p como sendo "a diferença entre a adsorção catiônica e aniônica no ponto de carga zero (PCZ), determinada na ausência de adsorção específica".

Análise estatística - Todas as variáveis foram submetidas a testes de correlação simples e múltipla, ensaiando-se em cada confronto as funções resolutivas mais comuns (linear exponencial, logarítmica, hiperbólica, geométrica e parabólica). Na avaliação da significância das equações de regressão, utilizou-se preferencialmente o coeficiente de correlação de Pierson (R), pois permite visualizar o caráter direto (positivo) ou inverso (negativo) de regressão (Spiegel, 1985).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mineralogia da fração argila (identificação)

Os difratogramas de raios x indicaram que todas as amostras são predominantemente cauliniticas, dado o constante e pronunciado pico entre 7,2 e 7,1 Å, corroborando as afirmações de Frazão et al. (1985) sobre a mineralogia dos solos brasileiros. Os outros minerais de argila detectados encontram-se no quadro 2.

Nota-se certa correlação entre a forma do pico de 7,2 e 3,5 Å e o índice de cristalinidade (IC) da caulinita: as amostras mal cristalizadas (9, 10, 11, 13, 14 e 15) tendem a picos menores, menos agudos e assimétricos, corroborando as observações de Carroll (1974) e Brindley (1980).

Quadro 2. Minerais encontrados na fração argila de dezoito amostras de horizonte B textural

Amostra	Mineralogia ⁽¹⁾
2/3/4	C
12	C, Gt
8	C, Gib
1	C, VHE
6/16	C, I, VHE
5/17/18	C, VHE, Gt
7	C, MH
9/15	CC, I
10/11/13	CC, VHE
14	CC, Gib, VHE, Gt

(1) C: caulinita bem cristalizada; CC: caulinita mal cristalizada; VHE: vermiculita com hidróxi na entrecamada; I: illita; Gib: Gibbssita; Gt: goethita; MH: metalossilta.

De acordo com as conclusões de Nascimento (1989), feitas para latossolos, e com os resultados encontrados por Gallez et al. (1976), para "Ultisols" e "Alfisols" da Nigéria, os valores de PCZ obtidos (Quadro 3) são coerentes com a mineralogia aqui constatada: quanto mais caulinitica a amostra, mais próximo do valor 3,5 está o PCZ. E, na medida em que ocorrem minerais de carga permanente, o PCZ tende a diminuir. Contudo, é importante ressaltar que a existência de um valor de PCZ para as dezoito amostras estudadas (Quadro 3) indica a predominância de colóides de carga variável no complexo coloidal.

O fato de a maioria dos valores de k_i da TFSA obtidos estar no intervalo de 1,8 a 2,0 (Quadro 3) enfatiza a predominância de caulinita na fração argila (Moniz, 1972).

pH em água e em KCl e Δ pH

Os valores de pH em água situam-se entre 4,0 e 6,2; os de pH em KCl, entre 3,7 e 5,2. As médias são 4,8 e 5,1 respectivamente, de modo geral inferiores às observadas em latossolos (Nascimento, 1989), as quais seriam em torno de 5,5, 5,3 e 5,0 para pH em água e 4,8, 4,6 e 4,5 para pH em KCl de Latossolo Roxo, Vermelho-Escuro e Vermelho-Amarelo respectivamente.

Os valores de Δ pH são sempre negativos, variando entre -1,3 e -0,2, com média de -0,7, o que, de certo modo, confirma a predominância de argilas silicatadas sobre oxiidróxidos, pois, quando a mineralogia da fração argila é dominada pelos últimos, o Δ pH tende a ser positivo (Uehara & Gillman, 1981; Nascimento, 1989).

A correlação entre o pH em água e o PCZ é muito mais significativa do que a encontrada entre o pH em

KCl e o PCZ (Quadro 4), tendência contrária à observada para as mesmas correlações desenvolvidas por Nascimento (1989) para os horizontes B latossólicos da coleção IIISIQSAN, que contém os solos do trabalho de Nascimento et al. (1988), da tese de Siqueira (1985) e Santos (1986), e para os latossolos do trabalho de Velloso et al. (1977) (Quadro 5). É interessante ressaltar a diferença que existe no sentido da variação da correlação entre o PCZ e o pH em água, medida pelo coeficiente angular da reta de regressão, que é negativa para os dezoito perfis de podzólicos estudados e positiva para os latossolos supracitados.

Os valores de Δ pH apresentam uma correlação direta e altamente significativa com o PCZ (Quadro 4), sendo que a equação de regressão se aproxima muito daquela encontrada por Nascimento (1989) para os latossolos cauliniticos e gibbsíticos estudados por Velloso et al. (1977) (Quadro 5). Já a equação desenvolvida por Nascimento et al. (1988) para catorze horizontes B latossólicos apresenta coeficientes bem maiores (Quadro 5).

Existe uma correlação de elevada significância entre o Δ pH e a diferença entre pH em água e o PCZ (Quadro 4), o que já foi constatado por Raij & Peech (1972), embora não haja correlação significativa entre o pH em KCl e o PCZ (Quadro 4).

O pH, tanto em água como em KCl, não se correlaciona significativamente com a CTCA (Quadro 4). Contudo, o Δ pH apresenta uma correlação muito significativa com este (Quadro 4), corroborando a afirmação de Uehara & Gillman (1981) de que "o sinal e a magnitude do Δ pH estão relacionados ao sinal e magnitude das cargas de superfície".

Quadro 3. Resultados analíticos das dezoito amostras de horizonte B textural em ordem decrescente de PCZ

Amostra	PCZ	σ	SE	k_i	CDCE	op	CTC	CTCA	S + Al	pH A ⁽¹⁾	Δ pH
		meq/pH.100g	m ² /g		c/v.dm ²			meq/100g			
4	3,7	0,95	25	1,88	6,22	0,60	4,1	3,7	1,2	4,5	-0,6
1	3,6	1,05	40	1,84	4,29	0,50	1,7	4,9	1,1	4,7	-0,6
5	3,6	1,15	31	1,72	6,07	0,45	2,8	2,0	1,2	4,0	-0,2
8	3,6	1,80	65	1,33	4,53	2,20	3,1	5,4	1,6	5,7	-0,5
12	3,6	1,30	50	1,81	4,25	0,65	1,9	1,9	1,0	4,4	-0,3
3	3,5	1,00	29	1,92	5,64	0,35	1,4	4,4	1,1	4,4	-0,6
13	3,5	3,40	69	1,79	8,06	1,15	4,4	10,2	3,5	4,1	-0,4
14	3,5	3,55	70	1,85	8,29	1,00	5,3	12,2	4,4	4,2	-0,6
17	3,5	2,75	108	1,93	4,16	1,35	4,6	4,0	2,3	4,5	-0,5
18	3,5	3,10	109	1,90	4,65	0,80	5,7	5,0	2,8	4,5	-0,7
2	3,4	1,15	41	1,96	4,59	0,55	1,6	3,9	1,1	4,5	-0,6
16	3,0	1,70	44	2,05	6,32	1,20	2,8	13,1	2,0	4,4	-0,7
15	2,8	4,80	91	1,91	8,63	3,55	8,4	17,1	7,2	4,5	-0,8
9	2,7	4,15	102	1,72	6,65	6,75	7,6	11,9	5,7	6,2	-1,3
7	2,7	5,50	98	1,95	9,18	8,60	10,2	16,9	8,2	5,7	-0,9
6	2,4	3,00	48	1,87	10,22	4,50	5,0	8,3	3,5	5,1	-0,7
10	2,4	2,45	32	1,88	12,52	3,45	2,0	8,2	1,8	6,0	-1,0
11	2,2	5,80	71	1,82	13,36	8,15	6,6	16,5	5,0	5,4	-1,2

⁽¹⁾ pH em água.

Capacidade da dupla camada elétrica (CDCE)

Os valores de CDCE encontrados variaram de 4,16 a 13,36 coulomb/volt.dm², sendo a média de 7,09 e o desvio padrão de 2,74.

Há uma correlação negativa e altamente significativa entre a CDCE e o PCZ (Quadro 4), sugerindo

Quadro 4. Regressões lineares ($Y = a + bX$) e coeficientes de correlação de Pierson (R) para os dezoito horizontes B texturais

X	Y	b	a	R
PCZ	CDCE	-4,694	22,009	-0,840***
PCZ	σ	-2,114	9,419	-0,674**
PCZ	σ -arg	-6,903	28,732	-0,849***
PCZ	pH A	-0,873	7,598	-0,648**
PCZ	pH K	-0,425	5,497	-0,428ns
PCZ	Δ pH	0,447	-2,101	0,797***
PCZ	Valor T	-2,458	12,218	-0,489*
PCZ	S + Al	-2,590	11,277	-0,588*
CTCA	pH A	0,046	4,437	0,353ns
CTCA	pH K	0,000	4,061	0,100ns
CTCA	Δ pH	-0,036	-0,376	-0,665**
pH A-PCZ	Δ pH	-0,223	-0,310	-0,848***
IC	σ	-7,030	9,144	-0,488*
IC	CDCE	-17,697	23,313	-0,690**
IC	σ -arg	-26,714	31,283	-0,716***
IC	σ p	-7,232	9,174	-0,291ns
CDCE	CTCA	1,227	-0,391	0,666**
CDCE	Δ pH	-0,060	-0,250	-0,598**
σ	CTCA	2,816	0,711	0,857***
σ	Δ pH	-0,116	-0,362	-0,651**
σ	S + Al	1,301	-0,468	0,927***
σ	Valor T	1,433	0,534	0,894***
σ -arg	CTCA	1,143	0,542	0,902***
σ -arg	Δ pH	-0,053	-0,314	-0,773***
σ p	PCZ	-0,153	3,568	-0,829***
σ p	CTCA	1,400	4,751	0,734***
σ p	Δ pH	-0,082	-0,468	-0,789***
σ p	σ	0,480	1,470	0,828***
σ p	σ -arg	1,203	3,734	0,799***
σ p	CDCE	0,694	5,324	0,671**
σ p	S + Al	0,639	1,416	0,785***
σ p	Valor T	0,700	2,621	0,753***
σ p	pH A	0,187	4,345	0,738***
σ p	pH K	0,100	3,880	0,572*
SE	Valor T	0,066	0,253	0,756***
SE	S + Al	0,052	-0,204	0,675**
SE	σ	0,039	0,262	0,711***

pH A: pH em água; pH K: pH em KCl; ns: não significativo; *, **, *** representam a significância ao nível de 5, 1 e 0,1% respectivamente.

que a presença de minerais de carga permanente estaria contribuindo para o aumento da CDCE. A correlação positiva e muito significativa entre a CDCE e CTCA parece corroborar isso (Quadro 4). Contudo, o trabalho de Barreto (1986), para vários latossolos, indica uma correlação positiva entre o PCZ e a CDCE, no horizonte B, estando, neste caso, a CTCA negativamente correlacionada com a CDCE (Quadro 6)

Semelhante diferença de comportamento pode ser observada na dispersão dos dados na correlação entre a CDCE e o Δ pH, pois nos dezoito horizontes B texturais estudados a correlação é negativa (Quadro 4), enquanto nos sete horizontes B latossólicos de Barreto (1986) a correlação é positiva (Quadro 6).

Avaliando-se os dados dos dezoito horizontes B textural em conjunto com os sete horizontes B latossólicos de Barreto (1986) para a correlação entre a CDCE e o PCZ (Figura 2), pode-se observar uma tendência de os solos cauliniticos, principalmente os de caulinita bem cristalizada, apresentarem os valores de CDCE mais baixos (amostras 1, 2, 8, 12, 17 e 18; amostras Barreto, 1, 2, 6 e 7). Os valores mais elevados de CDCE se encontram, em geral, nas amos-

Quadro 5. Regressões lineares ($Y = a + bX$) e coeficientes de correlação de Pierson (R) encontrados por Nascimento (1989) entre PCZ e pH em água e em KCl e Δ pH

X	Y	b	a	R
PCZ	pH água ⁽¹⁾	0,354	3,552	0,687*
PCZ	pH KCl ⁽¹⁾	0,812	1,020	0,922***
PCZ	Δ pH ⁽¹⁾	0,458	-2,532	0,623***
PCZ	pH água ⁽²⁾	0,304	3,819	0,649***
PCZ	pH KCl ⁽²⁾	0,815	1,084	0,882***
PCZ	Δ pH ⁽²⁾	0,507	-2,707	0,815***
PCZ	Δ pH ⁽³⁾	0,618	3,197	0,836***
PCZ	CTCA ⁽³⁾	-3,004	16,492	-0,779**

⁽¹⁾ Velloso et al. (1977). ⁽²⁾ IHSIQSAN. ⁽³⁾ Nascimento et al. (1988). *, **, e *** representam significância ao nível de 5, 1 e 0,1% respectivamente.

Quadro 6. Regressões lineares ($Y = a + bX$) e quadráticas ($Y = a + bX + cX^2$) e coeficientes de correlação de Pierson (R) obtidos dos parâmetros estudados por Barreto (1986)

X	Y	a	b	c	R
CTCA	CDCE ⁽¹⁾	6,275	-0,902	0,058	0,898**
PCZ	CDCE ⁽¹⁾	-4,599	2,259	-	0,796*
CDCE	Δ pH ⁽¹⁾	-1,071	0,107	-	0,574ns
PCZ	CDCE ⁽²⁾	39,896	-16,724	1,958	0,859***

⁽¹⁾ Barreto (1986). ⁽²⁾ Barreto (1986) e os dezoito horizontes B texturais.

ns: não significativo; *, ** e *** representam a significância ao nível de 5, 1 e 0,1% respectivamente.

tras compostas por caulinita mal cristalizada e VHE e ilita (amostras 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15 e 16) ou oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (amostras Barreto 3, 4 e 5). Com respeito à correlação propriamente dita, a tendência geral é a CDCE diminuir com o aumento do PCZ, exceto para as três amostras predominantemente oxídicas (3, 4 e 5 de Barreto).

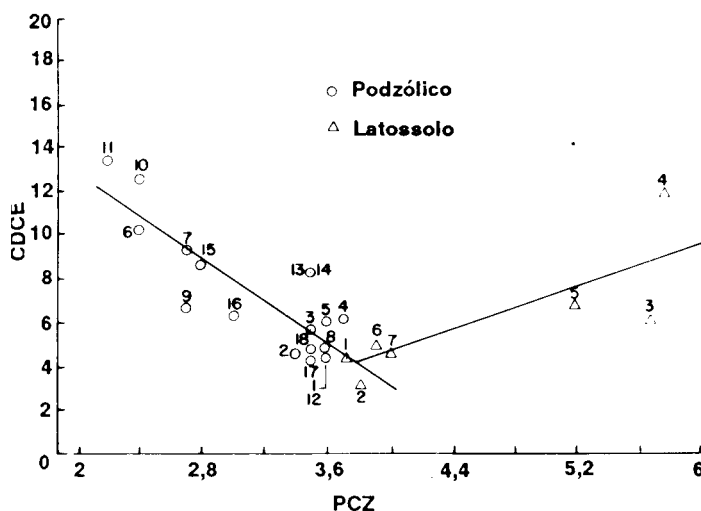


Figura 2. Diagrama de dispersão da CDCE para o PCZ no horizonte B diagnóstico dos dezoito perfis de Podzólico Vermelho-Amarelo Tb e dos sete perfis de latossolo estudados por Barreto (1986).

As correlações muito significativas existentes entre o IC e a CDCE e entre esta última e o PCZ (Quadro 4) sugerem que a CDCE esteja sendo eficiente em refletir as características de superfície dos colóides, pois ela expressou não só as variações existentes entre os diferentes tipos de minerais como, também, a influência da imperfeição do cristal, no caso da caulinita, nas reações de superfície.

O parâmetro σ é a base de cálculo da CDCE, sendo, por isso, equivalente a ele e ao poder tampão do solo. Dessa forma, a maioria das correlações estatisticamente significativas desenvolvidas para CDCE também é observada para o σ (Quadro 4).

A conversão do valor de σ de 100g de TFSA para 100g de argila (σ -arg) e a sua utilização nas mesmas regressões lineares realizadas para CDCE e σ aumentaram quase todos os graus de correlação (Quadro 4), sugerindo que, nos horizontes B estudados, sejam os minerais de argila os que mais contribuem para a expressão das propriedades físico-químicas das amostras.

É importante observar que se verificou maior correlação entre o σ -arg e o PCZ (Quadro 4) do que entre este último e σ (Quadro 4). Isso faz supor que, para as amostras estudadas, as variações de PCZ estejam mais relacionadas com as variações mineralógicas do que com o teor de matéria orgânica.

Quantidade de cargas permanentes (σ_p)

Todos os valores de σ_p foram positivos, ou seja, o PCZ esteve do lado ácido das curvas potenciométricas, o que significa que todas as amostras apresentaram cargas permanentes negativas. Os valores variaram de 0,35 a 8,60 meq/100g de TFSA, com média de 2,54 e desvio padrão de 2,65.

O aparecimento de cargas permanentes negativas deveria estar ligado à presença de minerais que tivessem sofrido alguma substituição isomórfica na estrutura do cristal. Isso é demonstrado na correlação de elevada significância entre o σ_p e o PCZ (Quadro 4), pois, quanto menor era o PCZ, pela presença de minerais de argila de carga constante, maior era o σ_p , o que está de acordo com os resultados de Sakurai et al. (1988, 1989b).

As correlações altamente significativas entre o σ_p com a CTCA e o Δ pH (Quadro 4) enfatizam o fato de que a presença de minerais de carga permanente aumenta a magnitude das cargas de superfície. Por outro lado, constata-se que o IC não parece influenciar os valores de σ_p (Quadro 4).

A correlação entre o σ_p e os dois tipos de pH é, pelo menos, significativa (Quadro 4), correspondendo os maiores valores de pH, tanto em água como em KCl, em geral, às amostras que possuíam valores de σ_p acima de 2,0 meq/100g de TFSA (Quadro 3).

As correlações positivas e muito significativas entre o σ_p com a CDCE ou σ demonstram que o poder tampão do solo aumenta com o incremento de cargas permanentes negativas (Quadro 4).

CTC do solo (valor T), CTC efetiva ($S + Al$) e superfície específica (SE)

O valor T e a CTC efetiva variaram de 1,4 a 10,2 e 1,0 a 8,2 meq/100g de TFSA, sendo a média de 4,4 e 3,0 com desvio padrão de 2,5 e 2,2 respectivamente.

De maneira geral, o que se observa é uma elevada significância nas correlações entre esses parâmetros com σ e σ_p (Quadro 4), indicando que, quanto maior o poder tampão do solo, o que também estaria relacionado à presença de cargas permanentes, maior seria sua capacidade de adsorver cátions, confirmando os comentários de Jorge (1972) e Costa (1973).

Embora de menor significância, as correlações entre o PCZ com o valor T e a CTC efetiva (Quadro 4) corroboram a observação de que a maior presença de minerais de carga permanente na fração argila – corresponde aos solos cujo PCZ são menores do que 3,0 – incrementa a capacidade de retenção de cátions do solo.

Os valores de SE variaram de 25 a 109 m²/g de TFSA (Quadro 3), sendo a média de 62 e o desvio padrão, de 28.

A grande maioria das reações do solo se processa na superfície dos seus colóides, sendo, então, dependentes de sua extensão. Por isso, as correlações entre a SE com o valor T, CTC efetiva e σ são positivas e, no mínimo, muito significativas (Quadro 4).

CONCLUSÕES

1. Parece possível concluir que, nas amostras analisadas, a mineralogia da fração argila é predominantemente caulinitica, podendo também ocorrer goetita, gibbsita, ilita e vermiculita com hidróxidos entrecamadas (VHE). Os valores de PCZ, k_i e Δ pH confirmam a mineralogia descrita e indicam a predominância de colóides de carga variável no complexo coloidal.

2. Os índices CDCE e σ , que refletem a capacidade de poder tampão do solo, estão relacionados à mineralogia da fração argila, apresentando os maiores valores pela presença de minerais de carga permanente ou de caulinita mal cristalizada.

3. O índice σ_p está relacionado à mineralogia da argila, de forma a sugerir que realmente represente a quantidade de cargas permanentes negativas.

4. As mesmas correlações desenvolvidas nos Podzólicos Vermelho-Amarelos de argila de atividade baixa (Tb) e que também já tinham sido estudadas para Latossolos demonstraram-se, em geral, muito diferentes, não só na inclinação da reta de regressão como no sentido da variação. É provável que essa diferença se relacione aos principais tipos de minerais encontrados nas duas classes de solo: nos Latossolos, ocorrem mais freqüentemente a caulinita e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio; nos Podzólicos Vermelho-Amarelos Tb, ocorrem mais freqüentemente caulinita e minerais do tipo 2:1.

LITERATURA CITADA

- BARRETO, W. de O. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável; capacidade da dupla camada elétrica. Itaguaí, UFRRJ, 1986. 272p. (Tese de Doutorado)
- BENNEMA, J. Classification of the brazilian soils. Rome, Italy, 1966. 83p. (FAO. EPTA, 2197)
- BRINDLEY, G.W. Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: BRINDLEY, G.W. & GROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Great Britain, Mineralogical Society, 1980. p.411-438.
- CARROLL, D. Clay minerals; a guide to their X-ray identification. USA, The Geological Society of America, 1974. (Special paper, 126)
- CIHACEK, L.J. & BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 43(4):821-822, 1979.
- COSTA, J.V.B. Caracterização e constituição do solo. Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1973. 527p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA), Serviço de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979. 255p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA), Serviço de Levantamento e Conservação de Solos. Mapa de solos do Brasil. Escala 1:5.000.000. Rio de Janeiro, 1981.
- FRAZÃO, D.A.C.; CARDOSO, E.M.R.; CAMPELO JUNIOR, J.H.; AZEVEDO, J.A. de; SANTOS, O.L. & GENU, P.J. de C. Minerais secundários em solos brasileiros. Campinas, Fundação Cargill, 1985. 37p.
- GALLEZ, A.; JUO, A.S.R. & HERBILLON, A.J. Surface charge characteristics of selected soils in the tropics. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 40(4):601-608, 1976.
- GILLMAN, G.P. & UEHARA, G. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: II. Experimental. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 44(2):252-255, 1980.
- HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L. & GONZALEZ, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil surface area. Soil Sci., Madison, 100(6):409-413, 1965.
- HENDERSHOT, W.H. & LAVKULICH, L.M. The use of zero point of charge (ZPC) to assess pedogenic development. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 42(3):468-472, 1978.
- JORGE, J.A. Matéria orgânica. In: MONIZ, A.C. Elementos de pedologia. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1972. p.169-177.
- LAVERDIERE, M.R. & WEAVER, R.M. Charge characteristics of spodic horizons. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 41(3):505-510, 1977.
- MONIZ, A.C. Mineralogia do solo. In: MONIZ, A.C. Elementos de pedologia. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1972. p.391-408.
- NASCIMENTO, R.A. de M. Correlação entre o valor k_i e outras variáveis em Latossolos. Itaguaí, UFRRJ, 1989. 167p. (Tese de Mestrado)
- NASCIMENTO, R.A. de 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, 1984. Anais. Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1988. p.365-390.
- NEAL, M. & WORRAL, W.E. Mineralogy of fireclays: Part I. The crystallinity of kaolinite in fireclays. Trans. Brit. Ceram. Soc., Stoke-on-Trent, 76:57-61, 1977.
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Madison, 36(4):587-598, 1972.
- RATNER-ZOHAR, Y.; BANIN, A. & CHEN, Y. Oven drying as a pre-treatment for surface-area determinations of soils and clays. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 47(5):1056-1058, 1983.
- SAKURAI, K.; NAKAYAMA, A.; WATANABE, T. & KYUMA, K. Influence of aluminum ions on the determination of ZPC (zero point of charge) of variable charge soils. Soil Sci. Pl. Nutr., Tokyo, 35(4):623-633, 1989a.
- SAKURAI, K.; OHDATE, Y. & KYUMA, K. Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge (ZPC). Soil Sci. Pl. Nutr., Tokyo, 34(2):171-182, 1988.

- SAKURAI, K.; OHDATE, Y. & KYUMA, K. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. *Soil Sci. Pl. Nutr.*, Tokyo, 35(1):21-31, 1989b.
- SANTOS, H.G. dos. Solos intermediários entre Latossolo Vermelho-Amarelo e Podzólico Vermelho-Amarelo argila de atividade baixa: conceituação e distinção. Itaguaí, UFRRJ, 1986. 239p. (Tese de Doutorado)
- SIQUEIRA, C. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável; efeitos da matéria orgânica. Itaguaí, UFRRJ, 1985. 113p. (Tese de Doutorado)
- SPIEGEL, M.R. Teoria da correlação. In: SPIEGEL, M.R. Estatística [Theory and problems of statistics]. 2.ed. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1985. cap.14, p.298-334.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder, Colorado, Westview Press, 1981. 170p. (Westview Tropical Agriculture, 4)
- UEHARA, G. & KENG, J. Management implications of soil mineralogy in Latin America. IN: BORNEMISZA, E. & ALVARADO, A. Soil management in Tropical America. Raleigh University. Consortium on Soils of the Tropics, 1975. p.351-363.
- VELLOSO, A.C.; LEAL, J.R. & SANTOS, G.A. Ponto de carga zero de latossolos cauliniticos e latossolos gibsiticos, sob cerrado. Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 16., São Luís, 1977. Resumos. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1977. p.33.