

**INTERAÇÕES DE ÂNIONS ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS COM SOLOS DE CARGA
VARIÁVEL**

GIULIANO MARCHI

2001

GIULIANO MARCHI

**INTERAÇÕES DE ÂNIONS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS COM
SOLOS DE CARGA VARIÁVEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador:
Eng. Agr. PhD. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2001

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos
Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Marchi, Giuliano

Interações de ânions orgânicos e inorgânicos com solos de carga variável /
Giuliano Marchi. -- Lavras : UFLA, 2001.

75 p. : il.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Adsorção específica. 2. pH. 3. Carga superficial. 4. Solos de carga
variável. 5. Ponto isoelétrico. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

CDD-631.41

GIULIANO MARCHI

**INTERAÇÕES DE ÂNIONS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS COM
SOLOS DE CARGA VARIÁVEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 21 de novembro de 2001

Prof. Nilton Curi UFLA

Prof. José Maria de Lima UFLA

Prof. Mário César Guerreiro UFLA

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

Nel mezzo del cammin di nostra vita
mi ritrovai per una selva oscura
ché la diritta via era smarrita.

(Divina Comédia – Dante Alighieri)

Despois de procelosa tempestade,
Nocturna sombra e sibilante vento,
Traz a manhã serena claridade,
Esperança de porto e salvamento;
Aparta o Sol a negra escuridade,
Removendo o temor ao pensamento.

(Lusiadas – Luís de Camões)

**Aos meus pais, Roberto e Meibel;
à minha irmã, Paola e sobrinhos,
Francisco e Flora;
especialmente a meu filho, Vinícius,
pelas lições de vida
OFEREÇO.**

**E à querida Edilene,
pelo incentivo e dedicação
DEDICO.**

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo, pela qualidade e organização do curso.

Ao professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela amizade, confiança e orientação.

Ao professor José Maria de Lima, pela fundamental ajuda e acompanhamento.

Ao professor Nilton Curi, pelo apoio e sugestões.

Ao professor Mário César Guerreiro, pela interação positiva.

À FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos colegas do curso que me apoiaram em todos os momentos: Marcos

Carolino, Maria Aparecida, Antônio Carlos (Totó), Rodrigo Martins, Jonas

Chiaradia, Marcelo Malta, Ivan Bedin, Júlio Nóbrega, João Bosco, Júlio Bertoni,

Alex Teixeira Andrade e demais colegas.

Ao pessoal do setor de Microbiologia do Solo, pelo apoio.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência do Solo, pelo auxílio.

Ao meu amigo Vladimir Antonio Silva, com quem iniciei minha jornada no Departamento de Ciência do Solo.

Ao meu amigo Enio Antunes, pela sua valiosa amizade.

À minha namorada, Edilene Carvalho Santos, pelo auxílio na condução dos experimentos e pelos momentos felizes que passamos juntos.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	iii
CAPÍTULO 1	1
1 Introdução geral	1
2 Referencial teórico	2
3 Referências bibliográficas	9
CAPÍTULO 2 – Adsorção/dessorção de ânions orgânicos em solos com carga variável.	12
Resumo	12
Abstract	13
1 Introdução	14
2 Material e métodos	17
2.1 Amostras de solo	17
2.2 Adsorção de citrato e oxalato	20
2.3 Determinação da concentração de citrato e oxalato	21
2.4 Dessorção de citrato e oxalato	22
2.5 Determinação de pK' e liberação de íons OH ⁻	23
2.6 Liberação de Fe e Al	25
3 Resultados e discussão	25
4 Conclusões	46
5 Referências bibliográficas	47
CAPÍTULO 3 – Alteração do PCZ em função da adsorção de ânions em solos com carga variável.	55
Resumo	55
Abstract	56
1 Introdução	57
2 Material e métodos	60
3 Resultados e discussão	62
3.1 Comparação entre amostras	62
3.2 Comparação entre ânions	68
3.3 Liberação de íons hidroxila	70
4 Conclusões	72
5 Referências bibliográficas	73

RESUMO

MARCHI, Giuliano. **Interações de ânions orgânicos e inorgânicos com solos de carga variável**. 2001, 75p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)*.

Ânions orgânicos de baixo peso molecular, os quais são exsudatos radiculares comuns, bem como produtos da decomposição da matéria orgânica, têm um papel importante na mobilidade de solutos em solos. Neste estudo, avaliaram-se a adsorção (concentração de 0 a 4 mmol L⁻¹; relação solo:solução de 1:100; pH 5,5; força iônica de 30 mmol L⁻¹ em NaCl; em 72 h de reação) e a dessorção de citrato e oxalato (pH 5,5; força iônica de 30 mmol L⁻¹ em NaCl; em 72 h de reação), bem como mudanças no ponto isoelétrico (PI) (determinado pela mobilidade eletroforética) após reação com acetato, citrato, oxalato, fosfato e sulfato (concentração aniônica 1 mmol L⁻¹; relação solo:solução 1:100; pH 5,5; força iônica 30 mmol L⁻¹, em NaCl) em amostras dos horizontes A e B de dois Latossolos brasileiros (LV-A, LV-B, LVA-A, LVA-B). No estudo de adsorção/dessorção de citrato e oxalato, os dados foram ajustados às isothermas de Langmuir e Freundlich para se acessar a adsorção máxima, Q_{max}, e os coeficientes de distribuição, K_f e K_u, bem como o índice tampão, IT. Os valores de Q_{max} (mol kg⁻¹) para as amostras LV-A, LV-B, LVA-A e LVA-B seguiram a ordem: citrato = 0,0318±0,0019, 0,0272±0,0040, 0,0289±0,0044 e 0,0392±0,0033; oxalato = 0,0641±0,0128, 0,0329±0,0072, 0,0538±0,0095 e 0,0380±0,0079, indicando alta capacidade de adsorção. Os valores de K_f (mol^{1/n} kg⁻¹ L^{1/n}) seguiram a ordem: citrato = 0,3550±0,0394, 0,3781±0,0383, 0,4211±0,0478 e 0,2024±0,0316; oxalato = 1,0916±0,4224, 0,0637±0,0110, 1,8228±0,5788 e 0,0922±0,0287. Da mesma forma, os valores de IT (mol kg⁻¹) seguiram a ordem: citrato = 0,0841±0,0106, 0,0756±0,0125, 0,0738±0,0217 e 0,0264±0,0074; oxalato = 0,3787±0,0166, 0,0862±0,0122, 0,3233±0,0303 e 0,1082±0,0091. No estudo de alteração do ponto isoelétrico após reação com os ânions, os valores de PI para as amostras LV-A, LV-B, LVA-A e LVA-B seguiram a ordem: amostras naturais = 2,89, 5,92, 2,89 e 6,38; acetato = 2,86, 5,89, 2,79 e 6,29; citrato = <2,50, 2,79, <2,50 e 3,06; oxalato = 2,63, 3,42, <2,50 e 4,36; fosfato = 2,79, 3,36, 2,66 e 3,69; sulfato = 2,86, 5,84, 2,89 e 6,15. Citrato e oxalato revelaram ter grande afinidade por solos de carga variável e, em contraste aos dados de Q_{max}, K_f e IT, as curvas de distribuição para os dados de K_u mostraram maior energia de adsorção nas amostras do horizonte B do que no A. Adicionalmente, o decréscimo no PI causado pela reação dos ânions citrato, oxalato e fosfato com solos de carga variável é de

grande importância, visto que isto pode interferir em muitas reações do solo dependentes de cargas..

1 Comitê Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Nilton Curi – UFLA, Francisco Dias Nogueira - EMBRAPA.

ABSTRACT

MARCHI, Giuliano. **Interactions of organic and inorganic anions with variable charge soils**. 2001 75p. (Dissertation – Master of Science in Soil Science and Plant Nutrition).*

Low-molecular weight organic anions, which are common root exudates as well as products of soil organic matter decomposition, play an important role on solute mobility in soils. This study evaluated citrate and oxalate adsorption (anion concentration 0 to 4 mM; soil:solution ratio 1:100; pH 5.5; ionic strength 30 mmol L⁻¹ as NaCl; 72-h reaction) and desorption (pH 5.5; ionic strength 30 mmol L⁻¹ as NaCl; 72-h reaction) as well as changes in the isoelectric point (IP) (determined by electrophoretic mobility) upon reaction with acetate, citrate, oxalate, phosphate, and sulfate (anion concentration 1 mmol L⁻¹; soil:solution ratio 1:100; pH 5.5; ionic strength 30 mmol L⁻¹ as NaCl) on A- and B-horizon samples of two Brazilian Oxisols (R-A, R-B, RY-A, RY-B). The data on the citrate and oxalate adsorption/desorption were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms to assess the adsorption maximum, Q_{max}, and the distribution coefficients, K_f and K_u, as well as the buffer index, BI. The Q_{max} values (mol kg⁻¹) for the R-A, R-B, RY-A, and RY-B samples followed the order: citrate = 0.0318±0.0019, 0.0272±0.0040, 0.0289±0.0044 and 0.0392±0.0033; oxalate = 0.0641±0.0128, 0.0329±0.0072, 0.0538±0.0095 and 0.0380±0.0079, indicating high adsorption capacity, whereas the K_f values (mol^{1-1/n} kg⁻¹ L^{1/n}) followed the order: citrate 0.3550±0.0394, 0.3781±0.0383, 0.4211±0.0478 and 0.2024±0.0316; oxalate = 1.0916±0.4224, 0.0637±0.0110, 1.8228±0.5788 and 0.0922±0.0287. The BI values followed the order: citrate = 0.0841±0.0106, 0.0756±0.0125, 0.0738±0.0217 and 0.0264±0.0074; oxalate = 0.3787±0.0166, 0.0862±0.0122, 0.3233±0.0303 and 0.1082±0.0091. In the study on changes of the isoelectric point upon reaction with anions, the IP values for the R-A, R-B, RY-A, and RY-B samples followed the order: natural samples = 2,89, 5,92, 2,89 e 6,38; acetate = 2,86, 5,89, 2,79 e 6,29; citrate = <2,50, 2,79, <2,50 e 3,06; oxalate = 2,63, 3,42, <2,50 e 4,36; phosphate = 2,79, 3,36, 2,66 e 3,69; sulfate = 2,86, 5,84, 2,89 e 6,15. Citrate and oxalate showed a great affinity for variable-charge soils and, in contrast to the Q_{max}, K_f, and BI data, the distribution curves for K_u showed greater adsorption energy in B- than in A-horizon samples. In addition, the decrease in IP caused by the reaction of citrate, oxalate, and phosphate with variable-charge soils is of great importance as this interferes with many charge-dependent soil reactions..

* Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Nilton Curi – UFLA, Francisco Dias Nogueira - EMBRAPA.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Ânions orgânicos como citrato, oxalato e acetato são liberados pelas raízes ou por microrganismos e podem tanto solubilizar quanto imobilizar íons metálicos. A importância do estudo de adsorção desses ligantes orgânicos e de inorgânicos, como fosfato e sulfato, se deve a transformações e movimentação no solo, afetando atributos físico-químicos e vários processos ambientais incluindo o aumento na taxa de intemperismo. Estes ligantes apresentam fortes propriedades quelantes (um composto químico contendo um íon metálico que é ligado por coordenação a, pelo menos, dois íons não metálicos), afetam o pH do meio e as propriedades eletroquímicas do solo, a biodisponibilidade e a lixiviação de nutrientes. Podem ainda aumentar a capacidade de retenção de cátions, o que é de grande importância, principalmente em solos de ambientes tropicais, como os Latossolos.

Os Latossolos se caracterizam pelo acentuado grau de intemperismo, predominando os minerais de argila 1:1 e óxidos de Fe e Al, o que lhes confere grande capacidade de adsorção aniônica. A presença de grupos -OH na superfície dos óxidos e faces quebradas das partículas de caulinita faz com que a maioria das cargas seja dependente de pH, sendo, portanto, variáveis. As reações são influenciadas pelo pH, concentração de eletrólitos, características do solvente, composição iônica da solução e temperatura. Entretanto, a interação de compostos aniônicos com o solo é fortemente dependente da quantidade e qualidade da matéria orgânica presente.

Este trabalho teve como objetivos avaliar a adsorção e dessorção dos íons citrato e oxalato, por meio de parâmetros como capacidade máxima de

adsorção ($Q_{\text{máx}}$), constantes de distribuição (K_f e K_u), índice tampão (IT), liberação de OH^- e solubilização de Fe e Al, bem como o efeito da adição de citrato, oxalato, fosfato, sulfato e acetato sobre o ponto isoelétrico (PI) e a liberação de hidroxilas em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho e um Latossolo Vermelho-Amarelo, da região dos Campos das Vertentes, MG.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

As reações de adsorção e dessorção desencadeiam importantes processos químicos nos solos. Elas afetam a quantidade de nutrientes para plantas, bem como a mobilidade de íons metálicos, pesticidas e outros solutos que são retidos ou liberados no solo. Portanto, são importantes no transporte de nutrientes e contaminantes nos solos. A adsorção também afeta as propriedades eletrostáticas, como floculação e dispersão de partículas em suspensão (Stumm, 1992).

A adsorção pode ser definida como a acumulação de uma substância ou material na interface entre a superfície sólida e a solução. Adsorção representa a remoção de moléculas de soluto (uma substância dissolvida em um solvente) da solução para a superfície sólida e conseqüente ligação da molécula de soluto à superfície (Stumm, 1992). A adsorção não inclui os processos de precipitação superficial ou polimerização (substâncias de massa molar elevada formada por unidades menores, chamadas de monômeros). Adsorção, precipitação superficial e polimerização são exemplos de sorção, um termo geral utilizado quando o mecanismo de retenção na superfície é desconhecido (Sparks, 1995). Neste trabalho, o termo adsorção é utilizado genericamente para descrever a sorção de ânions.

As reações de adsorção ocorrem principalmente na fração argila do solo, sendo que os óxidos de alumínio, ferro e manganês, os grupos funcionais ácidos da matéria orgânica e a caulinita de tamanho pequeno são as superfícies reativas mais representativas em solos com cargas variáveis. Estes componentes apresentam as maiores superfícies específicas e, portanto, mais sítios reativos com a solução do solo. Pela adição de H^+ ou OH^- pode ocorrer a protonação ou deprotonação dos grupos funcionais da superfície, alterando suas características adsorptivas (Sparks, 1995). Ânions orgânicos podem ser adsorvidos a superfícies minerais, como em goethita e gibbsita, e sua adsorção aumenta com o decréscimo no pH do meio (Parfitt et al., 1977). Em uma solução contendo um ácido monoprotico com pH igual ao pK, metade do ácido se encontra protonado e metade ionizado. Portanto, próximo ao pK, a energia requerida para abstrair um próton do ácido é mínima. O próton é requerido para a remoção de um íon OH^- superficial o que providencia um sítio para adsorção do ânion (Hingston et al., 1972).

Dessa forma, a adsorção é máxima próximo ao pK do ácido ou entre pKs, no caso de ácidos poliproticos. Em valores de pH superiores ao pK_2 do ácido cítrico (4,77), os grupos carboxílicos são deprotonados. Eles têm a sua capacidade de adsorção decrescida em sistemas com carga variável (Martinez et al., 1998), pois, quando o valor de pH é mais elevado que o de pK, além da maior ionização, tem-se o aumento em cargas negativas na superfície das partículas. Quando o valor de pH é menor que o de pK, o ácido tem sua carga diminuída pela predominância de sua forma ácida.

Hingston et al. (1967 e 1974) propuseram um modelo para a adsorção aniônica, no qual separaram a adsorção aniônica em específica e não específica. A adsorção não específica representa efetivamente um fenômeno de superfície. Com o abaixamento do pH, a superfície ativa adsorve um excesso de prótons, passando a apresentar carga líquida positiva, que seria responsável pela adsorção

não específica de ânions. A adsorção específica está relacionada a um mecanismo de substituição de hidroxilas do complexo de coordenação com íons metálicos por ânions que apresentariam uma certa facilidade em participar da esfera de coordenação.

O mecanismo da adsorção específica de ânions na superfície de óxidos de ferro envolve a troca de um íon OH^- coordenado com o átomo de Fe da estrutura do óxido, resultando em aumento do pH a altos níveis de adsorção (Hingston et al., 1967). A liberação de grupos hidroxila é consequência direta da adsorção específica de ânions orgânicos e inorgânicos, como fosfato e sulfato, em solos de carga variável. No entanto, ânions orgânicos, como o citrato, podem solubilizar Fe e Al que, após hidrólise, causam o decréscimo de pH do meio. Adicionalmente, Fe e Al em solução podem formar complexos com o citrato, liberando prótons e fazendo com que o pH do meio decresça, o que modifica o comportamento adsorptivo dos colóides (Traina et al., 1986a, b).

Uma outra possível consequência da adsorção específica de ânions em solos de carga variável é o aumento da carga líquida negativa de superfície, diminuindo assim, o ponto isoelétrico (PI) dos colóides (McBride, 1994). A redução nos valores de PI em solos de carga variável é de grande importância por interferir em muitas reações do solo dependentes de cargas, especialmente em sistemas de manejo como plantio direto e naqueles que recebem adubações mais frequentes. Estes sistemas de manejo caracterizam-se por uma maior adição de ânions orgânicos e inorgânicos no solo, os quais podem aumentar a carga negativa líquida superficial, devido à troca de ligantes, aumentando assim a capacidade do solo em reter cátions. Em solos tropicais, segundo Couto et al. (1979), este aspecto pode ser de grande importância, devido à naturalmente reduzida capacidade de troca de cátions e a condições de baixos valores de pH, como é o caso de muitos destes solos.

Nos solos, os ânions orgânicos reagem adsorvendo-se a superfícies carregadas positivamente e, em menor extensão, aos componentes orgânicos. Estes são importantes no solo por causa de seu envolvimento no ciclo do carbono e como fontes de energia para microrganismos. Por causa de suas propriedades quelantes e acídicas, são importantes para o aumento da disponibilidade de formas insolúveis de nutrientes de plantas, tais como fósforo e íons metálicos (Kpombrekou e Tabatai, 1994).

Jones e Brassington (1998) relatam que, em seus estudos com adsorção de ácidos orgânicos, a adsorção dependeu da concentração e do tipo de ânion na seguinte ordem de força: fosfato>>oxalato>citrato>malato>>acetato. As reações de adsorção nos solos estudados pelos autores foram pouco influenciadas pela variação de pH. Entretanto, em ferrihidrita, a adsorção de todos os ligantes aumenta fortemente com a diminuição do pH do meio.

A adsorção de compostos aniônicos é fortemente dependente da quantidade de matéria orgânica natural nos solos e sedimentos (Grathwohl, 1990). A estrutura da matéria orgânica tem grande influência na adsorção de compostos aniônicos orgânicos. A extensão da adsorção de ânions a superfícies minerais de carga variável depende de vários fatores, tais como o ponto isoelétrico (PI) e o pH do meio (Janssen et al., 1997).

Jones e Brassington (1998) observaram que a adsorção de ânions, incluindo citrato e oxalato, foi mais forte no horizonte B, que contém mais sesquióxidos (termo incluso para óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos) que no horizonte A, em vários solos por eles estudados. Ânions, como citrato e oxalato, adsorvem mais fortemente no horizonte B que no A das amostras de solos, pois a matéria orgânica presente no horizonte A pode bloquear os sítios de adsorção para ânions. Além disso, por possuírem cargas predominantemente negativas, podem dificultar ou diminuir a adsorção.

Em solos com alto teor de matéria orgânica, a adsorção ocorrerá, em sua maioria, em superfícies orgânicas, embora tanto superfícies minerais quanto orgânicas, nestas condições, estariam envolvidas em adsorção (Schnitzer e Khan, 1978). Como uma cobertura, a matéria orgânica do solo aumenta a afinidade superficial por moléculas orgânicas, fazendo com que as partículas fiquem mais hidrofóbicas. Este efeito é similar àquele das cadeias de alquila ligadas à superfície de sílica gel usada em cromatografia líquida de fase reversa. Neste tipo de superfície, o adsorvato pode estar sob a influência simultânea de superfícies minerais e da matéria orgânica (Pignatello, 2000).

Por suas propriedades quelantes e ácidas, ânions orgânicos têm importância para análise química do solo. Acetato, oxalato e citrato têm sido usados como extratores ou adicionados a outros extratores em análises de solos, com finalidades as mais diversas, por exemplo: a) acetato - medir a capacidade de troca de cátions, cobre “trocável”, bloquear a readsorção de íons metálicos traços e dissolver carbonatos ou íons metálicos ligados a minerais carbonatados; b) oxalato - dissolver óxidos livres e minerais primários por complexação, sendo um forte complexante para cálcio; c) citrato - extrair óxidos de ferro ou íons metálicos traços em óxidos de ferro, sendo também adicionado ao extrator ditionito para facilitar a dissolução de óxidos de ferro, complexando o ferro liberado.

A grande afinidade desses ânions orgânicos por superfícies de solos com carga variável é de grande importância em muitas reações do solo e pode ser inferida por valores de capacidade máxima de adsorção, $Q_{máx}$. Para o ânion fosfato, por exemplo, Juo e Fox (1977) propuseram que uma adsorção maior que $1000 \text{ mg P kg}^{-1}$ ($32,25 \text{ mmol P kg}^{-1}$) seria considerada muito alta. Pela Tabela 1.1, observa-se o levantamento de alguns valores de $Q_{máx}$ encontrados na literatura para oxalato, fosfato e sulfato. A dificuldade em se comparar resultados de $Q_{máx}$ deve-se a diferenças experimentais como: pH utilizado nos

experimentos (constante durante o experimento ou não), relação solo:solução, material utilizado como adsorvente, força iônica e concentração inicial. Entretanto, estes resultados são úteis para se acessar o comportamento adsorptivo destes ânions em diversas situações.

TABELA 1.1. Valores de capacidade máxima de adsorção, $Q_{\text{máx}}$, para diferentes ânions em diversas condições experimentais (dados compilados de diversos autores).

Ânion	$Q_{\text{máx}}$ (mol kg ⁻¹)	pH	Solo:solução	I^{\dagger} (mol L ⁻¹)	Ci^{\ddagger} (mmol L ⁻¹)	Autores
Fosfato	0,635	6,0 [■]	1:1000 [#]	0,1 KCl	0,1 – 3,5	Violante et al. (1991)
Fosfato	0,318	9,0 [■]	1:1000 [#]	0,1 KCl	0,1 – 3,5	Violante et al. (1991)
Fosfato	0,257	4,0 [■]	1:1000 [•]	0,1 KCl	0,04 – 0,42	Liu et al. (1999)
Oxalato	0,162	4,0 [■]	1:1000 [•]	0,1 KCl	0,04 – 0,42	Liu et al. (1999)
Sulfato	0,115	4,0 [■]	1:1000 [•]	0,1 KCl	0,04 – 0,42	Liu et al. (1999)
Fosfato	0,350	5,0 [■]	1:100 [∇]	0,1 KCl	0,04 – 2	Violante e Gianfreda (1993)
Fosfato	0,217	7,0 [■]	1:100 [∇]	0,1 KCl	0,04 – 2	Violante e Gianfreda (1993)
Fosfato	0,172	9,0 [■]	1:100 [∇]	0,1 KCl	0,04 – 2	Violante e Gianfreda (1993)
Oxalato	0,288	5,0 [■]	1:100 [∇]	0,1 KCl	0,04 – 2	Violante e Gianfreda (1993)
Oxalato	0,167	7,0 [■]	1:100 [∇]	0,1 KCl	0,04 – 2	Violante e Gianfreda (1993)
Oxalato	0,115	9,0 [■]	1:100 [∇]	0,1 KCl	0,04 – 2	Violante e Gianfreda (1993)
Fosfato	0,015 – 0,114	5,5	1:50 [°]	0,01 CaCl ₂	0 – 6,25	Guilherme et al. (2000)

[†]I é a força iônica da solução; [‡]Ci é a concentração inicial de adsorvato; [#] Óxido de Al; [•] Goethita; [∇] Complexo montmorilonita – hidróxido de Al; [°] Solos de várzea; [■] pH mantido constante durante o decorrer do experimento.

$Q_{m\acute{a}x}$ e K_f têm sido amplamente utilizados para explicar dados de adsorção. Entretanto, onde a adsorção não é linear, K_f tem um uso limitado devido à inconsistência de suas unidades (Carmo, Hundal e Thompson, 2000). A constante unificada de Freundlich (K_u) proposta por Chen, Xing e McGill (1999) utiliza dados de K_f e $1/n$ e permite a comparação entre íons em condições experimentais semelhantes. Todavia, para um dado C_e , conforme Carmo, Hundal e Thompson (2000), em uma isoterma não linear, a determinação de K_u é equivalente à de K_d (onde $K_d = (x/m)/C_e$; x/m = quantidade adsorvida e C_e = concentração de equilíbrio).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARMO, A.M.; HUNDAL, L.S.; THOMPSON, M.L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients. **Environmental Science and Technology**, v.34, p.4363-4369, 2000.

COUTO, W.; LATHWELL, D.J.; BOULDIN, D.R. Sulfate sorption by two Oxisols and an Alfisol of the tropics. **Soil Science**, Baltimore, v.127, n.2, p.108-116. 1979.

GRATHWOHL, P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implication on K_{oc} correlations. **Environmental Science and Technology**, Washington, v.24, n.11, p.1687-1692, 1990.

HINGSTON, F.J.; ATKINSON, A.M.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The specific adsorption of anions. **Nature**, London, v.215, p.1459-1461. 1967.

HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.23, v.2, p.178-192, 1972.

HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Specific adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surface. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.25:16-26. 1974.

JANSSEN, R.P.T.; BRUGGENWERT, M.G.M.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Interaction between citrate and montmorillonite-Al hydroxide polymer systems. **European Journal of Soil Science**, Dorchester, v. 48. p.463-472, 1997

JONES, D.L.; BRASSINGTON, D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. **European Journal of Soil Science**, Dorchester, v.49. p.447-455, 1998.

JUO, A.S.R. e FOX, R.L. Phosphate sorption capacity of some benchmark soils in West Africa. **Soil Science**, Baltimore v.124, p.370-376, 1977

KPOMBLEKOU, A.K.; TABATAI, M.A. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. **Soil Science**, Baltimore, v.158, p.442-453, 1994.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, Inc. 1994. 406p.

MARTINEZ, C.E.; KLEINSCHMIDT, A.W.; TABATAI, M.A. Sulfate adsorption by variable charge soils: effect of low-molecular-weight organic acids. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, 26:157-163. 1998.

PARFITT, R.L.; FARMER, V.C.; RUSSEL, J.D. Adsorption on hydrous oxides I. Oxalate and benzoate on goethite. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.28. p.29-39. 1977.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 276p.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. New York: John Wiley and Sons, 1992. 428p.

TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D.; KAFKAFI, U. Effects of ionic strength, calcium, and citrate on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.50. p.623-627, 1986a.

TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D.; KAFKAFI, U. Effects of pH and organic acids on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.50. p.45-52, 1986b.

CAPÍTULO 2

RESUMO

MARCHI, Giuliano. **Adsorção/dessorção de ânions orgânicos em solos com carga variável**. 2001, 43p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)².

Ânions orgânicos de baixo peso molecular, os quais são exsudatos radiculares comuns, bem como produtos da decomposição da matéria orgânica, têm um papel importante na mobilidade de solutos em solos. Este estudo avaliou a adsorção (concentração de 0 a 4 mmol L⁻¹; relação solo:solução de 1:100; pH 5,5; força iônica de 30 mmol L⁻¹ em NaCl; em 72 h de reação) e a dessorção de citrato e oxalato (pH 5,5; força iônica de 30 mmol L⁻¹ em NaCl; em 72 h de reação) em amostras dos horizontes A e B de dois Latossolos brasileiros (LV-A, LV-B, LVA-A, LVA-B). Os dados foram ajustados às isothermas de Langmuir e Freundlich para se acessar a adsorção máxima, Q_{máx}, e os coeficientes de distribuição, K_f e K_u, bem como o índice tampão (IT). Os valores de Q_{máx} (mol kg⁻¹) para as amostras LV-A, LV-B, LVA-A e LVA-B seguiram a ordem: citrato = 0,0318±0,0019, 0,0272±0,0040, 0,0289±0,0044 e 0,0392±0,0033; oxalato = 0,0641±0,0128, 0,0329±0,0072, 0,0538±0,0095 e 0,0380±0,0079. Os valores de K_f (mol^{1-1/n} kg⁻¹ L^{1/n}) seguiram a ordem: citrato = 0,3550±0,0394, 0,3781±0,0383, 0,4211±0,0478 e 0,2024±0,0316; oxalato = 1,0916±0,4224, 0,0637±0,0110, 1,8228±0,5788 e 0,0922±0,0287. Da mesma forma, os valores de IT (mol kg⁻¹) (mol kg⁻¹)⁻¹ seguiram a ordem: citrato = 0,0841±0,0106, 0,0756±0,0125, 0,0738±0,0217 e 0,0264±0,0074; oxalato = 0,3787±0,0166, 0,0862±0,0122, 0,3233±0,0303 e 0,1082±0,0091. Citrato e oxalato revelaram ter grande afinidade por solos de carga variável e, em contraste aos dados de Q_{máx}, K_f e IT, as curvas de distribuição para os dados de K_u mostraram maior energia de adsorção nas amostras do horizonte B do que no A.

² Comitê Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Nilton Curi – UFLA, Francisco Dias Nogueira - EMBRAPA.

ABSTRACT

MARCHI, Giuliano. **Adsorption/desorption of organic anions in Brazilian Oxisols**. 2001, 43p. (Dissertation – Master of Science in Soil Science and Plant Nutrition).³

Low-molecular weight organic anions, which are common root exudates as well as products of soil organic matter decomposition, play an important role on solute mobility in soils. This study evaluated citrate and oxalate adsorption (anion concentration 0 to 4 mmol L⁻¹; soil:solution ratio 1:100; pH 5.5; ionic strength 30 mmol L⁻¹ as NaCl; 72-h reaction) and desorption (pH 5.5; ionic strength 30 mmol L⁻¹ as NaCl; 72-h reaction) on A- and B-horizon samples of two Brazilian Oxisols (R-A, R-B, RY-A, RY-B). The data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms to assess the adsorption maximum, Q_{max}, and the distribution coefficients, K_f and K_u, as well as the buffer index (BI). The Q_{max} values (mol kg⁻¹) for the R-A, R-B, RY-A, and RY-B samples followed the order: citrate = 0.0318±0.0019, 0.0272±0.0040, 0.0289±0.0044 and 0.0392±0.0033; oxalate = 0.0641±0.0128, 0.0329±0.0072, 0.0538±0.0095 and 0.0380±0.0079, whereas the K_f values (mol^{1-1/n} kg⁻¹ L^{1/n}) followed the order: citrate 0.3550±0.0394, 0.3781±0.0383, 0.4211±0.0478 and 0.2024±0.0316; oxalate = 1.0916±0.4224, 0.0637±0.0110, 1.8228±0.5788 and 0.0922±0.0287. The BI values followed the order: citrate = 0.0841±0.0106, 0.0756±0.0125, 0.0738±0.0217 and 0.0264±0.0074; oxalate = 0.3787±0.0166, 0.0862±0.0122, 0.3233±0.0303 and 0.1082±0.0091. Citrate and oxalate showed a great affinity for variable-charge soils and, in contrast to the Q_{max}, K_f, and BI data, the distribution curves for K_u showed greater adsorption energy in B- than in A-horizon samples.

³ Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Nilton Curi – UFLA, Francisco Dias Nogueira - EMBRAPA.

1 INTRODUÇÃO

O estudo da adsorção de ligantes orgânicos auxilia o entendimento sobre o transporte e as transformações químicas destes compostos nos solos. Estudos deste tipo são importantes porque ligantes orgânicos afetam a química ambiental, influenciando o transporte e a transformação de solutos, a dissolução de minerais (Vasudevan e Stone, 1998) e a formação de complexos com ferro e alumínio, pela intemperização de minerais primários, o que aumenta a taxa de intemperismo (Lündstrom, 1993; Cornell e Schwertmann, 1979). Estes ligantes têm fortes propriedades quelantes, as quais podem romper a ponte de hidroxila, indispensável para a formação de hidróxido de alumínio cristalino (Kwong e Huang, 1977; Kodama e Schnitzer, 1980), afetando numerosas reações envolvendo Al^{3+} , bem como a fitotoxicidade de Al às plantas (Hue et al., 1986).

Portanto, estes ligantes também podem aumentar, na solução do solo, a solubilidade de fosfato (Cajuste et al., 1996; Liu et al., 1999; Fox et al., 1990; Hu et al., 2001; Violante et al., 1991), sulfato (Courchesne e Landry, 1994; Karlton, 1998; Evans e Anderson, 1990), zinco (Xue e Huang, 1995; Shuman, L.M., 1999; Chairidchai e Ritchie, 1990), ferro, cobre e cádmio (Keller e Römer, 1998; Cieslinski et al., 1998) incluindo modificações no pH do meio (Petersen e Böttger, 1991; Traina et al., 1986a,b; Rajan, 1975, 1976 e 1979) e promover mudanças nas propriedades eletroquímicas do solo (Benites e Mendonça, 1998; Lou e Huang, 1989), que também implicam na biodisponibilidade (Staunton e Leprince, 1996; Hue, 1991) bem como na lixiviação de nutrientes (Evans e Anderson, 1990).

Solos de regiões de clima tropical e úmido caracterizam-se, via de regra, por um grau de intemperismo mais acentuado, comparativamente a solos de regiões de clima temperado. Simultaneamente apresentam uma predominância dos minerais de argila do tipo 1:1 e teores de óxidos de Fe e Al mais elevados, o que lhes confere maior capacidade de adsorção aniônica (Manfredini, 1983). Os processos e reações que ocorrem nesses solos são influenciados fortemente pelo pH, concentração de eletrólitos, características do solvente, composição iônica da solução e temperatura (Zelazny et al., 1996). Adicionalmente, a adsorção de compostos aniônicos é fortemente dependente da quantidade de matéria orgânica natural nos solos (Grathwohl, 1990).

Ânions orgânicos, como citrato e oxalato, podem ser produzidos nos solos pela decomposição da liteira por micróbios e exsudação por raízes, fungos e microrganismos (Lundström et al., 2000). A dinâmica destes compostos no solo depende, portanto, da quantidade de matéria orgânica presente no solo. Informações sobre a extração, determinação, quantidade e importância de diversos ácidos orgânicos, incluindo cítrico e oxálico, em solos e liteira foram extensivamente detalhadas em recentes revisões (Vasudevan e Stone, 1998; Lundström et al., 2000; Strobel, 2001). A concentração destes ácidos na solução do solo normalmente é menor que 1 mmol L^{-1} (Ganor et al., 2001).

Em solos sob condições aeróbias, os ácidos alifáticos são decompostos rapidamente por microrganismos e, após dois dias, somente seus traços são detectados (Lundström, 2000). Essa facilidade de decomposição por microrganismos constitui-se num entrave para estudos de adsorção/dessorção, visto que não somente reações de superfície estariam envolvidas no decréscimo da concentração do ácido orgânico na solução. A adição de gotas de tolueno ou uso de gases como brometo de metila, são alguns dos métodos que existem na literatura para minimizar este problema. A autoclavagem também tem sido utilizada por sua eficiência na esterilização do solo e por não causar problemas

para a detecção de ácidos orgânicos por cromatografia líquida. Embora a autoclavagem do solo influencie as suas propriedades químicas (Wolf e Skipper, 1994), outros métodos para impedir a biodegradação de ácidos orgânicos também as afetam (Wolf et al., 1989).

A adsorção/dessorção de solutos em solos têm sido avaliadas por meio de diversos parâmetros, entre eles K_u ($L\ kg^{-1}$), K_f ($mol^{1-1/n}\ kg^{-1}\ L^{1/n}$), $Q_{máx}$ ($mol\ kg^{-1}$) e IT ($mol\ kg^{-1}$) ($mol\ kg^{-1}$)⁻¹. Adicionalmente, no caso da reação de ânions com solos de carga variável, também a liberação de H^+/OH^- tem sido estudada como parâmetro indicativo de adsorção específica (troca de ligantes).

Chen, Xing e McGill (1999) propuseram o uso da constante unificada de Freundlich, K_u ($L\ kg^{-1}$), que permite comparações de dados de C_e por diferentes limites. Os autores demonstraram que, com o uso de K_f ($mol^{1-1/n}\ kg^{-1}\ L^{1/n}$), as comparações entre amostras podem induzir a erros. Os autores argumentam que a comparação de magnitudes numéricas de K_f é problemática, pois variações nos valores de $1/n$ resultariam em mudança exponencial de K_f . Entretanto, o uso de K_u resulta em inúmeros gráficos, pois não é um valor unitário como K_f , dependendo de x/m ou C_e . Ao se escolher um valor arbitrário: $C_e = 1$, os valores de K_f serão iguais aos de K_u , independentemente do valor de $1/n$. Porém, a falta de atenção na conversão de unidades de K_f e $1/n$ pode causar sérios problemas de interpretação, pois, em vez de ser um simples múltiplo do peso molecular, a unidade de conversão de K_f (de $mmol\ kg^{-1}$ para $mg\ kg^{-1}$) é o peso molecular elevado a uma fração: $PM^{1-1/n}$ (Chen, Xing e McGill, 1999).

Cada ânion orgânico possui uma relação única entre estrutura e carga que faz com que a extrapolação de resultados obtidos de um ânion orgânico para outro seja difícil e provavelmente inválida (Jones e Brassington, 1998). A adsorção de ânions na superfície de colóides do solo pode envolver reações de troca com ligantes da superfície, incluindo grupos hidroxila e moléculas de água, levando à liberação destes ligantes para a solução. Desse modo, a liberação de

grupos hidroxila é a consequência direta e mais importante da adsorção por coordenação em solos com carga variável (Zhang e Yu, 1997). É esperado que dados de liberação de OH^- , quando ajustados a curvas com a concentração inicial ou a quantidade adsorvida por unidade de massa (x/m) de um adsorvato, resultem em uma correlação linear, como encontrado por Rajan (1975, 1976 e 1979) e Hingston et al. (1967).

A avaliação da liberação de OH^- devido à troca de ligantes em solos com carga variável pode, no entanto, levar a resultados contraditórios, pois alguns compostos, além de liberar OH^- por troca de ligantes, solubilizam Fe^{3+} e Al^{3+} , que sofrem hidrólise, causando a redução do pH. Entretanto, este mecanismo não é o principal causador da queda de pH na reação com citrato, conforme observado por Traina et al. (1986a,b). Os autores atribuem a queda de pH à formação de complexos 1:1 de Al^{3+} com o ácido cítrico em solução, o que promove a liberação de prótons no meio.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção e dessorção dos íons citrato e oxalato, por meio de parâmetros como capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$), constantes de distribuição (K_f e K_u), índice tampão (IT), liberação de OH^- e solubilização de Fe e Al em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho e um Latossolo Vermelho-Amarelo da região dos Campos das Vertentes, MG.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras dos solos

O experimento foi conduzido nos setores de Química e Mineralogia e no de Microbiologia do Solo do Departamento de Ciência do Solo da Universidade

Federal de Lavras. Os estudos foram realizados em amostras dos horizontes A (0 a 20 cm) e B (100 a 120 cm) de um Latossolo Vermelho (LV) e dos horizontes A (0 a 20 cm) e B (60 a 80 cm) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Estas amostras foram coletadas a cerca de 30 m entre si, na zona fisiográfica Campos das Vertentes no estado de Minas Gerais, Brasil (21°20' S, 44°30' O). A vegetação primitiva dos solos é representada por espécies tropicais subcaducifólias do cerrado (árvores tortuosas e arbustos com gramíneas e plantas herbáceas).

O primeiro solo é um Latossolo Vermelho Ácrico típico (Embrapa, 1999), formado de camadas inclinadas de rochas metapelíticas, o que propiciou melhores condições de oxidação durante sua formação (Chagas et al., 1997). O segundo é um Latossolo Vermelho-Amarelo Ácrico típico (Embrapa, 1999), formado de camadas horizontalizadas de rochas metapelíticas, o que condicionou uma relativa restrição de drenagem (Chagas et al., 1997).

As amostras têm pH próximo a 4,5 no horizonte A e 5,5 no horizonte B. Embora ambos solos tenham conteúdos similares de argila (700 g kg^{-1}) e Fe total (165 g kg^{-1}), as diferenças na drenagem fizeram com que o Latossolo Vermelho-Amarelo apresentasse maiores relações caulinita:gibbsita e goethita:hematita que o Latossolo Vermelho (Tabela 2.1).

TABELA 2.1. Propriedades dos horizontes A e B de dois Latossolos da região dos Campos das Vertentes, MG¹.

Horizonte	Argila	CO [†]	Fe _d [‡]	Fe _o [‡]	Ct [§]	Gb [§]	Gt:Hm [¶]	ASE [#]	pH _{PESN} ^{††}
		-----g kg ⁻¹ solo-----			g kg ⁻¹ argila			cm ² g ⁻¹	
Latossolo Vermelho									
A	691	25,3±0,0	99	1,88	350	510	5,0	59±3	4,35
B	753	9,9±0,1	114	0,65	350	510	4,1	61±3	6,10
Latossolo Vermelho-Amarelo									
A	711	23,6±0,3	101	1,20	480	375	10,2	53±4	4,30
B	721	8,0±0,1	114	0,59	480	400	8,3	58±3	6,25

[†]CO é o carbono orgânico medido pelo método Walkley-Black.

[‡]Fe_d e Fe_o, respectivamente, são Fe extraído por ditionito-citrato-bicarbonato (Mehra e Jackson, 1960) e oxalato de amônio (pH 3,1) no escuro (Schwertmann, 1964).

[§]Kt e Gb, respectivamente, são caulinita e gibbsita medidas pela análise termo-diferencial em amostras de argila tratadas com ditionito (expressa em base de argila total).

[¶]Gt:Hm é a relação goethita:hematita na fração argila, medida por difração de raios-X de amostras tratadas com NaOH (Kämpf e Schwertmann, 1982a; 1982b).

[#]Área superficial específica determinada pela isoterma de adsorção de N₂ (BET).

^{††}pH PESN é o valor de pH no ponto de efeito salino nulo, medido usando-se o método de Rajj e Peech (1972).

¹Dados compilados de Guilherme (1997) e Lima (1995).

Os horizontes A e B de cada solo diferem no conteúdo de carbono orgânico, bem como nas proporções relativas de Fe amorfo e cristalino (estimado com a relação de Fe extraído por oxalato para Fe extraído por ditionito). As amostras de solo foram destorroadas e peneiradas para <2 mm e essa fração foi utilizada em todos os experimentos descritos a seguir. As propriedades relevantes neste estudo estão na Tabela 2.1. Detalhes adicionais relacionados com a caracterização do solo podem ser encontrados em Lima e Anderson (1997) e Guilherme e Anderson (1998).

2.2 Adsorção de citrato e oxalato

O ensaio de adsorção de citrato e oxalato foi feito em tubos de centrífuga marca Nalgene de 32 mL, revestidos externamente com papel alumínio, para impedir a entrada de luz. Para tanto, 250 mg de solo foram misturados com 20 mL de solução de NaCl (força iônica de 30 mmol L⁻¹), contendo NaOH 10 mmol L⁻¹ ou HCl 1 mmol L⁻¹, conforme indicaram experimentos preliminares, para ajuste da faixa de pH da suspensão (5,5±0,2). O ensaio foi montado em triplicata. Foi esperado um tempo de equilíbrio de 72 horas, alternando-se agitação e repouso por 12 horas. Após o equilíbrio, os tubos contendo solo e solução foram autoclavados (120°C por 30 minutos) e, em seguida, dentro de uma câmara de fluxo laminar, foram adicionados a essas suspensões, 5 mL de soluções contendo os ânions nas concentrações 0, 0,5, 1, 2,5, 5, 10 e 20 mmol L⁻¹; força iônica de 30 mmol L⁻¹ em NaCl, também autoclavadas (120°C por 30 minutos; testes preliminares não mostraram alterações das soluções com a autoclavagem).

Assim, as concentrações finais obtidas para o início da adsorção foram de 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 e 4 mmol L⁻¹ nos tubos com a mesma força iônica de 30 mmol L⁻¹ em NaCl. Após a adição dos ânions, foi esperado um tempo de equilíbrio de 72 horas, alternando-se agitação e repouso por 12 horas. Em seguida as suspensões foram centrifugadas por 30 minutos a 3600 rpm para obtenção de sobrenadante límpido que foi em seguida filtrado em membrana PTFE, tamanho de poro 0,2 µm e diâmetro de 30 mm, marca Hewlett Packard.

A quantidade de ânions citrato e oxalato adsorvida foi calculada como a diferença entre as concentrações inicial e de equilíbrio das soluções, por meio da equação:

$$x/m = ((C_i - C_e) V / \text{kg solo}) \quad (1)$$

Sendo:

x/m = quantidade adsorvida (mol kg^{-1});

C_i = concentração inicial;

C_e = concentração de equilíbrio das soluções (mol L^{-1});

V = volume da solução (L).

Após o ajuste dos dados às equações de Langmuir e Freundlich linearizadas, foram avaliados a capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) (mol kg^{-1}) e os coeficientes de distribuição K_f ($\text{mol}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$) e K_u (L kg^{-1}). O coeficiente de distribuição K_u foi calculado pela seguinte equação (Chen, Xing e McGill, 1999):

$$K_u = K_f C_e^{1/n} / C_e \quad (2)$$

2.4 Determinação das concentrações de citrato e oxalato

Foram utilizados os recursos do cromatógrafo líquido de alta performance (CLAE) (marca HP-1100) equipado com uma coluna Zorbax (SB-C18, ODS, 4,5 mm por 25 cm) e detector de arranjo de diodos. Os espectros de absorção dos ânions orgânicos foram identificados utilizando-se uma fase móvel composta de 0,25% ácido fosfórico v/v (pH 1,9). Para o oxalato, empregou-se comprimento de onda de 222 ± 2 nm, com um fluxo de 1 mL min^{-1} e volume de injeção de $10 \mu\text{L}$, obtendo-se um tempo de retenção de 1,1 a 1,2 minutos. Para o citrato, comprimento de onda de 210 ± 1 nm, com fluxo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de injeção de $80 \mu\text{L}$, obtendo-se um tempo de retenção de 2,6 a 2,7 minutos. A água utilizada nas análises foi bi-distilada e deionizada por um sistema Millipore (Milli-Q).

2.5 Dessorção de citrato e oxalato

Para a determinação da dessorção dos ânions, descartou-se o restante do sobrenadante empregado na fase anterior, adicionando-se ao resíduo 25 mL de solução de NaCl (30 mmol L⁻¹), seguindo-se o tempo de equilíbrio de 72 horas (agitação e repouso alternados 12 horas). Os passos seguintes foram os mesmos utilizados para o ensaio de adsorção (descrito acima). A quantidade dessorvida foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$q = ((C_{e_d} - C_i) V / \text{kg solo}) \quad (3)$$

Sendo:

q = quantidade dessorvida;

V = solução retida pela adsorção mais a solução adicionada (NaCl 30 mmol L⁻¹);

C_{e_d} = concentração de equilíbrio da dessorção (mol L⁻¹) e

C_i = concentração inicial antes da dessorção (mol L⁻¹), que foi calculada pela da seguinte equação:

$$C_i = (SR C_{e_a}) V^{-1} \quad (4)$$

Sendo:

SR = volume de solução retida no resíduo (L);

C_{e_a} = concentração de equilíbrio ao final da adsorção (mol L⁻¹).

Estimou-se, então, o índice tampão (IT) ((mol kg⁻¹) (mol kg⁻¹)⁻¹) (Accioly et al., 1985; Guilherme et al., 2000; Andrade, 2001) partindo dos

$$pK' = pK + (0,5 (z_{HB}^2 - z_B^2) \cdot I^{1/2}) / (1 + I^{1/2}) \quad (5)$$

Sendo:

pK = constante de equilíbrio do ácido em estudo;

z_{HB} = carga do ácido;

z_B = carga da base;

I = força iônica da solução (mol L^{-1}).

A seguir, calculou-se a porcentagem de ionização dos ácidos (Skoog et al., 1997) para estimar suas cargas no pH 5,5.

O coeficiente de atividade (γ_1) da hidroxila foi obtido segundo a equação de Sparks (1995), pelo do programa MINTEQA2 (Allison et al., 1990). De posse destes dados, foi então calculada a liberação de OH^- através da equação:

$$\text{OH}^- \text{ liberado} = (((10^{14 - \text{pH}_s} - 10^{14 - \text{pH}_b}) / \gamma_1) \times V / M) 1000000 \quad (6)$$

Sendo:

OH^- liberado = diferença entre a concentração de OH^- da suspensão e do branco ($\mu\text{mol kg}^{-1}$);

pH_b = pH médio da solução-branco;

pH_s = pH da solução equilibrada com a amostra;

V = volume (L);

M = massa TFSA (kg);

γ_1 = coeficiente de atividade do OH^- .

2.7 Liberação de Fe e Al

As quantidades de Fe e Al liberadas pela reação de adsorção foram analisadas colocando-se 250 mg de solo em 25 mL de solução (pH 5,5, força iônica 30 mmol L⁻¹ em NaCl), em contato com soluções de citrato e oxalato nas concentrações 0, 0,5, 1 e 4 mmol L⁻¹, esperando-se o tempo de equilíbrio de 72 horas (alternando-se 12 horas de agitação e repouso). As suspensões foram centrifugadas a 3600 rpm por 30 minutos para a obtenção do sobrenadante, em que foi realizada a leitura de Fe e Al (mg kg⁻¹) em espectrofotômetro de absorção atômica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, para certificação de que as condições experimentais tenderam a minimizar possíveis alterações dos ânions orgânicos utilizados, observa-se, pelas Figuras 2.2 e 2.3, que os teores dos ânions nas soluções sem solo (branco) foram muito próximos à curva padrão. Isto mostra que não houve degradação durante o experimento.

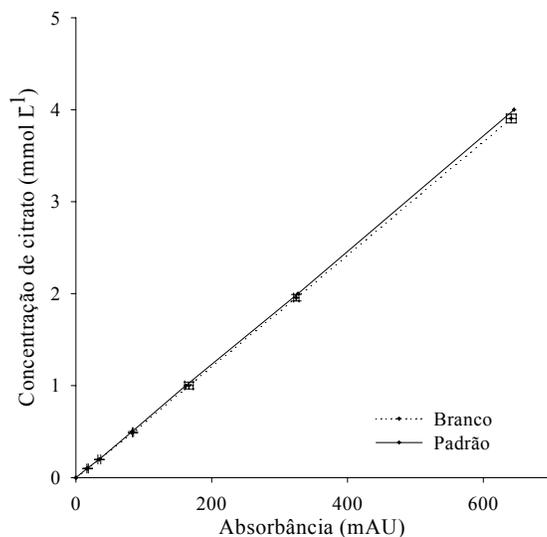


FIGURA 2.2. Concentração de citrato (mmol L^{-1}) e área medida em miliunidades de absorbância (mAU) entre as soluções branco e a curva padrão.

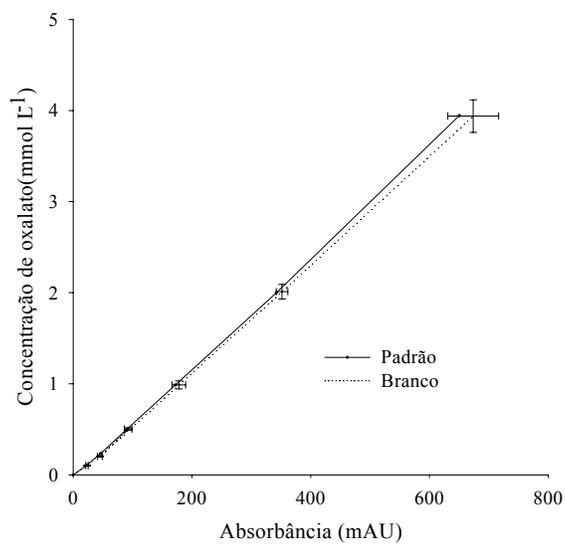


FIGURA 2.3. Concentração de oxalato (mmol L^{-1}) e área medida em miliunidades de absorbância (mAU) entre as soluções branco (sem solo) e a curva padrão.

Os ácidos orgânicos alifáticos selecionados (cítrico e oxálico) diferem com respeito ao número de grupos carboxila, comprimento da cadeia carbônica, valores de pK e número de grupos hidroxila. Suas propriedades estão na Tabela 2.2, onde se observam valores semelhantes para cargas de citrato e oxalato ao pH 5,5. Nota-se que, devido à força iônica utilizada no experimento ($I = 30 \text{ mmol L}^{-1}$), os valores de pK' foram levemente decrescidos em relação ao pK.

TABELA 2.2. Propriedades dos ácidos orgânicos alifáticos estudados considerando o efeito da força iônica da solução ($30 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaCl}$).

Ácidos	Fórmula molecular	P.M.	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK' ₁	pK' ₂	pK' ₃	Z*
Oxálico	HOOC ₂ COOH	90,04	1,23	4,19	-	1,15	3,96	-	1,97
Cítrico	HOC(CH ₂ COOH) ₂ COOH	192,14	3,14	4,77	6,39	3,06	4,54	6,02	2,13

P.M. = peso molecular.

$pK' = pK (0,5 ((z_{HB}^2 - z_B^2)I^{1/2})/1 + I^{1/2})$; $I = 30 \text{ mmol L}^{-1}$

*Z = Carga ao pH 5,5 (Skoog et al., 1997).

Pelo ajuste dos dados de adsorção de citrato e oxalato foram obtidas as seguintes isotermas linearizadas de Langmuir (Figura 2.4 e 2.5).

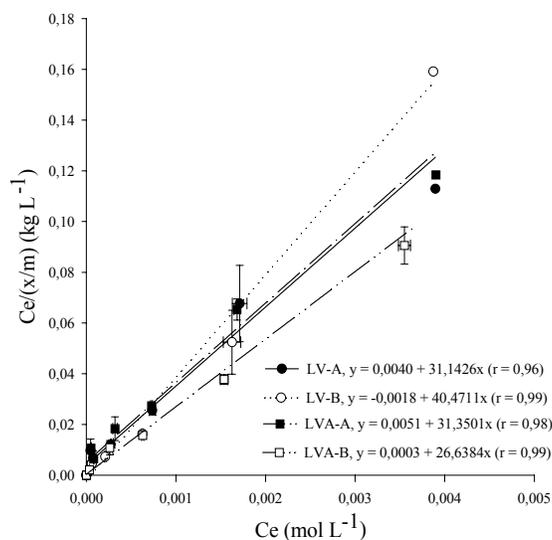


FIGURA 2.4. Isothermas de Langmuir linearizadas obtidas pelo ajuste de dados de adsorção de citrato nas amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

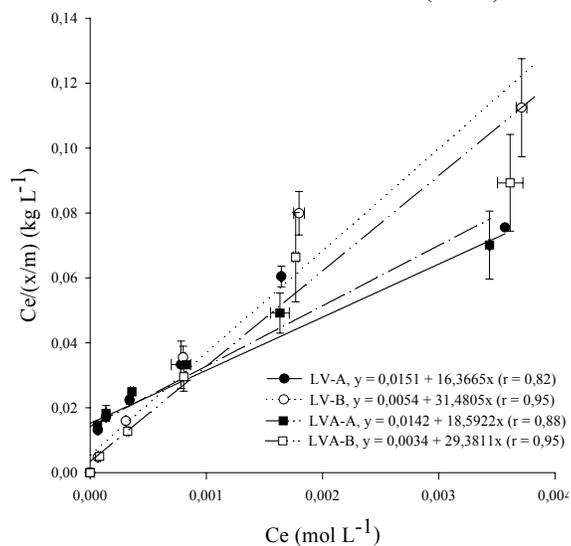


FIGURA 2.5. Isothermas de Langmuir linearizadas obtidas pelo ajuste de dados de adsorção de oxalato nas amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Pela Figura 2.6, observam-se os valores de $Q_{\text{máx}}$ obtidos pelas isotermas de Langmuir linearizadas. Os valores de $Q_{\text{máx}}$ de citrato e oxalato são maiores nas amostras do horizonte A que no B dos solos, exceto no LVA tratado com citrato, em que ocorreu o contrário. Uma possível explicação para isto seria a diferença na quantidade de matéria orgânica. Embora a matéria orgânica apresente predomínio de cargas negativas, que deveriam repelir os ânions, a adsorção dos ânions orgânicos na matéria orgânica através de “pontes” formadas com íons divalentes e trivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) deve ser considerada.

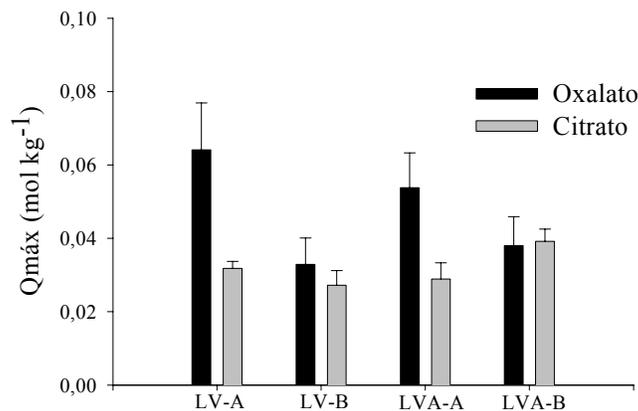


FIGURA 2.6. Valores de capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) obtidos pelo ajuste de dados de adsorção de citrato e oxalato nas amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), partindo de isotermas de Langmuir.

Outra possível explicação para a maior adsorção de citrato e oxalato no horizonte A que no B das amostras é que, no horizonte A, o ponto isoelétrico (PI) (Figuras 3.1 a 3.4), após o equilíbrio, decresceu a valores mais ácidos, ocorrendo dispersão do material. No horizonte B, em que os valores de PI permaneceram mais elevados, foi menos favorecida esta dispersão do material durante o experimento. Não obstante, com o tempo de equilíbrio de 72 horas, é esperado que este efeito (devido à floculação e dispersão) seja minimizado. No

caso do LVA tratado com citrato, a adsorção pode ter sido maior no horizonte B que no A, pelo fato de o valor de PI final neste material, após o equilíbrio, ter sido muito baixo (Figuras 3.3 e 3.4).

Pelo ajuste dos dados de adsorção de citrato e oxalato foram obtidas as seguintes isothermas linearizadas de Freundlich (Figura 2.7 e 2.8).

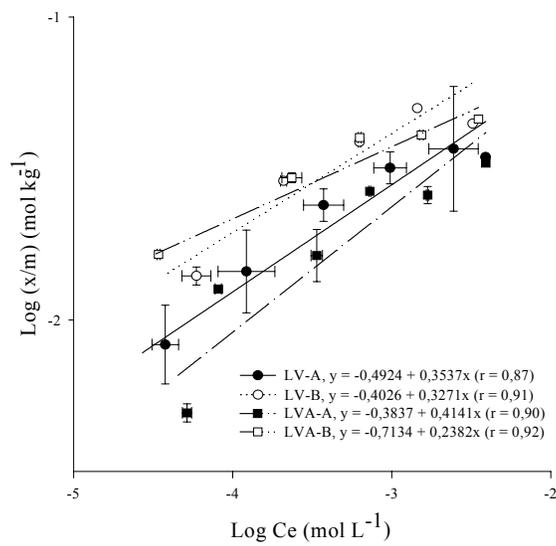


FIGURA 2.7. Isothermas de Freundlich linearizadas obtidas pelo ajuste de dados de adsorção de citrato nas amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

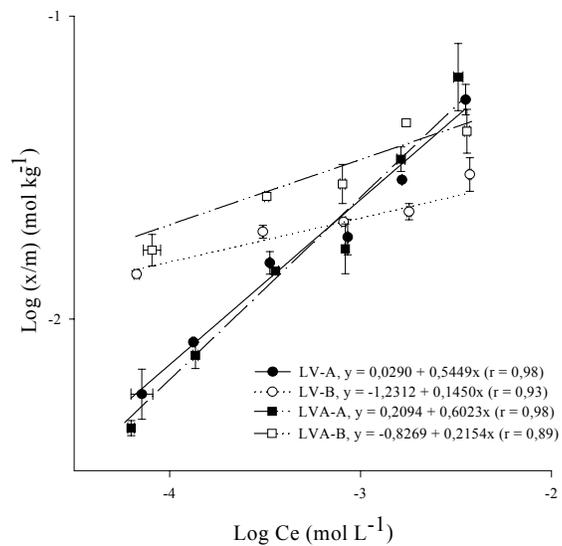


FIGURA 2.8. Isothermas de Freundlich linearizadas obtidas pelo ajuste de dados de adsorção de oxalato nas amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

A visualização dos valores de K_f (Figura 2.9) revela também uma maior afinidade dos ânions orgânicos, notadamente o oxalato, pelo horizonte A, quando comparado ao horizonte B.

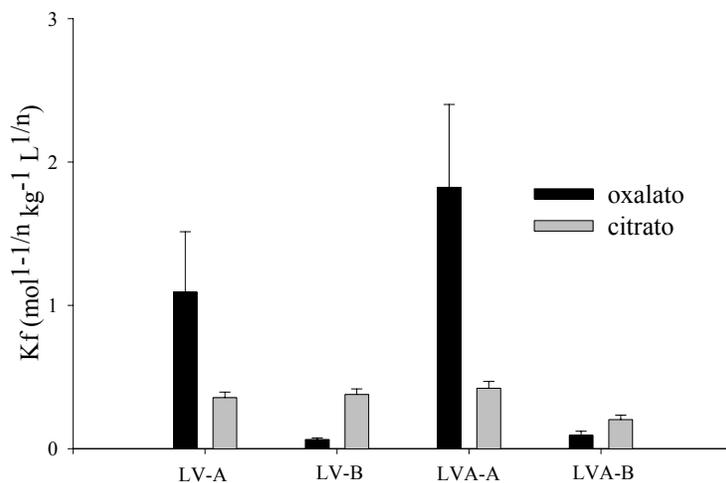


FIGURA 2.9. Valores do coeficiente de distribuição (Kf) obtidos pelo ajuste de dados de adsorção de citrato e oxalato em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em isotermas de Freundlich.

Por outro lado, quando se observam as Figuras 2.10 e 2.11, que são as curvas de distribuição de K_u , percebe-se que as tendências se diferenciam daqueles de $Q_{máx}$. Demonstra-se assim, que, neste caso, as isotermas de Langmuir podem não ser as mais adequadas para o ajuste de dados de adsorção, devido ao resultado, contrário ao esperado, maior no horizonte A das amostras dos solos estudados que no horizonte B.

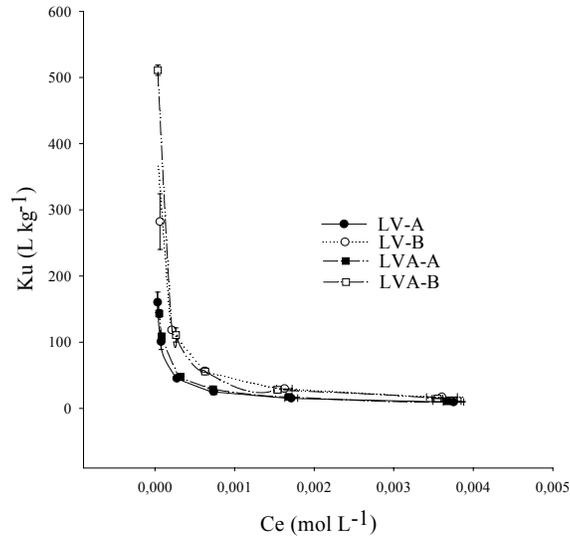


FIGURA 2.10. Gráfico da constante unificada de Freundlich (K_u) em relação ao C_e para a adsorção de citrato em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

A curva de distribuição de K_u para o citrato (Figura 2.10), indica maior energia de adsorção nas amostras do horizonte B que no A dos solos, devido aos valores mais elevados de K_u . Observa-se também que dois mecanismos de adsorção podem estar atuando: o primeiro, na primeira parte da curva (até C_e igual a $0,001 mol \cdot L^{-1}$), saturado rapidamente e o segundo (após C_e igual a $0,001 mol \cdot L^{-1}$), em que os sítios ativos do primeiro mecanismo parecem ter sido saturados e o adsorvato (citrato e oxalato) está sendo adsorvido de outra forma, em uma região que pode ser chamada de pós-saturação.

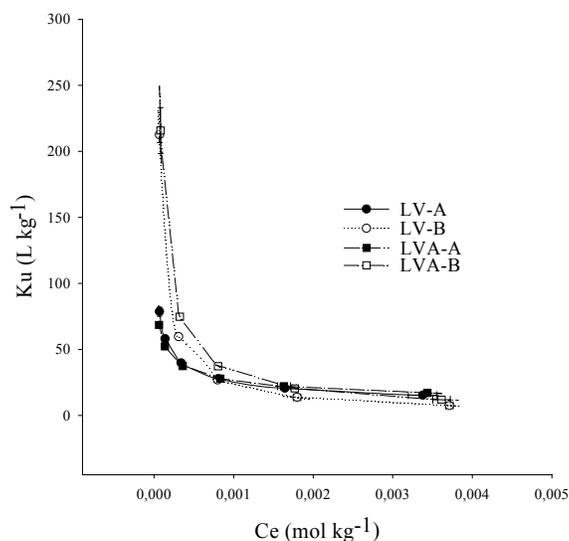


FIGURA 2.11. Gráfico da constante unificada de Freundlich (Ku) em relação ao Ce para a adsorção de oxalato em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Para o oxalato (Figura 2.11), analisando-se da mesma forma que para a Figura 2.10, observa-se o mesmo comportamento. Entretanto, quando Ce foi maior que 0,002 mol L⁻¹ de oxalato (Figura 2.11), a energia de adsorção foi maior nas amostras do horizonte A que no B dos solos estudados. Este fato é importante por mostrar que, em concentrações de equilíbrio mais elevadas de oxalato, pode-se ter maior adsorção no horizonte A que no B. Isto pode ser explicado pelo aumento no pH, devido à liberação de hidroxila, maior no horizonte B (Figura 2.14) que no A (Figura 2.13) das amostras de solo. Isso faz com que haja mais deprotonação do ácido oxálico, além de um aumento na carga líquida negativa da superfície das partículas, tendo a energia de adsorção neste ponto menor intensidade nas amostras do horizonte B do que no A.

Os valores de Ku decresceram com o aumento dos valores de Ce (Figuras 2.10 e 2.11). A forma da curva de Freundlich indica que a energia de

adsorção não é constante sobre grandes variações de C_e , o que tem sido atribuído à heterogeneidade em sítios de adsorção. Esta heterogeneidade é mascarada por constantes caracterizadoras nos sistemas adsorvato-adsorvente (Bowman, 1981). Acredita-se que a heterogeneidade é mais claramente refletida com uma curva de distribuição, como K_u (Chen, Xing e McGill, 1999).

Analisando-se os valores obtidos de IT (Figura 2.12), que permitem inferir sobre a capacidade do solo em resistir à variação na concentração de soluto em solução, observa-se que o índice tampão para amostras que reagiram com oxalato se destaca grandemente dos demais no horizonte A dos solos estudados. Conforme observaram Guilherme et al. (2000), para adsorção de fosfato em solos de várzea, em associação aos aumentos de $Q_{\text{máx}}$ foram também observados incrementos em IT. Dessa forma, o oxalato, apresentando maior adsorção (maiores valores de $Q_{\text{máx}}$) que o citrato e, conseqüentemente, maiores valores de IT, teria sua concentração em solução mantida em níveis mais elevados.

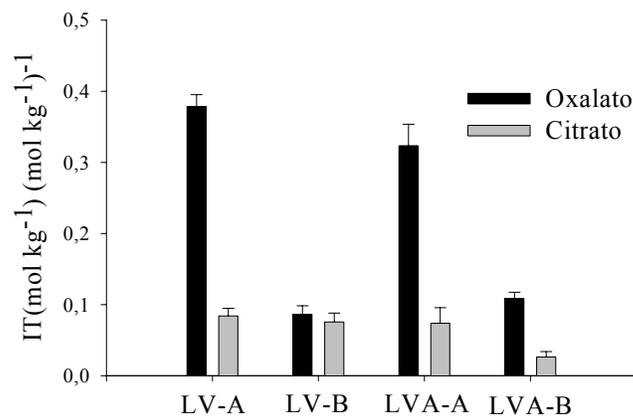


FIGURA 2.12. Valores de índice tampão (IT) obtidos pelo ajuste de dados de adsorção e dessorção de citrato e oxalato em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em equações de segundo grau.

Nas Figuras 2.13 e 2.14, pode-se observar que a quantidade de íons hidroxila liberados aumentou com o aumento da quantidade de oxalato adsorvido. Entretanto, a liberação de íons OH^- não foi, geralmente, proporcional à adsorção. Isto sugere que diferentes mecanismos de adsorção podem estar atuando: um mecanismo ligado à liberação de hidroxila por troca de ligantes e outro, que não apresenta troca.

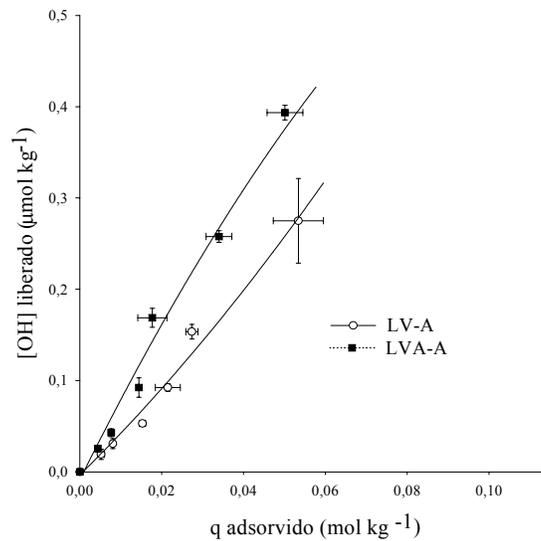


FIGURA 2.13. Relação entre liberação de íons OH^- e adsorção de oxalato em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV-A) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-A) (pH 5,5).

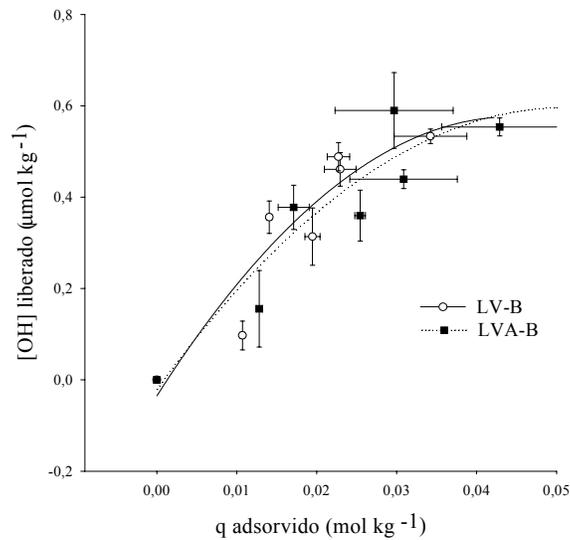


FIGURA 2.14. Relação entre liberação de íons OH^- e adsorção de oxalato em amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho (LV-B) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-B) (pH 5,5).

Não há evidência de que um ânion, na ausência de seu ácido (para doar H^+), possa ser adsorvido a uma superfície neutra ou negativa. Alguns ânions de ácidos incompletamente dissociados podem ser adsorvidos em excesso a cargas positivas e, mesmo, a uma superfície com carga negativa (Hingston et al., 1972). Desta forma, junto com a elevação do pH devido à adsorção, os ácidos orgânicos adicionados são dissociados e, por isso, a adsorção pode diminuir ou atingir o equilíbrio, estabilizando-se assim os valores de pH em concentrações mais altas de adsorvato.

É esperado que dados de liberação de OH^- , quando ajustados a curvas com a concentração inicial ou x/m de um adsorvato, resultem em um ajuste próximo ao linear, como encontrado por Rajan (1975, 1976 e 1979) e Hingston et al. (1967). Entretanto, Rajan (1975 e 1976) relatou, no caso de fosfato, que a descontinuidade nas curvas provavelmente indica o desligamento de polímeros de alumínio e ferro, resultando na exposição de novos sítios que aumentam a

adsorção. Nem todos os adsorvatos têm esta capacidade, como observado por Rajan (1978); o sulfato, por exemplo, não apresentou a mesma descontinuidade no mesmo material estudado anteriormente.

Seria esperado que o citrato apresentasse esta mesma descontinuidade, por, segundo as Figuras 2.17 a 2.20, liberar Fe e Al em maior quantidade que o oxalato e por ter efeito complexante com estes elementos. Mas, como observado nas Figuras 2.15 e 2.16, não há evidência de descontinuidade, como demonstra Rajan (1975 e 1976) para o fosfato.

Rajan (1978) observou que, na região de pós-saturação, a quantidade de sulfato retido é menor que a adsorção máxima, mas o OH^- liberado é quase o mesmo. Isto sugere uma reação a altas concentrações, que não parece liberar ou consumir OH^- mas resulta em decréscimo na adsorção, que é precedida da adsorção máxima.

Pelas Figuras 2.15 e 2.16, observa-se que, com o aumento da concentração de citrato adicionado, a liberação de hidroxila sofre uma acentuada diminuição após a quantidade adsorvida ter atingido cerca de $0,02 \text{ mol kg}^{-1}$.

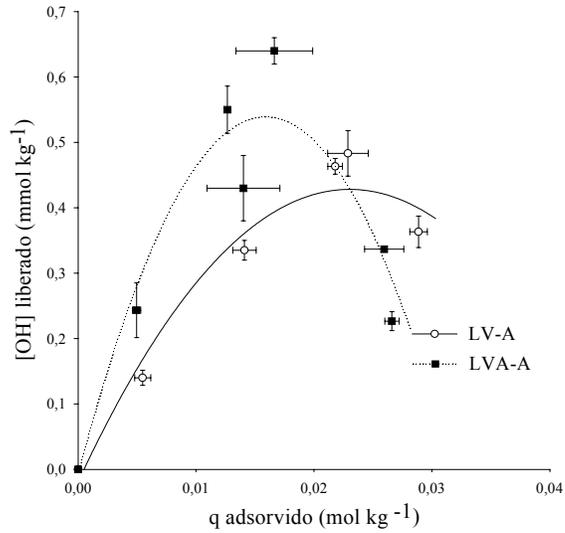


FIGURA 2.15. Relação entre liberação de íons OH^- e adsorção de citrato no em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV-A) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-A) (pH 5,5).

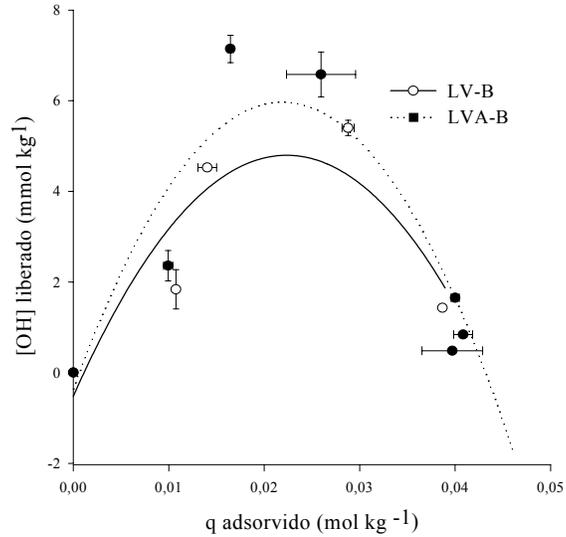


FIGURA 2.16. Relação entre liberação de íons OH^- e adsorção de citrato em amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho (LV-B) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-B) (pH 5,5).

A diminuição na liberação de hidroxila com o aumento na quantidade de citrato adsorvido é explicada por Traina et al. (1986a,b). Esses autores relataram que as porções crescentes das curvas de pH são consistentes com o deslocamento dos grupos hidroxila de óxidos de Al pela adsorção de ligantes orgânicos. Enquanto isso, a uma concentração de citrato suficientemente grande (Figuras 2.17 a 2.20), a complexação de Al^{3+} trocável e sua remoção para a solução como um complexo Al-citrato de 1:1 promovem a liberação de um próton do ligante citrato e produzem a queda nas curvas de pH, como a observada nas Figuras 2.15 e 2.16. Nesse contexto, a análise de Fe e Al solubilizados na solução pelo ácido cítrico se torna importante para a compreensão do decréscimo na liberação de hidroxila observada nas Figuras 2.15 e 2.16.

Pelas Figuras 2.17 a 2.20 observa-se a solubilização de teores de Fe e Al pelo citrato. Sabe-se que estes elementos na solução sofrem hidrólise, o que abaixa o pH da solução. Entretanto, não são os causadores da queda de pH na reação com citrato, pois nota-se que, quando o pH começa a decrescer, o Fe solubilizado está em concentração praticamente equilibrada na solução, sendo liberado na mesma quantidade na concentração inicial de citrato de 0,001 e 0,004 mol L⁻¹. Percebe-se, então, que a queda do pH não é um fenômeno causado pela hidrólise de Fe somente, mas, possivelmente, pela formação de complexos de Fe e Al com o citrato em solução, que promovem a liberação de prótons, como descrito por Traina et al. (1986a,b).

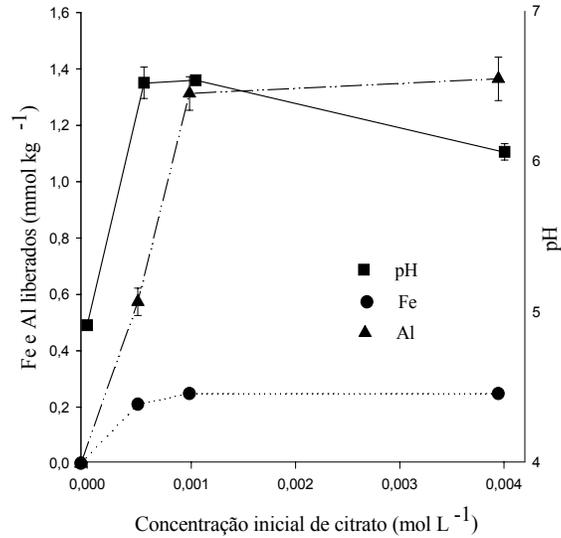


FIGURA 2.17. Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com citrato em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV-A).

Outra possibilidade é a precipitação de Fe e Al como hidróxidos (consumindo íons OH⁻), já que ficam estáveis em torno do pH 6,0 a 6,5, que também é próximo ao pK₃ (Tabela 2.2) do ácido cítrico, que pode estar tamponando o meio.

Observa-se, pelas Figuras 2.18 e 2.20, referentes a amostras do horizonte B dos solos, que o decréscimo na liberação de hidroxilas, ou melhor, a liberação de prótons na suspensão pela complexação de Fe e Al com citrato, é maior que o observado nas Figuras 2.17 e 2.19. Nestas, as amostras são provenientes do horizonte A dos solos, provavelmente por estas últimas amostras apresentarem uma maior quantidade de matéria orgânica, que também pode formar complexos com Fe e Al, entretanto, sem liberar ou liberando menor quantidade de prótons na suspensão.

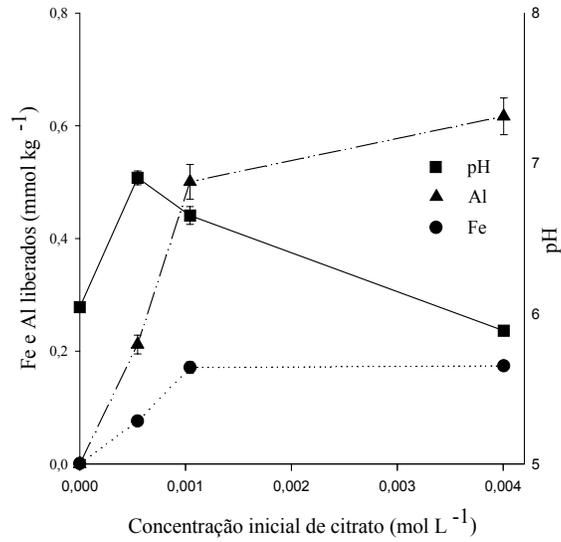


FIGURA 2.18. Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com citrato em amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho (LV-B).

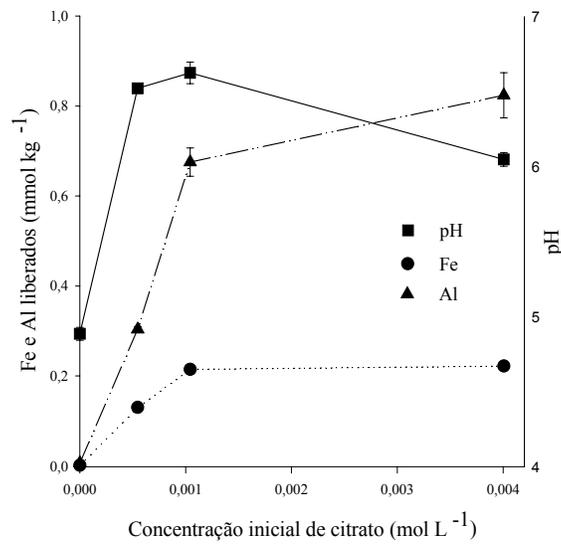


FIGURA 2.19. Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com citrato em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-A).

Na Figura 2.20 observa-se, mais acentuadamente que nas Figuras 2.17 a 2.19, que o Al liberado na solução nas concentrações de citrato de 0,001 e 0,004 mol L⁻¹ tem maior incremento. Ainda assim, o Al, sofrendo hidrólise em solução, é capaz de causar um decréscimo no valor de pH. Este decréscimo é muito pequeno, conforme estimado pelo programa MINTEQA2 (Allison et al., 1990) e não deve ser maior que a liberação de hidroxila pela adsorção específica de citrato, devendo, portanto, o pH aumentar (devido à liberação de OH⁻ ser maior que a quantidade de H⁺ liberada pela hidrólise). Como isso não ocorre, ou seja, o valor de pH decresce, observa-se que existe mais algum fenômeno que está influenciando esta queda. Provavelmente, trata-se da complexação de Al com citrato que promove a liberação de H⁺.

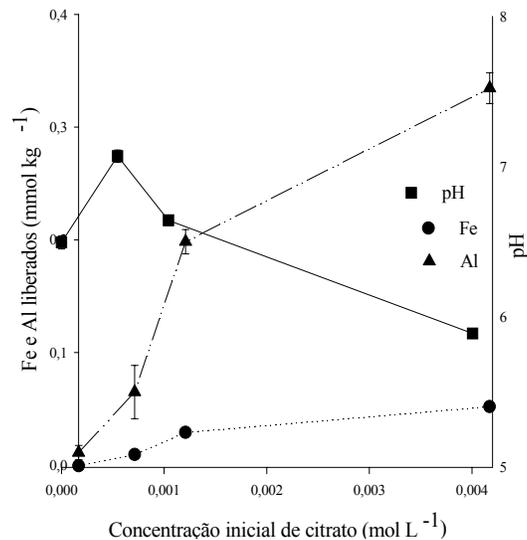


FIGURA 2.20. Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com citrato em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-B).

No pH 5,5, a carga do ácido cítrico é de 2,13 (Tabela 2.2) e, portanto, a completa complexação do Al³⁺ trocável poderia liberar um próton por íon metálico complexado (Kwong, Kee e Huang, 1979). Estes prótons liberados pela

complexação do Al^{3+} (Log K para $\text{Al}_2\text{citrato} = 12,26 \pm 0,28$, Hue et al. (1986) e $\text{Fe} = 11,40$, Timberlake (1964)) podem ser os responsáveis pelo decréscimo nos valores de pH em concentrações mais altas de citrato.

Observa-se, pelas Figuras 2.21 a 2.24, que a liberação de Fe e Al pelo oxalato não causa decréscimo nos valores de pH, como observado com o tratamento com citrato (Figuras 2.17 a 2.20). Kerven et al. (1995), estudando o comportamento do Al em solução com citrato e oxalato por meio de espectroscopia RMN de alta resolução, mostraram que estes ânions orgânicos formam fortes complexos nas formas Alcit , Alcit_2 e Alox , Alox_2 e Alox_3 . Entretanto, o oxalato, quando complexado com Fe e Al, não libera ou libera pequena quantidade de prótons na solução, como visto nas Figuras 2.12 e 2.13.

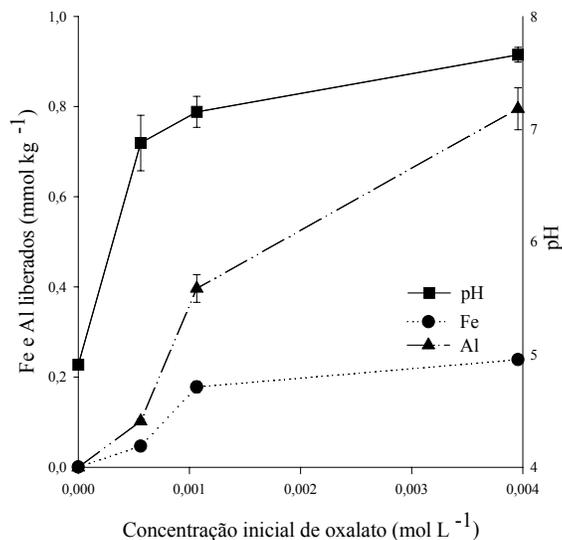


FIGURA 2.21. Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com oxalato em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV-A).

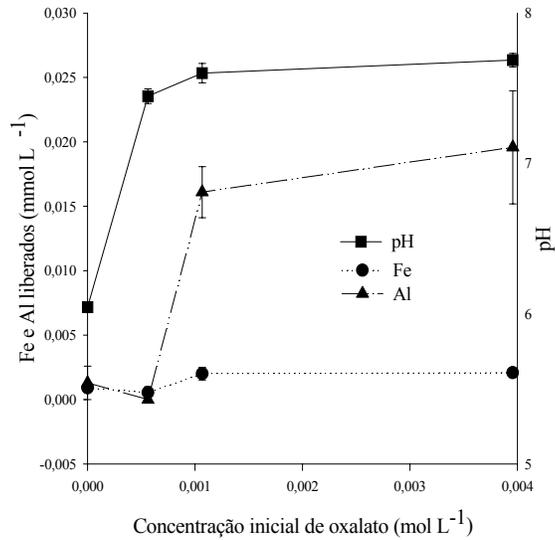


FIGURA 2.22 Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com oxalato em amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho (LV-B).

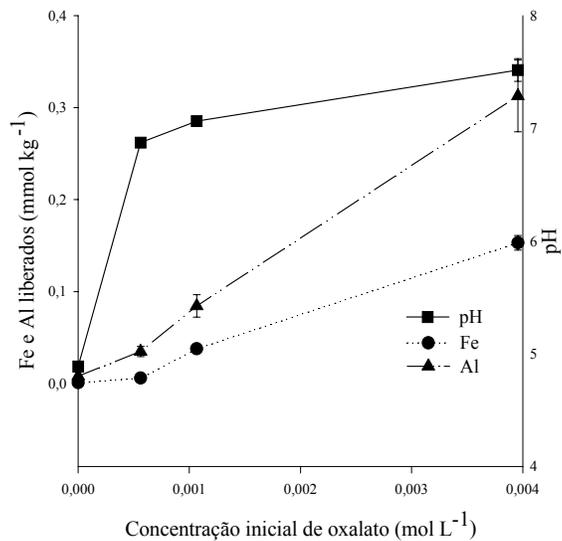


FIGURA 2.23. Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com oxalato em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-A).

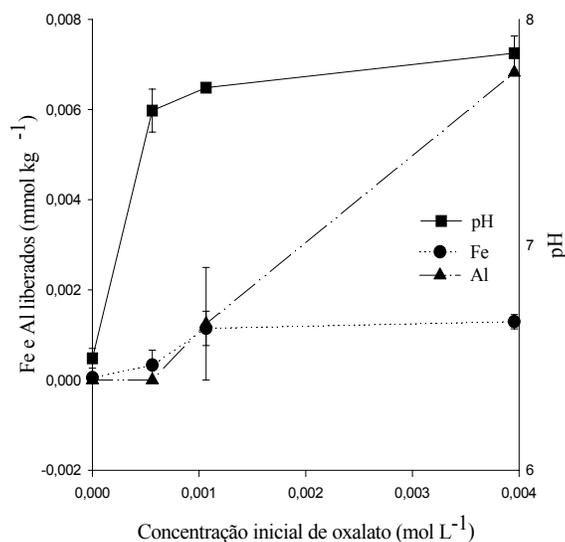


FIGURA 2.24. Teores de Fe e Al solubilizados e mudança no valor de pH pela reação com oxalato em amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-B).

O tratamento com oxalato solubiliza Fe e Al (Figuras 2.21 a 2.24) em menor quantidade que o citrato e há poucas diferenças entre solos e entre horizontes em relação à liberação de hidroxila. Contrasta, assim, com o tratamento com citrato (Figuras 2.17 a 2.20), em que foi observada uma diferença entre a liberação de hidroxilas entre as amostras de horizontes A em relação às do horizonte B nos solos estudados.

4 CONCLUSÕES

1. Os ânions orgânicos estudados revelaram grande afinidade por solos de carga variável, como observado pelos valores de $Q_{\text{máx}}$.

2. Os parâmetros $Q_{\text{máx}}$, K_f e IT mostraram que, em geral, oxalato é mais adsorvido e tem maior afinidade que citrato, principalmente por amostras de horizonte A. Entretanto, as curvas de distribuição de K_u ($L\text{ kg}^{-1}$) indicaram, principalmente em baixas concentrações de ânions, maior energia de adsorção para citrato, quando comparadas com o oxalato. Esta foi maior nas amostras do horizonte B dos solos estudados, em que a liberação de $[OH^-]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) foi maior.
3. Os valores de Q_{max} (mol kg^{-1}) para as amostras LV-A, LV-B, LVA-A e LVA-B seguiram a ordem: citrato = $0,0318 \pm 0,0019$, $0,0272 \pm 0,0040$, $0,0289 \pm 0,0044$, $0,0392 \pm 0,0033$; oxalato = $0,0641 \pm 0,0128$, $0,0329 \pm 0,0072$, $0,0538 \pm 0,0095$, $0,0380 \pm 0,0079$.
4. Os valores de K_f ($\text{mol}^{1-1/n}\text{ kg}^{-1}\text{ L}^{1/n}$) para as amostras LV-A, LV-B, LVA-A e LVA-B seguiram a ordem: citrato = $0,3550 \pm 0,0394$, $0,3781 \pm 0,0383$, $0,4211 \pm 0,0478$, $0,2024 \pm 0,0316$; oxalato = $1,0916 \pm 0,4224$, $0,0637 \pm 0,0110$, $1,8228 \pm 0,5788$, $0,0922 \pm 0,0287$.
5. Os valores de IT (mol kg^{-1}) (mol kg^{-1})⁻¹ para as amostras LV-A, LV-B, LVA-A e LVA-B seguiram, respectivamente, a ordem: citrato = $0,0841 \pm 0,0106$, $0,0756 \pm 0,0125$, $0,0738 \pm 0,0217$, $0,0264 \pm 0,0074$; oxalato = $0,3787 \pm 0,0166$, $0,0862 \pm 0,0122$, $0,3233 \pm 0,0303$, $0,1082 \pm 0,0091$.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, L.J.O.; DAL BÓ, M.A.; ALVAREZ, V., V.H.; RIBEIRO, A.C. Método para determinação do potencial de sulfato em solos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, v.9, p.103-106, 1985.

ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. **MINTEQA2/PRODEFA2: a geochemical assessment model for**

environmental systems. Version 3.00 user's manual. Athens: USEPA, 1990. (EPA-600/3-91-021).

ANDRADE, A.T. **Relação da aplicação de resíduo orgânico, calcário e gesso com a adsorção de fósforo e produção do feijoeiro em solos de várzea.** 2001. 41p. Dissertação (Mestrado em Solo e nutrição de plantas), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

BENITES, V.M.; MENDONÇA, E. S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas. v.22, p.215-221. 1998.

BOWMAN, B.T. Anomalies in the log Freundlich equation resulting in deviations in adsorption K values of pesticides and other organic compounds when the system of units is changed. **Journal Environmental Science Health**, Lincoln. V.16, n.2, p.113-123. 1981.

CAJUSTE, L.J.; LAIRD, R.J.; CAJUSTE-B, L.Jr.; CUEVAS, B.G. Citrate and oxalate influence on phosphate, aluminum, and iron in tropical soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** New York, v.27, n.5-8, p.1377-1386, 1996.

CHAGAS, C. da S.; CURI, N.; DUARTE, M.N.; MOTA, P.E.F. e LIMA, J.M. Orientação das camadas de rochas metapelíticas pobres na gênese de Latossolos sob cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.32, n.5, p.539-548, 1997.

CHAIRIDCHAI, P.; RITCHIE, G.S.P. Zinc adsorption by a Lateritic soil in the presence of organic ligands. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.54, p.1242-1248, 1990.

CHEN, Z., XING, B.; MCGILL, W.B. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.28, p.1422-1428. 1999.

CIESLINSKI, G.; VAN REES, K.C.J.; SZMIGIELSKA, A.M.; KRISHNAMURTI, G.S.R. e HUANG, P.M. Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. **Plant and Soil**. The Hague, v.203, p.109-117, 1998.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**. Lawrence, v.27, n.2, p. 402-410, 1979.

COURCHESNE, F.; LANDRY, R. Sulfate retention by Spodosols in the presence of organic ligands. **Soil Science**, Baltimore, v.158, n.5, p.329-336, 1994.

EARL, K.D., SYERS, J.K.; McLAUGHLIN, J.R. Origin of the effects of citrate, tartrate, and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels. **Soil Science Society American Journal**, Madison v.43, p.674-678. 1979.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, RJ,, 1999. 412p

EVANS, A.Jr. ; ANDERSON, T.J. Aliphatic acids: Influence on sulfate mobility in a forested Cecil soil. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.54, p.1136-1139, 1990.

FOX, T.R.; COMERFORD, N.B.; McFEE, W.W. Kinetics of phosphorus release from Spodosols: effects of oxalate and formate. **Soil Science Society American Journal**, Madison v.54, p.1441-1447, 1990.

GANOR, J.; SHARON, N.; JORDI, C. The effect of kaolinite on oxalate (bio)degradation at 25°C, and possible implications for adsorption isotherm measurements. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.177, p. 431-442, 2001.

GRATHWOHL, P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implication on Koc correlations. **Environmental Science and Technology**, Washington, v.24, n.11, p.1687-92, 1990.

GUILHERME, L.R.G. **Copper adsorption in phosphate- and sludge- treated Oxisols: kinetics and effects of aging and pH**. 1997. 91p Dissertation – Ph. Michigan State University.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. cap9, p.209-228.

GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; RENÓ, N.B.; MACHADO, R.A.F. Adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** Campinas, v.24. p.27-34, 2000.

HINGSTON, F.J.; ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Specific adsorption of anions. **Nature**, London, v.215, p.1459-1461. 1967.

HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.23,n.2, p.178-192, 1972.

HU, H.Q.; HE, J.Z.; LI, X.Y.; LUI, F. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. **Environment International** Elmsford, v.26. p.353-358, 2001.

HUE, N.V., CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.50, p.28-34. 1986.

HUE, N.V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. **Soil Science**, Baltimore, v.152, n.6, p.463-471, 1991.

JONES, D.L.; BRASSINGTON, D.S. sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. **European Journal of Soil Science**, Dorchester, v.49. p.447-455, 1998.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinitic soils by x-ray diffraction. **Clay Minerals**, Oxford, v.30, p.359-363, 1982a.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Lawrence, v.30. p.401-408, 1982b.

KARLTUN, E. Modelling SO_4^{-2} surface complexation on variable charge minerals. II. Competition between SO_4^{-2} , oxalate and fulvate. **European Journal of Soil Science**, Dorchester, v.49, p.113-120, 1998.

KELLER, H.; RÖMER, W. Ausscheidung organischer säuren bei spinat in abhängigkeit von der P-ernährung und deren einfluss auf die löslichkeit von Cu,

Zn und Cd im boden. TEUBNER, B. G. **Verlagsgesellschaft**. Stuttgart: Ed. W. Merbach 1998. p.187-195,.

KERVEN, G.L.; LARSEN, P.L.; BELL, L.C; EDWARDS, D.G. Quantitative ²⁷Al NMR spectroscopic studies of Al(III) complexes with organic acid ligands and their comparison with GEOCHEM predicted values. **Plant and Soil**. The Hague, v.171, p.35-39. 1995.

KODAMA, H.; SCHNITZER, M. Effect of fulvic acid on the crystalization of aluminum hydroxides. **Geoderma**. Amsterdam v.24, p.195-205, 1980.

KWONG, N.F.N.K.; HUANG, P.M. Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.41, p.692-696, 1977.

KWONG, K.F.; KEE, N.G.; HUANG, P.M. The relative influence of low-molecular weight, complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. **Soil Science**, Baltimore, v.128, p.337-342, 1979.

LIMA, J.M. **Relation between phosphate sorption and aggregation in Oxisols from Brazil**. 1995. 87p. Dissertation (– Ph.D.).Michigan State University East Lansing.

LIMA, J.M.; ANDERSON, S.J. Effect of aggregation and aggregate size on extractable Fe and Al in two Brazilian Typic Hapludoxs. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.61. p.965-970, 1997.

LIU, F.; HE, J.; COLOMBO, C.; VIOLANTE, A. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. **Soil Science**, Baltimore, v.164, n.3, p.180-189, 1999.

LOU, G.; HUANG, P.M. Nature and charge properties of X-ray noncrystalline aluminosilicates as affected by citric acid. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.53, p.1287-1293, 1989.

LÜNDSTROM, U.S. The role of organic acids in the soil solution chemistry of a podzolized soil. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.44, p.121-133, 1993.

LUNDSTRÖM, U.S.; van BREEMEN, N.; BAIN, D. The podzolization process. A review. **Geoderma**. Amsterdam, v.94. p.91-107, 2000.

MANFREDINI, S. **Processo de adsorção-dessorção, durante o deslocamento miscível de sulfato em latossolos**. Piracicaba, ESALq. 76p, 1983. (Tese de Doutorado).

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**, Lawrence. v.7. p.317-327, 1960.

PETERSEN, W.; BÖTTGER, M. Contribution of organic acids to the acidification of the rhizosphere of maize seedlings. **Plant and Soil**. The Hague, v.132, p.159-163, 1991.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, New York, v.69. p.1-73, 2000.

RAJAN, S.S.S. Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in Allophanic clays. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.43, p.65-69. 1979.

RAJAN, S.S.S. Changes in net surface charge of hydrous alumina with phosphate adsorption. **Nature**, London, v. 262, p.45-46. 1976.

RAJAN, S.S.S. Phosphate adsorption and the displacement of structural silicon in an Allophane clay. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.26, n.3, p.250-256. 1975.

RAJAN, S.S.S. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.42, p.39-44. 1978.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Soil organic matter developments in soil science**. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 319p.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium-oxalat-Lösung. **Z. Pflanzenernährung**, Bodenk, v.105. p.194-202, 1964.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. Titration curves for complex acid/base systems. In: _____. **Fundamentals of analytical chemistry**. Chapter: Saunders College Publishing 11. p.224-247, 1997.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 276p.

SHUMAN, L.M. Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils. **Soil Science**, Baltimore, v.164, n.3, p.197-205, 1999.

STAUNTON, S.; LEPRINCE, F. Effect of pH and some organic anions on the solubility of soil phosphate: implications for P bioavailability **European Journal of Soil Science**, Dorchester, v.47, p.231-239, 1996.

STROBEL, B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution-a review. **Geoderma**. Amsterdam, v.99. p.169-198, 2001.

TIMBERLAKE, C.F. Iron-malate and iron-citrate complexes. **Journal Chemical Society**, London, p.5078-5085, 1964.

TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D.; KAFKAFI, U. Effects of ionic strength, calcium, and citrate on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.50. p.623-627, 1986a.

TRAINA, S.J.; SPOSITO, G.; HESTERBERG, D.; KAFKAFI, U. Effects of pH and organic acids on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.50. p.45-52, 1986b.

VASUDEVAN, D.; STONE, A.T. Adsorption of dissolved organic ligands onto (hydr)oxide minerals **Soil Chemistry and Ecosystem Health. Soil Science Society of America**. Madison, n.52. p133-155, 1998.

VIOLANTE, A.; COLOMBO, C.; BUONDONO, A. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminum oxides. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.55, p.65-70, 1991.

VIOLANTE, A.; GIANFREDA, L. Competition in adsorption between phosphate and oxalate on an aluminum hydroxide montmorillonite complex. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.57, p.1235-1241, 1993.

WERNER, S.; MORGAN, J.J. Acids and bases In: WERNER, S. e MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1996. 88-147p.

WOLF, D.C.; DAO, T.H.; SCOTT, H.D.; LAVY, T.L. Influence of sterilization methods on selected soil microbiological, physical, and chemical properties. **Jounal Environmental Quality**, Madison, v.18. p.18-39, 1989.

WOLF, D.C.; SKIPPER, H.D. Soil sterilization. In: WEAVER, R.W. et al. **Methods of soil analysis**. Microbiological and biochemical properties. Madison: Soil Science Society of America, 1994. Part 2. Cap. 3. p. 41-425,

XUE, J.; HUANG, P.M. Zinc adsorption-desorption on short-range ordered iron oxide as influenced by citric acid during its formation. **Geoderma**. Amsterdam, v.64, p.343-356, 1995.

ZHANG, G.Y.; YU, T.R. Coordination adsorption of anions. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. Oxford: Oxford University Press, 1997. 504p

ZELAZNYL.W.; HE, L; VANWORMHOUDT, A. Charge analysis of soils and anion exchange. In: Weaver, R.W. et al. **Methods of soil analysis**. Part 3. Chemical methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. P. 1231-1253

CAPÍTULO 3

RESUMO

MARCHI, Giuliano. **Alteração do PI em função da adsorção de ânions em solos com carga variável**. 2001, 20p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).⁴

Óxidos de ferro e alumínio, que são componentes comuns em solos de ambientes tropicais, contribuem para aumentar o ponto de isoelétrico (PI) médio desses solos. A diferença entre PI e o pH do meio responde pela quantidade e tipo de carga na superfície das partículas. A adsorção de ânions modifica o PI de materiais oxídicos e, portanto, as cargas superficiais das partículas. Este estudo avaliou mudanças no PI (determinado pela mobilidade eletroforética) de amostras dos horizontes A e B de dois Latossolos brasileiros, após reação com acetato, citrato e oxalato (que são exsudatos radiculares comuns e produtos da degradação da matéria orgânica do solo), bem como fosfato e sulfato (concentração aniônica 1 mmol L⁻¹; relação solo:solução 1:100; pH 5,5; força iônica 30 mmol L⁻¹, em NaCl). A maioria dos ânions foi adsorvida especificamente nas amostras dos horizontes A e B, visto que o PI decresceu após a reação. Os valores de PI de amostras naturais, bem como das tratadas com acetato, citrato, oxalato, fosfato e sulfato, seguiram a ordem: LV-A = 2,89, 2,86, <2,50, 2,63, 2,79, 2,86; LV-B = 5,92, 5,89, 2,79, 3,42, 3,36, 5,84; LVA-A = 2,89, 2,79, <2,50, <2,50, 2,66, 2,89; LVA-B = 6,38, 6,29, 3,06, 4,36, 3,69, 6,15. O decréscimo no PI causado pela reação dos ânions citrato, oxalato e fosfato com solos de carga variável é de grande importância, visto que isto pode interferir em muitas reações do solo dependentes de cargas.

⁴ Comitê Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Nilton Curi – UFLA, Francisco Dias Nogueira - EMBRAPA.

ABSTRACT

MARCHI, Giuliano. **Changes in IP as affected by anion adsorption on two Brazilian Oxisols**. 2001 20p. (Dissertation – Master of Science in Soil Science and Plant Nutrition).⁵

Iron and aluminum oxides, which are usually found in tropical environments, increase the soil's mean isoelectric point (IP). The difference between IP and medium pH is the quantity and charge kind in particle surface. Anion adsorption modifies the IP of oxidic materials and therefore the particle surface charge. This study evaluated IP changes (determined by electrophoretic mobility) on A- and B- horizon samples of two Brazilian Oxisols upon reaction with acetate, citrate, and oxalate (which are common root exudates and products of soil organic matter degradation), as well as phosphate and sulfate (anion concentration 1 mmol L⁻¹; soil:solution ratio 1:100; pH 5.5; ionic strength 30 mmol L⁻¹ as NaCl). Most anions seemed to be specifically adsorbed to both A- and B-horizon samples since the IP dropped to lower values after reaction/desorption. The IP of the natural samples as well as of those treated with acetate, citrate, oxalate, phosphate, and sulfate followed the order: R-A = 2.89, 2.86, <2.50, 2.63, 2.79, 2.86; R-B = 5.92, 5.89, 2.79, 3.42, 3.36, 5.84; RY-A = 2.89, 2.79, <2.50, <2.50, 2.66, 2.89; RY-B = 6.38, 6.29, 3.06, 4.36, 3.69, 6.15. The decrease in IP caused by the reaction of citrate, oxalate, and phosphate with variable-charge soils is of great importance as this interferes with many charge-dependent soil reactions.

⁵ Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Nilton Curi – UFLA, Francisco Dias Nogueira - EMBRAPA.

1 INTRODUÇÃO

Os mecanismos principais de reação entre grupos funcionais superficiais e ânions orgânicos alifáticos, como citrato, oxalato e acetato, que contêm grupos funcionais (OH e COOH) ou inorgânicos, como fosfato e sulfato, em soluções aquosas, são referidos genericamente como “adsorção”. Na adsorção ocorrem: (1) complexação de esfera interna, (2) complexação de esfera externa e (3) associação com a camada difusa iônica (Sposito, 1989). Estas interações entre ânions e solo originam mudanças nas cargas superficiais das partículas que influenciam a biodisponibilidade e mobilidade de nutrientes e contaminantes nos solos.

O ponto isoelétrico (PI) é o valor de pH, no qual a carga total das partículas do solo é nula (Sposito, 1989). A medida da mobilidade eletroforética (ME) em função do pH fornece uma indicação das propriedades de carga da superfície dos minerais, sendo esta medida utilizada para determinação do PI de amostras de solo (Osei e Singh, 1999). Quando a ME é igual a zero, tem-se o valor de pH, que corresponde ao PI das amostras de solo.

Os Latossolos apresentam, caracteristicamente, predomínio de argilominerais 1:1 e sesquióxidos (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 das cargas seja dependente de pH, sendo, portanto, consideradas cargas variáveis. A origem destas cargas está ligada a ganho ou perda de H⁺ na superfície dos colóides do solo.

O ponto de efeito salino nulo (PESN) irá ser igual ao PI se a densidade de cargas superficiais de complexos de esfera interna e externa em um solo permanecerem invariáveis quando ocorre uma mudança na força iônica da solução do solo (Sposito, 1981).

Em solos com predomínio de carga variável, o fosfato é o ânion mais fortemente adsorvido especificamente, enquanto o sulfato é adsorvido com menor intensidade (Marsh et al., 1987). A adsorção de fosfato é também a adsorção aniônica mais intensamente estudada na Ciência do Solo (Zhang e Yu, 1997).

Com relação aos ânions orgânicos, embora possam ser de vida curta nos solos, sua contínua produção por decomposição da matéria orgânica, exsudatos radiculares e metabólitos microbianos torna estes ácidos e seus ânions conjugados quimicamente importantes. Estas moléculas interagem com minerais no solo, podendo, inclusive, modificar suas características (Hue, 1991), entre elas, aquelas relacionadas a reações de superfície. O tipo de íon adsorvido implica em diferentes mecanismos de adsorção.

Marsh et al. (1987), trabalhando com sulfato, relataram que, quando a quantidade de cargas positivas na superfície do solo tende a zero, pouco sulfato é adsorvido. A quantidade de fosfato adsorvido foi também relacionada com a carga superficial, mas foi menor que a correlação observada para sulfato, concluindo que estas diferenças estão relacionadas com diferenças nos mecanismos de adsorção dos dois ânions. Os autores verificaram também que a sorção de fosfato ocorre por troca de ligantes, formando uma forte ligação covalente entre o grupo fosfato e a superfície. Concluíram, com isto, que adsorção envolvendo forças eletrostáticas não resulta em grandes alterações no PI.

Martinez et al. (1998) observaram que a adsorção de sulfato foi grandemente diminuída pela presença de ácido cítrico em solos de carga variável. Isto ocorreu provavelmente pelo decréscimo do PI, aumentando a quantidade de cargas negativas líquidas nas partículas. Earl et al. (1979) observaram que o citrato foi efetivo na redução da adsorção de fosfato, sugerindo que eles competem pelos mesmos sítios de ligação. Lopez-Hernandez

et al. (1986) observaram que a presença de oxalato reduziu significativamente a adsorção de fosfato em solos. Este fato sugere que o processo envolveu não somente competição, mas também alteração nas cargas, ocasionada pela adsorção de oxalato.

Osei e Singh (1999) observaram que o tratamento de solos com oxalato para a remoção de ferridrita diminui os valores de PI, supondo que isto ocorre por extrair pequenas quantidades de Fe e por adsorção dos íons oxalato nas cargas superficiais positivas remanescentes. Tratando os solos com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), os mesmos autores observaram valores mais negativos de ME e PI, atribuindo-se parcialmente à dissolução de óxidos de ferro. Esta praticamente elimina o componente de PI mais elevado e limpa a superfície dos silicatados, resultando em menor PI e, em parte, à adsorção de citrato.

Os grupamentos carboxílicos dos ácidos orgânicos estão envolvidos em muitos processos do solo, especialmente naqueles da interface raiz-solo-microrganismo. Muitos destes ácidos orgânicos são liberados pelas raízes ou por microrganismos para solubilizar ou para imobilizar íons metálicos e nutrientes (Zn, Al, P, Fe) (Jones e Brassington, 1998). Ânions capazes de adsorção específica tornam a superfície das partículas mais negativas (Bowden et al., 1980; Hingston et al., 1967, 1972), liberando íons hidroxila (Hingston et al., 1967), tendo um efeito significativo nas cargas superficiais (Iyamuremye e Dick, 1996), influenciando a mobilidade de outros ânions (Evans e Anderson, 1990) e aumentando a capacidade de retenção de cátions. Em solos tropicais, este aspecto pode ser de grande importância, dada a baixa capacidade de retenção de cátions a baixos valores de pH de muitos destes solos (Couto et al., 1979).

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da adição de citrato, oxalato, acetato, fosfato e sulfato sobre o PI e a liberação de hidroxilas em amostras dos

horizontes A e B de um Latossolo Vermelho e um Vermelho-Amarelo da região dos Campos das Vertentes (MG).

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no setor de Química e Mineralogia do Solo do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Os estudos foram realizados nos mesmos materiais de solo descritos no Capítulo 2 e algumas de suas características foram apresentadas na Tabela 2.1.

Em frascos pretos de polietileno de alta densidade, com capacidade de 30 mL, foram colocados 250 mg de solo em 25 mL de soluções em triplicata (força iônica de 30 mmol L^{-1} , em NaCl) com os tratamentos: não tratado (branco), citrato, oxalato, fosfato, sulfato e acetato (1 mmol L^{-1}) tendo sido o pH previamente ajustado para $5,5 \pm 0,2$. Foi esperado um tempo de equilíbrio de 72 horas, alternando agitação e repouso por 12 horas. Após isto, o pH foi medido para o cálculo de liberação de íons OH.

A separação entre solo e extrato foi realizada por centrifugação, durante 20 minutos, na velocidade de 2.000 rpm. Foi descartado o sobrenadante e feita a dessorção dos íons na força iônica de 30 mmol L^{-1} (em NaCl, pH $5,5 \pm 0,2$) por 72 horas, alternando-se agitação e repouso a cada 12 horas. Ao término da fase de dessorção, fez-se uma leve agitação manual de 10 a 15 segundos para re-suspensão das partículas. O tempo de sedimentação foi calculado segundo a lei de Stokes para que, durante a pipetagem, obtivessem-se predominantemente partículas de argila. Esse volume pipetado foi, então, levado para tubos de 50 mL contendo 40 mL de soluções com força iônica de 3 mmol L^{-1} (em NaCl) com valores de pH de 2,5, 5, 7, 9 e 11. A relação solo:solução final da suspensão ficou entre 200-300 mg:1000 mL.

Em seguida, foi medido o valor de pH e os tubos foram levemente agitados manualmente (com cuidado para não formar bolhas) e 30 mL de cada suspensão foram colocados na célula do medidor de Potencial Zeta (Zeta Meter System 3.0, Zeta Meter), para a leitura da mobilidade eletroforética (ME). Com base nessa leitura, foram obtidos os valores do potencial zeta das partículas (mV). A voltagem aplicada no Zeta Meter foi ajustada para que se conseguissem pelo menos 5 s de deslocamento de partículas, recomendável para maior precisão nas leituras. Um total de 15 a 30 partículas foi contado para cada amostra. Posteriormente, o valor em mV foi transformado para mobilidade eletroforética ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) por meio da fórmula:

$$\text{PZ} = 113.000 \cdot \text{Vt/Dt} \cdot \text{ME} \quad (7)$$

Sendo:

PZ = potencial zeta (mV);

Vt = viscosidade do líquido em suspensão em Poises à temperatura t;

Dt = constante dielétrica;

ME = mobilidade eletroforética ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$).

O PI foi determinado graficamente pelo ajuste dos valores de ME e pH.

Os cálculos de liberação de OH^- foram realizados conforme descrito no Capítulo 2 (equação 6).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comparação entre amostras

As medidas de ME das amostras variaram entre -3 e $+2$ ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$). As medidas de ME para as amostras após os tratamentos em função do pH em soluções com força iônica de 3 mmol L^{-1} (em NaCl) são mostradas nas Figuras 3.1 a 3.4. Os valores de ME das amostras não tratadas (30 mmol L^{-1} , em NaCl) foram influenciados pela composição mineralógica e teor de matéria orgânica do solo. Os valores de PI das amostras provenientes do horizonte A dos dois solos estudados foram mais baixos (2,89 no LV-A e LVA-A), o que se deve ao maior teor de matéria orgânica neste horizonte (Tabela 2.1), comparativamente aos valores de PI obtidos nas amostras do horizonte B (5,92 no LV-B e 6,38 no LVA-B).

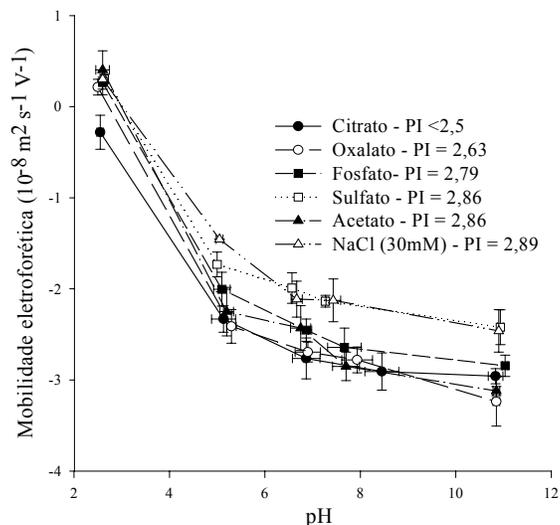


FIGURA 3.1. Efeito do pH na mobilidade eletroforética de argila de amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV-A) tratada com citrato, oxalato, fosfato, sulfato e acetato.

Nas amostras provenientes do horizonte B dos solos LV e LVA (Figuras 3.2 e 3.4), os tratamentos com sulfato e acetato apresentaram valores de ME muito próximos aos das amostras não tratadas. Isto não quer dizer que não houve adsorção específica, pois a troca de ligantes ocorre também com moléculas de água, fazendo com que os adsorvatos sejam mais fracamente retidos na superfície das partículas e sejam desorvidos rápida e facilmente, gerando pequenas mudanças no PI.

A redução na maioria dos valores de ME estudados nas amostras dos solos LV-B e LVA-B (Figuras 3.2 e 3.4) foi maior nos tratamentos, em ordem decrescente: citrato>fosfato>oxalato.

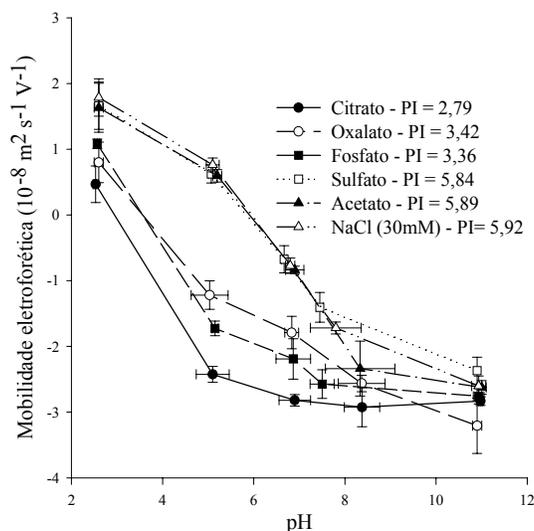


FIGURA 3.2. Efeito do pH na mobilidade eletroforética de argila de amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho (LV-B) tratada com citrato, oxalato, fosfato, sulfato e acetato.

Os íons citrato, oxalato e fosfato foram mais eficientes na redução do PI das amostras do horizonte B de ambos os solos, com destaque para o citrato que promoveu maior deslocamento na área de ME versus pH (Figura 3.2 e 3.4). Ressalta-se também que os valores de pK' de citrato ($pK'_3 = 6,02$) e fosfato ($pK'_2 = 6,97$ e $pK'_3 = 11,93$) são maiores que o valor de pH da suspensão no ensaio de adsorção ($pH = 5,5$) revelando, pois, que estes ânions encontram-se parcialmente protonados.

O próton é necessário para o deslocamento do íon OH^- , liberando um sítio ativo para a ligação do ânion. Dessa forma, ânions que não possuem este próton acompanhante como sulfato ($pK'_2 = 1,75$) adsorvem-se, em sua maior parte não especificamente, não reduzindo o PI significativamente. O ânion acetato ($pK' = 4,67$) tem a capacidade de deslocar o íon OH^- , no entanto, como acetato e OH^- são ânions monovalentes, sua adsorção específica não causa efeito algum no PI. Entretanto, o oxalato também se enquadra neste último caso (pK'_2

= 3,96), mas reduz efetivamente o PI, comparando-se com as amostras não tratadas. Isto, pois, no pH 5,5, o oxalato adsorvido especificamente levará ao aumento de uma carga negativa por íon adsorvido.

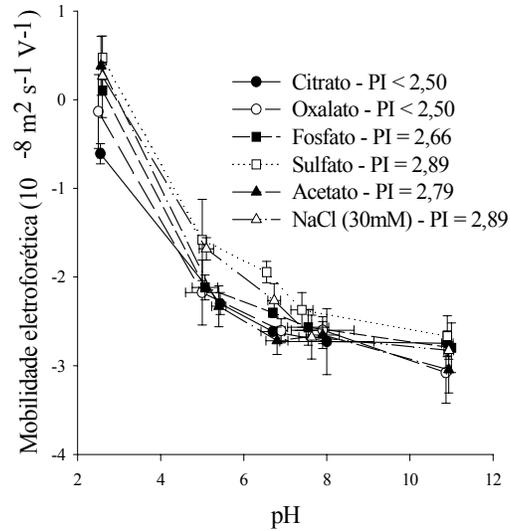


FIGURA 3.3. Efeito do pH na mobilidade eletroforética de argila de amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-A) tratada com citrato, oxalato, fosfato, sulfato e acetato.

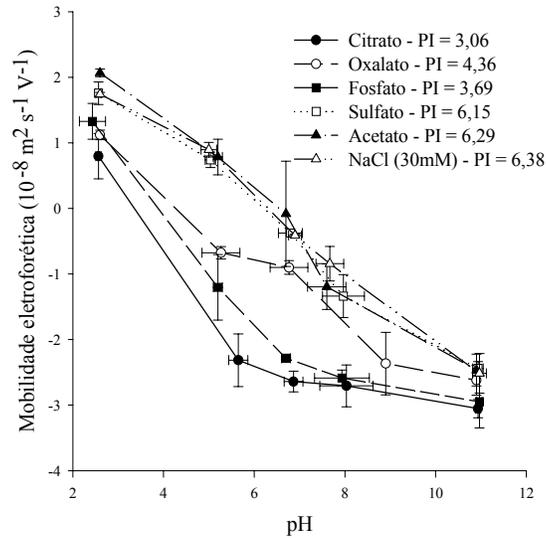


FIGURA 3.4. Efeito do pH na mobilidade eletroforética de argila de amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-B) tratada com citrato, oxalato, fosfato, sulfato e acetato.

Os valores de PI encontrados nas amostras do horizonte A dos solos são inferiores aos seus valores de pH conforme coletados no campo (natural). Isso indica que os solos possuem carga líquida negativa nas condições naturais no horizonte A. O mesmo não ocorre nas amostras do horizonte B dos dois solos, em que os valores de PI encontrados são maiores que os valores de pH medidos nas amostras coletadas (Tabela 2.1). Portanto, em condições naturais, possuem carga líquida positiva.

Os resultados de Osei e Singh (1999), em amostras de argila tratadas com NaOCl, mostram que a remoção da matéria orgânica resulta em valores mais positivos de ME. Isto implica que a adsorção de matéria orgânica pela superfície dos minerais abaixa os valores de PI da argila dos solos. De modo similar, Siqueira et al. (1990) observaram que a matéria orgânica contribui para o maior decréscimo do PI nos solos mais intemperizados, obtendo estreitas

correlações entre o PI e o teor de carbono orgânico. Isso explica, no presente estudo, as diferenças nos resultados de PI observados entre as amostras dos horizontes A e B dos solos.

As cargas permanentes de argilas silicatadas, especialmente caulinita e a presença de matéria orgânica seriam, pelo menos parcialmente, responsáveis pelos menores valores de PI em solos altamente intemperizados (McBride, 1994). Silva et al. (1996) sugerem que o tipo e grau de decomposição da matéria orgânica têm mais efeito em interações no solo do que o seu próprio teor. Observa-se que no LVA-B, embora contenha maior teor de caulinita que o LV-B, foram verificados valores de ME mais positivos, e portanto, obteve-se um valor de PI mais alto. Isto pode ser explicado pela influência da matéria orgânica (Tabela 2.1) no LV-B e de sua maior área superficial, mesmo contendo maiores teores de gibbsita que no LVA-B, que tende a aumentar esse valor. Uma comparação adicional entre solos e horizontes pode ser feita por meio dos valores de PESN.

O PI pode ser definido como o ponto no qual o balanço de todas as cargas, inclusive as permanentes, seria zero, enquanto o PESN estaria relacionado somente com as cargas variáveis (Bowden et al., 1977; Parker et al., 1979; Sposito, 1981). Todavia, em solos que não apresentam argila de alta atividade, o PESN tem seu valor próximo ao PI (Benites e Mendonça, 1998), assim como nas amostras do horizonte B dos solos estudados, os quais sofrem pequena influência da matéria orgânica.

Entretanto, o PESN (Tabela 2.1) foi maior que o PI dos solos estudados no LV-A (Figura 3.1) e LVA-A (Figura 3.3). Já, no LV-B (Figura 3.2) e no LVA-B (Figura 3.4), o PESN e PI foram bem próximos. Uma vez que a diferença no horizonte A entre o PESN e PI não pode ser explicada pela presença de cargas permanentes nestes solos, isto pode ser explicado pela diferença entre os métodos de determinação.

Marcano-Martinez e McBride (1989) observaram que as titulações potenciométricas superestimaram a magnitude da carga líquida a baixos e altos valores de pH, especialmente no horizonte A dos Latossolos por eles estudados. Uma das fontes que pode ter causado este erro seria a dissolução de óxidos e matéria orgânica a altos valores de pH, consumindo prótons sem criar cargas superficiais positivas. Esta é uma das diferenças metodológicas que pode explicar o maior valor do PESN que do PI no presente experimento. Parker et al. (1979) apontam que a não equivalência do PESN e ponto de carga líquida zero poderiam ser resultantes de íons diferentes do H^+ e OH^- comportando-se como íons determinadores de potencial. Se alguns dos cátions adsorvidos não são deslocados pelo H^+ durante a titulação, a carga positiva efetiva, neste caso o PESN, pode ser aumentada.

3.2 Comparação entre ânions

Em relação às amostras não tratadas, os tratamentos citrato, oxalato e fosfato promoveram maiores modificações no PI dos solos estudados que sulfato e acetato. O tratamento com citrato (Figuras 3.1 a 3.4) apresentou menores valores de ME em relação a todos os outros tratamentos na maioria dos valores de pH estudados em todas as curvas.

A constante de estabilidade com Fe e Al dos ácidos dicarboxílicos e tricarboxílicos são maiores que a dos monocarboxílicos. A adsorção específica dos ânions desloca íons hidroxila (OH^-) da superfície da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e gibbsita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), da mesma forma que de $FeOH_2^+$ (aq.) e $AlOH_2^+$ (aq.). Mas, a formação de fortes complexos em solução corresponde à formação de fortes complexos na superfície dos minerais (Martinez et al., 1998). Assim, uma razão para o citrato ter diminuído os valores de PI mais acentuadamente que os outros ânions estudados é por formar complexos mais estáveis do que os outros ânions

estudados. Outro aspecto é que o citrato tem a capacidade de solubilizar e complexar o Fe em solução (Figuras 2.15 a 2.16). Portanto, a extração de Fe das amostras é um fator que faz com que os valores de PI sejam diminuídos.

O PI das amostras tratadas com acetato não diferiu mais que 0,1 unidade de pH (Figura 3.1) que aquele das amostras não tratadas, apresentando menores modificações no PI dos solos estudados que as tratadas com sulfato. Este resultado é concordante com os resultados de Jones e Brassington (1998). Esses autores observaram que o ânion acetato adsorveu fracamente nos solos quando comparado a outros ânions, indicando pouca modificação no PI.

Earl et al. (1979) concluíram que o acetato propiciou pouco ou nenhum efeito na adsorção de fosfato, não importando o adsorvente, mesmo com altas concentrações de acetato sendo adsorvidas. Isto indica que os mecanismos de adsorção ou sítios de ligação do acetato e fosfato são diferentes.

A matéria orgânica aumenta as cargas negativas que podem contribuir para o decréscimo da adsorção de P pela repulsão dos íons ortofosfato por uma superfície negativamente carregada (Moshi et al., 1974). Com isso, o decréscimo no PI causado pela adsorção de fosfato foi de 0,10 e 0,23 unidades de pH no LV-A (Figura 3.1) e LVA-A (Figura 3.3) respectivamente. No LV-B (Figura 3.2) e LVA-B (Figura 3.4) o decréscimo no PI foi de 2,56 e 2,69 unidades de pH, respectivamente. Resultados obtidos por Stoop (1980) confirmam o fato de que a adsorção de fosfato leva a um aumento na carga negativa superficial e a um decréscimo no PI.

Comparando-se a alteração no PI entre as amostras do horizonte A dos solos estudados, observa-se que as modificações foram menores que 0,28 unidades de pH no PI (Figura 3.1) no tratamento com sulfato em relação às amostras não tratadas. Parker et al. (1979) descrevem vários trabalhos em que os valores de PI aumentam e outros em que eles são diminuídos pela adsorção de sulfato.

Pela Figura 3.3 observa-se que, no tratamento com sulfato no solo LVA-A, o valor de PI não foi alterado em relação às amostras não tratadas. Nas amostras do solo LV-A (Figura 3.1), no tratamento com sulfato, obtiveram-se valores maiores de ME em alguns pontos da curva. Entretanto, a maioria dos pontos apresentou resultados muito semelhantes às amostras não tratadas, sendo os valores de PI de ambas amostras muito próximos.

3.3 Liberação de íons hidroxila

A liberação de OH^- em função da reação das amostras com os diferentes ânions estudados está na Figura 3.5. Observa-se que maior liberação de íons hidroxila foi promovida pela adsorção de oxalato. A reação de citrato promoveu grande liberação nas amostras do horizonte A dos solos, mas a liberação no horizonte B dos solos foi menor e semelhante à de sulfato e fosfato. Isto sugere que ocorre, no tratamento com citrato, mais adsorção específica nas amostras do horizonte A que do B dos solos e que o resultado esperado de reação não deve seguir os mesmos modelos obtidos na literatura para adsorção de fosfato e sulfato. Entretanto, como observado no experimento anterior (Figuras 2.15 a 2.16) a liberação de íons hidroxila pela adsorção de citrato é mascarada pela solubilização de Fe e Al, que sofrem hidrólise, abaixando o pH e pela formação de complexos de citrato com Fe e Al, que libera H^+ , fazendo com que o pH diminua. A adsorção de fosfato e sulfato resultou em muita liberação de OH^- nas amostras do horizonte B dos solos e pouca no horizonte A. A reação com acetato resultou em adsorção de íons OH^- no horizonte B e, no horizonte A, foi menor que nos outros tratamentos.

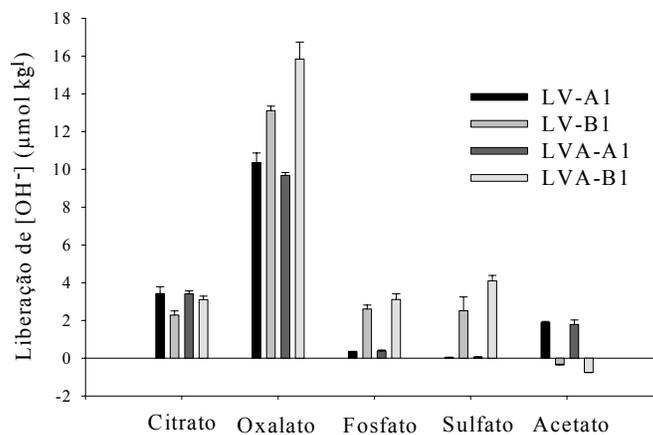


Figura 3.5. Relação entre a liberação de íons OH^- e reação de amostras com 1 mmol L^{-1} de citrato, oxalato, fosfato, sulfato e acetato do horizonte A e B de um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Pela Figura 3.5, observa-se que o tratamento com sulfato liberou maior quantidade de hidroxilas no LVA-B que o fosfato. Isto se deve, possivelmente, à atuação de diferentes mecanismos de ligação de sulfato e fosfato à superfície das partículas, já que o fosfato reduziu o PI das amostras muito mais que o sulfato.

Diferenças metodológicas entre o experimento de liberação de OH^- por adsorção/dessorção de citrato e oxalato (Capítulo 2) e presente experimento (Capítulo 3), fazem com que existam diferenças entre os resultados obtidos para liberação de OH^- após a reação com os diferentes ânions na concentração de 1 mmol L^{-1} . Basicamente estas diferenças foram causadas pelo fato de que, no Capítulo 2, a solução de NaCl (20 mL) e material de solo (250 mg) foram equilibrados no pH 5,5, antes de ser introduzida a solução contendo os ânions (5 mL). Já, no Capítulo 3, a solução de NaCl contendo os ânions (25 mL), sem solo, foi previamente ajustada no pH 5,5 e posteriormente adicionada em tubos de centrífuga contendo os materiais de solo (250 mg).

Dessa forma, o pH da solução atingiu um equilíbrio diferente de 5,5, dependendo do material de solo utilizado. Outro aspecto que pode ter

ocasionado diferenças na liberação de hidroxilas foi, no Capítulo 2, a autoclavagem de todo o material do experimento de adsorção. Isso fez com que não houvesse degradação dos ânions orgânicos, o que não foi feito no Capítulo 3. Neste caso, os materiais de solo e soluções não foram autoclavados, podendo ter ocorrido degradação dos ânions orgânicos, produzindo, com isso, modificação na liberação de hidroxila.

4 CONCLUSÕES

1. Os ânions citrato, oxalato e fosfato causaram grande redução no PI das amostras de solo estudadas, principalmente no horizonte B, enquanto que a reação com sulfato e acetato pouco alterou o PI das amostras.
2. Os valores de PI de amostras naturais, bem como das tratadas com acetato, citrato, oxalato, fosfato e sulfato, seguiram a ordem: LV-A = 2,89, 2,86, <2,50, 2,63, 2,79, 2,86; LV-B = 5,92, 5,89, 2,79, 3,42, 3,36, 5,84; LVA-A = 2,89, 2,89, 2,79, <2,50, <2,50, 2,66; LVA-B = 6,38, 6,29, 3,06, 4,36, 3,69, 6,15.
3. A liberação de $[\text{OH}^-]$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) de amostras tratadas com acetato, citrato, oxalato, fosfato e sulfato seguiram a ordem: LV-A = $1,889 \pm 0,064$, $3,429 \pm 0,357$, $10,359 \pm 0,510$, $0,352 \pm 0,017$, $0,049 \pm 0,010$; LV-B = $-0,355 \pm 0,038$, $2,290 \pm 0,215$, $13,114 \pm 0,233$, $2,607 \pm 0,215$, $2,517 \pm 0,736$; LVA-A = $1,792 \pm 0,238$, $3,405 \pm 0,167$, $9,687 \pm 0,148$, $0,386 \pm 0,049$, $0,057 \pm 0,014$; LVA-B = $-0,456 \pm 0,001$, $3,106 \pm 0,184$, $15,838 \pm 0,905$, $3,118 \pm 0,300$, $4,104 \pm 0,277$.
4. O decréscimo no PI causado pela reação dos ânions citrato, oxalato e fosfato com solos de carga variável é de grande importância, visto que isto pode interferir em muitas reações do solo, dependentes de cargas.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, v.22. p.215-221. 1998.

BOWDEN, J.W.; NAGARAJAH, S.; BARROW, N.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. **Australian Journal Soil Research**. East Melbourne v.18. p.49-60. 1980.

BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Ionic adsorption on variable-charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves. **Australian Journal Soil Research**. East Melbourne, v.15. p.121-136. 1977.

COUTO, W., LATHWELL, D.J.; BOULDIN, D.R. Sulfate sorption by two Oxisols and an Alfisol of the tropics. **Soil Science**, Baltimore, v.127. p.108-116. 1979.

EARL, K.D.; SYERS, J.K.; McLAUGHLIN, J.R. Origin of the effects of citrate, tartarate, and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.43. p.674-678. 1979.

EVANS, A.; ANDERSON, T.J. Aliphatic acids: influence on sulfate mobility in a forested Cecil soil. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.54. p.1136-1139. 1990.

GUILHERME, L.R.G. **Copper adsorption in phosphate- and sludge-treated Oxisols: kinetics and effects of aging and pH**. 1997. 91p. (Dissertation – Ph. D.). Michigan State University,

HINGSTON, F.J.; ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Specific adsorption of anions. **Nature**, London, v.215, p.1459-1461. 1967.

HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite I. Role of the proton in determining adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.23. p.177-192. 1972.

HUE, N.V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soil with different mineralogies. **Soil Science**, Baltimore, v.152. p.463-471. 1991.

IYAMUREMYE, F.; DICK, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. **Advances in Agronomy**. New York, v.56. p.139-185. 1996.

JONES, D.L.; BRASSINGTON, D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. **European Journal of Soil Science**, Dorchester, v.49. p.447-455. 1998.

LOPEZ-HERNANDEZ, D.; SIEGERT, G.; RODRIGUEZ, J.V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.50. p.1460-1462. 1986.

MARCANO-MARTINEZ, E.; McBRIDE, M.B. Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in Oxisols. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.53. p.1040-1045. 1989.

MARSH, K.B.; TILLMAN, R.W.; SYERS, J.K. Charge relationships of sulphate sorption by soils. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.51. p.318-323. 1987.

MARTINEZ, C.E.; KLEINSCHMIDT, A.W.; TABATABAI, M.A. Sulfate adsorption by variable charge soils: effect of low-molecular-weight organic acids. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v.26. p.157-163. 1998.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, Inc. 1994. 406p.

MOSHI, A.O.; WILD, A.; GREENLAND, D.J. Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu red clay from Kenya. **Geoderma**. Amsterdam, v. 11. p.275-285. 1974.

OSEI, B.A.; SINGH, B. Electrophoretic mobility of some tropical soil clays: effect of iron oxides and organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v.93. p. 325-334. 1999.

PARKER, J.C.; ZELAZNY, L.W.; SAMPATH, S.; HARRIS, W.G. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.43, p.668-674. 1979.

RAIJ, B. van; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols in the tropics. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.36. p.587-593, 1972.

SILVA, M.L.N.; CURI, N.; MARQUES, J.J.G.S.M.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária brasileira**. Brasília, v.31, p.663-671, 1996.

SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X. SANTOS, G.A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: II. Quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas . v.14. p.13-17. 1990.

SPOSITO, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. **Chimia**, Zurich, v.43, p.169-176, 1989.

SPOSITO, G. The operational definition of the zero point of charge in soils. **Soil Science of American Journal**. Madison, v.45. p.292-297. 1981.

STOOP, W.A. Ion adsorption mechanisms in oxidic soils; implications for point of zero charge determinations. **Geoderma**, Amsterdam, v.23, p.303-314. 1980

ZHANG, G.Y.; YU, T.R. Coordination adsorption of anions. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. Oxford University Press, Inc. p.175-218. 1997.