

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

ELETROQUÍMICA DE LATOSSOLOS BRASILEIROS APÓS A REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA HUMIFICADA SOLÚVEL⁽¹⁾

Leonardo Barros Dobbss⁽²⁾, Luciano Pasqualoto Canellas⁽³⁾, Luis
Reynaldo Ferracciú Alleoni⁽⁴⁾, Carlos Eduardo de Rezende⁽⁵⁾,
Maurício Paulo Ferreira Fontes⁽⁶⁾ & Ary Carlos Xavier Velloso⁽⁷⁾

RESUMO

A eletroquímica e a concentração de matéria orgânica nos horizontes superficiais de Latossolos correlacionam-se estreitamente. No presente trabalho, avaliaram-se as propriedades eletroquímicas do horizonte superficial de sete Latossolos brasileiros após a remoção das substâncias húmicas em meio alcalino. Os solos foram separados em dois grupos, segundo sua mineralogia, caulinitica e oxidica. O extrator NaOH 0,1 mol L⁻¹ solubilizou substâncias húmicas correspondentes a menos de 3 % da MO total, indicando forte adsorção específica do material orgânico à fração mineral. A extração de ácidos húmicos e fúlvicos foi capaz de inverter o sinal de carga da superfície; no entanto, o efeito mais acentuado da retirada das substâncias húmicas solúveis foi a perda da capacidade-tampão das cargas do solo. A capacidade da dupla camada elétrica, uma medida indireta desse poder-tampão, aumentou de 3 a 15 vezes depois da extração das substâncias húmicas alcalino-solúveis. Solos com mineralogia predominantemente oxidica apresentaram maiores valores do ponto de efeito salino nulo, da capacidade da dupla camada elétrica, além da diminuição na capacidade de troca de cátions do que aqueles de natureza caulinitica.

Termos de indexação: substâncias húmicas, capacidade-tampão, solos intemperizados

⁽¹⁾ Parte da Tese de mestrado do primeiro autor, apresentada à Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF. Recebido para publicação em dezembro de 2006 e aprovado em dezembro de 2007.

⁽²⁾ Doutorando em Produção Vegetal, Laboratório de Solos, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF. Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, CEP 28013-602 Campos dos Goytacazes (RJ). E-mail: ldobbss@uenf.br

⁽³⁾ Professor Associado da UENF, Laboratório de solos. E-mail: canellas@uenf.br

⁽⁴⁾ Professor Associado do Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ. Caixa Postal 09, Av. Pádua Dias 11, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: lrfalleo@esalq.usp.br

⁽⁵⁾ Professor Titular da UENF, Laboratório de Ciências Ambientais. E-mail: crezende@uenf.br

⁽⁶⁾ Professor Titular do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa - UFV. Av. P.H. Rolfs s/n, CEP 36570-000 Viçosa (MG). E-mail: mpfontes@ufv.br

⁽⁷⁾ Professor Titular da UENF, Laboratório de solos. E-mail: velloso@uenf.br

SUMMARY: ELETROCHEMISTRY OF BRAZILIAN OXISOLS AFTER REMOVAL OF SOLUBLE ORGANIC MATTER

Electrochemistry and organic matter concentrations in the surface horizons of Oxisols are closely related. This study evaluated the electrochemical properties in the surface horizon of seven Brazilian Oxisols after the removal of humic substances by alkaline extraction. Based on their mineralogy the soils were grouped as kaolinitic or oxidic. Less than 3 % of the total organic matter were soluble humic substances extractable by NaOH 0.1 mol L⁻¹, indicating their strong specific adsorption to the inorganic mineral sites. The removal of the humic and fulvic acids reversed the soil surface charge and also led to a marked loss in the buffering capacity of the soil charge. The electric double layer capacity, an indirect measure of this buffer capacity, increased 3 to 15 times after extracting humic substances. The point of zero salt effect and the electric double layer capacity values were higher and the cation exchange capacity was lower in the oxidic than in the kaolinitic soils.

Index terms: humic substances, buffer capacity, weathered soils.

INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades eletroquímicas e, ou, de superfície é essencial para o entendimento das transformações que ocorrem no solo (Barreto, 1986; Pérez et al., 1993; Coscione et al., 2005) as quais são relacionadas com características pedogenéticas dos horizontes diagnósticos subsuperficiais. A seqüência do intemperismo pedoquímico representa a evolução dos grupos funcionais de superfície e pode ser indiretamente avaliada por meio de índices como o K_i (relação molar SiO_2/Al_2O_3). À medida que ocorrem perdas de Si (dessilicificação) pelo intemperismo dos minerais, os valores de K_i diminuem (Moniz, 1972). Correlações significativas entre K_i e propriedades eletroquímicas de horizontes subsuperficiais de Latossolos foram encontradas por Nascimento (1989), que concluiu que tais propriedades refletiram as características de reatividade das superfícies inorgânicas dos horizontes diagnósticos subsuperficiais desses solos.

Nos horizontes superficiais do solo, a presença da matéria orgânica (MO) influencia a reatividade do solo e, via de regra, confunde a seqüência de evolução química das superfícies minerais. Segundo Laird et al., 2001, a mineralogia da fração argila e o tipo de cátions inorgânicos adsorvidos promovem efeitos significativos tanto na taxa, quanto nos produtos das reações de polimerização. O autor postula que os minerais de argila catalisam a polimerização abiótica de monômeros húmicos adsorvidos.

A baixa correlação entre valores de K_i e das propriedades eletroquímicas na camada superior de Latossolos foi atribuída por Nascimento (1989) ao efeito de capeamento da superfície mineral pela MO, que mascararia o comportamento de superfície do colóide inorgânico. Siqueira (1985) e Siqueira et al. (1990) observaram queda no ponto de efeito salino nulo (PESN) de Latossolos com o incremento do teor de MO. Segundo esses autores os solos de natureza

oxidica tiveram queda linear do PESN com o aumento dos teores de C orgânico, enquanto a queda do PESN seguiu comportamento quadrático em solos de natureza caulinítica. Barreto (1986) verificou, além da diminuição no valor de PESN nos horizontes superficiais de Latossolos em relação aos horizontes subsuperficiais, correlação positiva entre o teor de MO e a capacidade da dupla camada elétrica (CDCE), definida por Barreto (1986) como a carga líquida na superfície do solo obtida com a variação de uma unidade de pH acima do PESN. A CDCE é indicadora do poder-tampão de cargas, da evolução pedoquímica e das seqüências de intemperismo do solo. A CDCE foi mais alterada pelo teor de MO do solo do que o PESN (Barreto, 1986).

Os colóides orgânicos mais abundantes nos solos são as substâncias húmicas (SH), que compreendem entre 70 e 99 % da quantidade de MO de Latossolos e Argissolos (Dabin, 1981). As SH são definidas como uma mistura heterogênea de compostos de origem animal e vegetal que apresentam coloração variando de amarela até escura, formada por reações de síntese secundária de microrganismos (Stevenson, 1994; Camargo et al., 1999). A magnitude da contribuição das cargas elétricas dos grupamentos funcionais orgânicos da MO humificada na superfície de reação dos solos altamente intemperizados permanece, ainda, como um desafio para cientistas do solo (Sparks, 2001). Embora seja reconhecida a importância da contribuição da MO humificada, poucos artigos relacionam as propriedades eletroquímicas das SH com a reatividade do solo (Mendonça & Rowell, 1996; Peixoto, 1997; Benites & Mendonça, 1998; Fontes et al., 2001). No entanto, já é bem conhecido que a adsorção de ânions na superfície promove abaixamento nos valores de PESN do solo e, conseqüentemente, a geração de carga negativa a valores abaixo do pH dos Latossolos (Raij & Peech, 1972; Morais et al., 1976; Santos et al., 1977; Hendershot & Lavkulich, 1978; Tessens, 1984; Siqueira, 1985).

A contribuição da MO na capacidade de troca de cátions (CTC) varia de 25 a 90 % da CTC do solo (van Dijk, 1971; Oades et al., 1989; Thompson et al., 1989; Leinweber et al., 1993; Oorts et al., 2003). Os Latossolos apresentam CTC efetiva baixa e que decresce com a profundidade de acordo com o seu teor de MO (Mendonça & Rowell, 1996).

Há duas correntes metodológicas para estimar a contribuição da MO humificada nas propriedades eletroquímicas dos solos. A primeira é a análise matemática por meio de procedimentos estatísticos (principalmente análise de regressão) dos resultados obtidos com ampla faixa de solos. A segunda é a retirada da matéria orgânica, seja pela sua degradação por meio da oxidação, seja pela sua solubilização com uso dos solventes e posterior análise das propriedades no material inorgânico e, ou, orgânico. Ambas as abordagens apresentam limitações e necessitam de cuidado para análise dos resultados.

O uso de solventes tem sido criticado em virtude da extração incompleta de material orgânico e da exposição de sítios de reação antes recobertos por complexos organominerais. A análise de regressão requer avaliação de um número elevado de observações que, geralmente, não apresentam o mesmo procedimento experimental. A combinação dos dois métodos representa o modo mais adequado de estudar o efeito das SH nas propriedades eletroquímicas do solo. Autores têm demonstrado ausência ou pequenas transformações nas características mineralógicas de solos tratados com solventes alcalinos. Rassineux et al. (2001) estudaram a reação de um mineral esmectítico (Wyoming-bentonite) com soluções de pH 13,5 entre 35 e 60 °C por períodos entre 1 e 730 dias e não verificaram alterações na CTC do material estudado. Jozefaciuk et al. (2002) observaram alterações pouco significativas na composição de um solo de carga variável com mineralogia dominada por óxidos e caulinita.

O objetivo deste estudo foi avaliar a contribuição das substâncias húmicas alcalino-solúveis nas propriedades eletroquímicas dos horizontes superficiais de sete diferentes Latossolos brasileiros. Para isso, foram usadas correlações não-paramétricas para a avaliação da CTC, PESN e CDCE determinadas antes e depois da extração das substâncias húmicas. De acordo com Barreto (1986), com o maior número de correlações e os mais altos coeficientes de correlação, é possível determinar características marcantes capazes de servir à separação dos Latossolos na presença e na ausência da matéria orgânica humificada solúvel.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Amostras de sete perfis modais, cada um representado por uma classe distinta de Latossolo,

estudados por Barreto (1986), foram coletadas durante o ano de 2004 em três réplicas na profundidade de 0–20 cm em diferentes regiões do Brasil, tendo em mente a grande variabilidade e intensidade dos fatores da formação desses solos que podem refletir nas suas características mineralógicas. No laboratório de solos da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), as amostras foram secas à temperatura ambiente por 24 h, passadas em peneira com 2,0 mm de malha e armazenadas em potes plásticos para análises posteriores (Quadros 1 e 2).

Mineralogia da fração argila

Foi determinada a composição mineralógica da fração argila (< 2 µm), obtida pela interpretação de difractogramas de raios X e de termogramas de análise térmica diferencial (ATD) (Quadro 1). Os resultados foram aproveitados de Barreto (1986), após repetição das análises e observação da semelhança nos resultados. A fração argila foi obtida por dispersão com NaOH e posterior sedimentação. Nessa fração, após a remoção da MO com água oxigenada, foram feitos tratamentos químicos com ditionito-citrato-bicarbonato de Na (CBD) para a remoção dos óxidos de Fe. Tomou-se uma subamostra da argila para saturação com K e posterior aquecimento a 350 e 550 °C, e outra subamostra, para saturação com Mg e posterior solvatação com etileno-glicol. Essas amostras foram montadas em lâminas de vidro com a técnica de orientação preferencial e submetidas à radiação CuK α , usando-se um difratômetro Philips.

Relação molecular SiO₂/Al₂O₃ (Ki)

Calculada pela fórmula: % de SiO₂ x 1,70/ % Al₂O₃. Os resultados da relação Ki foram aproveitados de Barreto (1986). Neste tipo de análise, é produzida solubilização de amostras da fração fina do solo (TFSA) com H₂SO₄ 1:1, bem como determinados Si e Al no extrato.

Composição granulométrica dos Latossolos

A composição granulométrica foi obtida pelo método da pipeta, conforme Embrapa CNPS (1997), consistindo da obtenção da fração areia por tamização e separação das frações silte e argila por dispersão com NaOH e sedimentação seqüencial.

Fracionamento da matéria orgânica para a determinação do C total de cada fração

Foi realizado o fracionamento da matéria orgânica pelo método recomendado pela International Humic Substances Society, com pré-tratamento da amostra com HCl 0,1 mol L⁻¹ e uso de NaOH 0,1 mol L⁻¹ como solvente. A dosagem de C nas frações foi realizada em três repetições por amostra, utilizando-se dicromato de K como oxidante e sulfato ferroso amoniacal em titulação para determinar o teor de C em cada fração (Yeomans & Bremner, 1988).

Quadro 1. Composição granulométrica, mineralógica e superfície específica de amostras de Latossolos brasileiros, na profundidade de 0–20 cm

Solo Classificação Brasileira ⁽¹⁾	FAO	Localização	Coordenada geográfica	Textura	Relevo	Vegetação	Granulometria				Composição mineraló- gica da fração argilosa ⁽³⁾ (< 2 µm)	ASE	
							Areia	Silte	Argila	Ki ⁽²⁾		TFSA	Argila
Latossolo Amarelo eutrófico (LAe)	Alumini- Xanthic Ferrasol	Campos dos Goytacazes (RJ)	21°45' S e 41°19' O	muito argilosa	plano	Floresta tropical pereni- fólia	—g kg ⁻¹ — 600 20 380 2,1				K>>> Gt	163	190
Latossolo Bruno distroférrico (LBdf)	Alumi- Haplic Ferrasol	Vacaria (RS)	28°30' S e 50°56' O	muito argilosa	plano	Campo úmido	50	230	720	1,8	K>> Va>> G > Gt	96	134
Latossolo Vermelho perférrico (LVj)	Dystry- Rhodic	Nova Lima (MG)	20°04' S e 43°58' O	argilosa	suave ondulado	Cerrado altimon- tano	280	290	430	0,1	Ht>> G > Gt	183	382
Latossolo Vermelho - Amarelo distroférrico (LVAd)	Humic Ferrasol	Nova Friburgo (RJ)	22°16' S e 42°31' O	argilosa	forte ondulado	Floresta tropical pere- nifólia	350	160	490	0,7	K>> Gt	106	132
Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf)	Rhodic Ferrasol	Santo Ângelo (RS)	28°17' S e 54°15' O	muito argilosa	suave ondulado	Floresta subpere- nifólia	130	250	620	2	K>> Gt > G	158	255
Latossolo Vermelho - Amarelo distroférrico (LVAdf)	Dystry- Haplic Ferrasol	Mendes (RJ)	22°31' S e 43°43' O	argilosa	forte ondulado	Floresta subpere- nifólia	400	110	490	1,5	K>> Gt > G > Ht	162	323
Latossolo Vermelho distroférrico (LVd)	Dystry- Rhodic Ferrasol	Brasília (DF)	15°47' S e 47°55' O	muito argilosa	plano	Cerrado subcadu- cífólio	140	110	750	1,6	G > K > Ht > Gt	98	218

(1) Embrapa (1999) (2) $K_i = \frac{SiO_2\%}{60} / \frac{Al_2O_3\%}{102}$ (3) K: caulinita; G: gibbsita; Gt: goetita; Ht: hematita; Va: vermiculita com hidróxi-Al entrecamada. Os sinais maior que (>>>, >>, >) indicam as quantidades decrescentes do mineral de acordo com as áreas dos picos endotérmicos da ATD, de acordo com Barreto (1986).

Quadro 2. Características químicas dos sete Latossolos brasileiros, na profundidade de 0–20 cm

Solo	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S	Al ³⁺	H
	—cmol kg ⁻¹ —						
LAe	0,95	0,22	0,03	0,01	1,21	0,13	1,90
LBdf	1,00	0,20	0,48	0,06	1,74	3,90	3,00
LVj	0,65	0,35	0,08	0,03	1,11	0,15	0,88
LVAd	0,40	0,30	0,07	0,06	0,83	1,20	0,97
LVwf	0,85	0,25	0,55	0,08	1,73	1,10	4,70
LVAdf	1,20	0,70	0,14	0,04	2,08	1,30	3,10
LVd	0,60	0,40	0,09	0,02	1,11	0,80	3,30

Extração de Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ com KCl 1 mol L⁻¹, de Na⁺ e K⁺ com o extrator Mehlich-1 e de H com acetato de cálcio tamponado a pH 8. Valor S (soma de cátions trocáveis) - calculado pela fórmula: Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + Na⁺.

Extração das SH das amostras de solo

A extração das substâncias húmicas alcalino-solúveis foi realizada com NaOH 0,1 mol L⁻¹, na razão solo:solvente de 1:10 (m:v) em atmosfera inerte, de N₂. A extração foi repetida até à obtenção de um extrato com absorbância igual a zero em 250 e 465 nm. Foi necessário, em média, repetir esse processo por cinco vezes para extração completa da matéria orgânica. A separação dos ácidos húmicos (AH) foi obtida com o abaixamento do pH da solução até 1,0 usando-se HCl 6 mol L⁻¹. A redissolução e precipitação foi repetida por três vezes. Em seguida, foram adicionados 200 mL de solução diluída de HF e HCl (preparada com 5 mL de HCl concentrado e 5 mL de HF concentrado, sendo o volume da solução completado para 1 L com água desionizada), agitando-se a amostra durante 8 h. Os AH foram lavados até teste negativo para Cl⁻ em solução de AgNO₃, dializados contra água em membranas com poros de 14 kDa e secos por liofilização. O sobrenadante que continha ácidos

fúlvicos (AF) foi, após a acidificação do meio alcalino, passado por uma coluna preenchida com resina XAD-8 (36 g mL⁻¹ de solução). A coluna foi lavada com dois volumes de água destilada, e os AF, retidos na coluna, foram eluídos com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A solução alcalina com AF teve o excesso de sais retidos numa coluna preenchida com resina trocadora de cátions Amberlit IAR 120 H⁺ e, a seguir, foi dializada contra água em membranas com poros de 700 Da. Os resíduos do solo após a extração alcalina, denominados huminas (H), foram lavados sucessivamente com água destilada e, em seguida, secos até massa constante em estufa de ventilação forçada a 60 °C.

Determinação da acidez de AH e AF por titulação potenciométrica

Duas repetições de amostras de 50 mg L⁻¹ de ácidos húmicos e fúlvicos preparadas com água MiliQ e livre de CO₂ (fervida) foram tituladas com NaOH 0,1 mol L⁻¹ até pH 11 a 25 °C em atmosfera inerte de N₂. A força iônica foi mantida constante com NaCl 0,01 mol L⁻¹. Após obtenção dos resultados, o programa Origin® 6.0 foi utilizado para obtenção das curvas de derivação (Garcia-Gil et al., 2004).

A partir da derivação (dv/dpH)/pH das curvas de titulação potenciométrica dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos isolados dos diferentes Latossolos, foram determinados os sistemas-tampão presentes nas suas estruturas (Quadro 6).

Área superficial específica externa

A área superficial específica externa (ASE) das amostras de solo (TFSA) foi obtida em três repetições antes e depois da remoção das SH alcalino-solúveis. A medida foi realizada pela adsorção de N₂ na amostra usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e equipamento automatizado Micrometrics ASAP 2400 (Gregg & Sing, 1982). Foi utilizada aproximadamente 0,5 g das amostras pulverizadas que foram pré-tratadas com fluxo de N₂ a 77 K.

Determinação das propriedades eletroquímicas

O pH foi determinado em água e em KCl 1 mol L⁻¹, com relação solo:solução igual a 1:2,5 (v/v). O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi obtido por meio de curvas de titulações potenciométricas (Uehara & Gillman, 1981), desenvolvidas em soluções de NaCl com diferentes concentrações (0,002; 0,02 e 0,2 mol L⁻¹). O ponto onde acontece a interceptação das três curvas com as diferentes concentrações citadas corresponde ao PESN. A CTC foi determinada com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0.

Assumindo a validade da equação de Nernst para o cálculo, nas proximidades do PESN, do potencial das superfícies de carga variável (Ψ_o) e, empregando uma diferenciação gráfica das curvas carga superficial

(σ) versus pH em diferentes forças iônicas, define-se a capacidade da dupla camada elétrica (CDCE) como $CDCE = d_\sigma/d_{w_0}$. Como foi observado, assume-se a validade da equação de Nernst, que relaciona o potencial da dupla camada com a atividade dos íons determinantes de potencial (H⁺ ou OH⁻) nas soluções de sistemas de carga variável, i.e., $\Psi_o = 0,059$ (pH_{PESN} - pH) a 25 °C. Portanto, a CDCE passa à seguinte expressão: $CDCE = d_\sigma/d_{pH}$. Essa expressão é a análoga à equação que define o poder-tampão de um sistema $\beta_{Cj}^{Ci} = d_{Ci}/d_{pH}$ em que β_{Cj}^{Ci} representa a capacidade-tampão de um sistema, ou seja, mede a tendência da solução em equilíbrio com C_j em resistir à variação de pH pela adição ou retirada de prótons (C_i) do sistema (Stumm & Morgan, 1981).

A CDCE foi calculada pelo método dos catetos de acordo com Barreto (1986) a partir das curvas de titulações potenciométricas usadas para determinação do PESN. Tal método consiste em traçar no ponto uma unidade de pH acima do PESN, uma vertical até à curva da força iônica desejada lendo-se na ordenada a σ correspondente. Neste trabalho optou-se pela curva de titulação potenciométrica na concentração de 0,02 mol L⁻¹. Com base na ASE e percentagem de argila da TFSA, calculou-se a ASE da fração argila. A CDCE, em $\mu\text{CV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, foi calculada pela expressão: $CDCE = [(d_\sigma/ASE)/d_{pH}](96485/59)$ em que $\sigma = \text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ argila; $ASE = \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ argila e $d_{pH} = 1$.

Análise estatística

A análise estatística foi realizada por meio de correlações não-paramétricas pelo fato de os dados das propriedades eletroquímicas não apresentarem distribuição normal (Barreto, 1986). Os coeficientes de Spearman e Kendall foram utilizados para avaliar as relações entre a CDCE e as variáveis eletroquímicas do solo: CTC, Ki; potencial de superfície (Ψ_o) estimado pela equação $\Psi_o = 59,1(\text{PESN}-\text{pH})$, pHH₂O, pHKCl, ΔpH (pHKCl - pHH₂O) e o conteúdo total de C nas frações humificadas dos sete Latossolos estudados. Em seguida, foi feito o mesmo procedimento para observar as correlações depois da extração da matéria orgânica alcalino-solúvel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve grande variabilidade dos Latossolos tanto nas propriedades eletroquímicas quanto no teor de C e das frações humificadas da matéria orgânica. Essa variação está em conformidade com a diversidade das características químicas, mineralógicas e granulométricas dos solos (Quadros 1 e 2).

Verifica-se que dois dos Latossolos são de natureza predominantemente caulínica (LAE e LVAd) e dois de natureza predominantemente oxidica (LVj e LVd) (Quadro 1).

Em todos os Latossolos, a maior parte da MO foi constituída pela fração humificada, que variou de 67 a 93 % do C no solo (Quadro 3). A fração humina (H) representou a maior proporção das formas de C, seguida por AF e AH, conferindo aos solos relações C_{AH}/C_{AF} menores que 1,0. Dabin (1981), Ortega (1982) e Canellas et al. (2000) encontraram a humina como principal fração orgânica de solos, e que tanto a intensa mineralização dos resíduos como as restrições edáficas à atividade biológica tornaram os valores da relação C_{AH}/C_{AF} abaixo de 1,0. O aumento do conteúdo de matéria húmica solúvel mais condensada pode ser entendido como decorrência do favorecimento das reações de humificação. Solos com elevada fertilidade natural apresentam, normalmente, relação C_{AH}/C_{AF} mais elevada (Kononova, 1982; Stevenson, 1994).

Práticas de manejo e conservação da matéria orgânica do solo também favorecem o acúmulo de AH no solo (Canellas et al., 2005).

Somente pequena parte, entre 1 e 3 % do C, foi solubilizada pelo NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Quadro 4). Deve-se ressaltar que soluções aquosas de bases fortes como NaOH ou KOH são eficientes na extração de substâncias húmicas do solo, com um rendimento de até 2/3 do total da matéria orgânica quando usadas de forma seqüencial. A solução usada neste trabalho para extração das SH apresenta uma estimativa de rendimento de 80 %, sendo esta recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) como extrator-padrão. A baixa capacidade de extração é compatível com a forte adsorção específica de grupamentos funcionais oxigenados das SH com

Quadro 3. Fracionamento da matéria orgânica humificada das amostras do horizonte superficial dos sete Latossolos brasileiros

Solo	C	C_{AF}	C_{AH}	C_H	C_{AH}/C_{AF}	[(AH + AF)/H] x 100 ⁽¹⁾	[(AH + AF + H)/C] x 100 ⁽²⁾
LAe	8,6	0,1 (1)	0,09	6,6 (77)	0,9	3,4	79
LBdf	43,0	0,6 (1)	0,05	33,2 (77)	0,08	2,0	79
LVj	12,8	0,1 (1)	0,02	8,5 (66)	0,2	1,5	67
LVAd	29,5	0,3 (1)	0,08	26,9 (91)	0,3	1,5	93
LVwf	10,7	0,3 (3)	0,06	7,2 (67)	0,2	4,7	70
LVAdf	12,5	0,2 (1)	0,06	8,4 (67)	0,3	2,6	69
LVd	25,4	0,4 (2)	0,07	19,8 (78)	0,2	2,4	80

⁽¹⁾ Proporção de matéria húmica solúvel em relação à insolúvel. ⁽²⁾ Proporção de matéria orgânica humificada no solo. Valores entre parênteses correspondem à percentagem em relação ao C total. Todos os valores de C_{AH} representaram menos de 1 % do total. C: carbono total; C_{AF} : C na fração ácido fúlvico; C_{AH} : C na fração ácido húmico; C_H : C na fração humina; C_{AH}/C_{AF} razão entre o conteúdo de C na fração ácido húmico pela fração ácido fúlvico.

Quadro 4. Teores de carbono, capacidade de troca de cátions, argila e área superficial específica externa (ASE) removidas após o processo de extração das substâncias húmicas com NaOH 0,1 mol L⁻¹ de horizontes superficiais de Latossolos brasileiros

Solo	Carbono		Redução	CTC ⁽¹⁾		Redução	Argila		Redução	ASE					
	A	D		A	D		A	D		TFSA		Argila			
	- g kg ⁻¹ -		%	- cmol kg ⁻¹ -		%	- g kg ⁻¹ -		%	- m ² g ⁻¹ -		%			
LAe	8,6	8,4	2,6	3,2	1,5	52	380	372	2	163	109	33	545	365	33
LBdf	43,0	42,4	1,5	8,6	4,8	54	720	706	2	96	68	29	134	96	28
LVj	12,8	12,7	0,9	2,1	1,9	13	280	277	1	183	117	36	382	244	36
LVAd	29,5	29,1	1,4	3,0	1,5	50	490	421	14	106	25	76	132	37	72
LVwf	10,7	10,4	3,2	7,4	2,5	66	620	601	3	158	145	8	255	227	11
LVAdf	12,5	12,3	1,8	6,5	4,4	32	490	480	2	162	143	12	323	291	10
LVd	25,4	24,9	1,9	5,2	4,2	20	750	743	1	98	71	28	218	155	29

⁽¹⁾ Determinado a pH 7,0. A: antes da extração da MO solúvel; D: depois da extração da MO solúvel.

Al ou Fe da superfície mineral de acordo com o mecanismo da troca de ligantes descrito por Gu et al. (1994) e Kaiser & Zech (1999).

Não foi observada relação significativa entre os teores de argila ou de C do solo e os de matéria húmica removida. No entanto, a correlação entre a composição mineralógica (avaliada indiretamente pelo índice Ki) e o teor de SH solúvel foi significativa. Nos solos de natureza oxídica (LVj e LVd), a quantidade de matéria orgânica solubilizada foi menor que nos solos de natureza caulinitica (LAE e LVAd). Mais do que a quantidade, a estrutura da argila parece determinar a quantidade de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos possíveis de ser extraídos desses Latossolos.

Mendonça & Rowell (1996) observaram que a fração ácido fúlvico (AF) representava a principal fração da MO responsável pela geração de cargas em Latossolos argilosos. Esses autores sugeriram que um bloqueio do sítio de carga da fração mineral pela interação com o ligante fúlvico impede a evolução da matéria orgânica pela formação desses complexos. Em solos mais arenosos, a fração ácido húmico (AH) passa a ter relevância no componente de carga, uma vez que seu teor é maior. Resultados similares foram obtidos por Dabin (1981), em solos altamente intemperizados da África, e por Volkoff et al. (1984), que estudaram a distribuição das frações humificadas de acordo com a mineralogia de solos do sudeste brasileiro. Mendonça (1995) promoveu a oxidação da matéria orgânica de dois Latossolos usando quantidades diferentes de peróxido de hidrogênio e verificou liberação significativa de Al para a solução, tanto na forma iônica como na fortemente complexada com a MO. Essa liberação, de acordo com Mendonça (1995), ocorreu em dois estádios: num primeiro com a oxidação da matéria orgânica lábil e num segundo com a oxidação da matéria orgânica fortemente complexada. Esse mecanismo é indicativo da presença de vários sítios de troca de ligantes responsáveis pela complexação e estabilização dos AF.

No presente estudo, o procedimento de extração da matéria orgânica removeu um percentual baixo da argila. Foi perdido, em média, cerca de 1,5 % de argila, com exceção do LVAd, no qual foram removidos cerca de 14 % da argila (Quadro 4). Essa baixa remoção da argila está em consonância com o elevado grau de floculação das argilas dos Latossolos, fenômeno que ocorre naturalmente como uma característica do processo de latossolização (Resende et al., 1997).

Observou-se perda média de 30 % da ASE após o procedimento de extração, com uma variação entre as classes de solo de 8 a 76 % (Quadro 4). Não houve correlação significativa entre teor de C removido e a diminuição da área superficial ($R^2 = 0,28^{ns}$). Os compostos orgânicos humificados não participam do fenômeno de adsorção física de N_2 , em virtude da baixa temperatura utilizada para realização da isoterma a 77 K, que impõe uma energia cinética baixa às moléculas e restringe a difusão desse gás na superfície

humificada (De Jonge et al., 2000; Alvarez-Puebla et al., 2005). Tanto Alvarez-Puebla et al. (2005) como De Jonge et al. (2000) observaram uma ASE muito baixa para substâncias de natureza húmica (AH e AF), quando utilizado o método de adsorção de N_2 , da ordem de menos de 1 até 4 $m^2 g^{-1}$.

A retirada de menos de 3 % do C total promoveu elevação do PESN (Quadro 5) a valores bem próximos dos observados por outros autores para minerais puros (Sposito, 1984). Nos Latossolos de natureza oxídica (LVj e LVd), o PESN que se encontrava na faixa de 4,0–5,0 passou para 9,3–9,5, enquanto nos de natureza caulinitica (LAE e LVAd), a variação foi de 4,1 para 5,7 (Quadro 5).

O fenômeno da adsorção da matéria orgânica à superfície mineral promove a queda no valor do "PCZ". Siqueira et al. (1990) verificaram que essa queda foi linear para os Latossolos de natureza oxídica e quadrática para os de natureza caulinitica. Benites & Mendonça (1998) adicionaram uma dose equivalente a 60 $Mg ha^{-1}$ de ácidos húmicos num Latossolo com mineralogia predominantemente gibbsítica e observaram queda linear de 5,7 para 5,1 no PESN do solo. No presente trabalho, foi verificado que a retirada de pequenas quantidades da MO solúvel promoveu uma elevação muito mais acentuada no PESN do que a adição de grandes quantidades de matéria MO (Benites & Mendonça, 1998). Presume-se que o sítio de carga seja bastante sensível aos fenômenos de degradação da matéria orgânica em solos tropicais e que a acentuada oxidação, além de liberar formas ativas de Al^{3+} , como observou Mendonça (1995), possa reverter a carga das superfícies sólidas dos solos altamente intemperizados.

Os valores de ΔpH não foram invertidos com a extração da MO humificada e não foram correlacionados com a quantidade de C removido. No entanto, o potencial de superfície sofreu modificações significativas, tanto em magnitude como no seu sinal (Quadro 5). Retirada a matéria orgânica solúvel dos solos LVj, LVd, LVAdf, LVwf e LBdf, verificou-se a reversão do Ψ_o , antes negativo, para valores positivos. Já para os Latossolos LVAd e LAE, de natureza caulinitica, o Ψ_o permaneceu negativo mesmo após o procedimento de extração, visto que os valores de PESN não aumentaram tanto como no caso dos demais Latossolos estudados.

Foi observada redução na CTC dos solos após a extração da matéria orgânica. A perda de 1 % de C da matéria orgânica humificada solúvel representou uma queda média de 21 % na CTC do solo ($R^2 = 0,67^{**}$). A elevada contribuição à acidez pelos ácidos húmicos ou dos ácidos fúlvicos (Quadro 6) justifica essa queda na CTC com a perda da matéria orgânica humificada solúvel. A acidez total dos ácidos húmicos variou de 1.314,0 a 1.940,0 $cmol_c kg^{-1}$ e a de ácidos fúlvicos de 1.338,0 a 2.527,0 $cmol_c kg^{-1}$ (Quadro 6). Verificou-se que a acidez medida foi resultado da ionização de grupos COOH e OH, desconsiderando-se a possível geração

de carbocátions pelo ataque eletrofílico de ligações duplas insaturadas pelo HCl em valores de pH abaixo de 2,0 (Stevenson, 1994).

As SH dos Latossolos apresentaram capacidade-tampão diferente e foi possível observar a presença de vários grupos funcionais reativos incluindo ácidos

Quadro 5. Propriedades eletroquímicas do horizonte superficial de Latossolos brasileiros, antes (A) e depois (D) da extração de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos com NaOH 0,1 mol L⁻¹: capacidade da dupla camada elétrica (CDCE), carga elétrica a uma unidade de pH acima do ponto de carga zero (pH PCZ + 1), ponto de efeito salino nulo (PESN) e capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7 nas amostras de horizonte A antes (A) e depois (D) da extração das substâncias húmicas

Solo	Tratamento	CDCE	$\sigma^{(1)}$ no pH (PCZ + 1)	PESN	pH H ₂ O	pH KCl	Δ pH	CTC	Ψ_0
		$\mu\text{CV}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$					$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	mV
LAe	A	4,8	0,2	4,1	5,1	4,2	-0,9	3,2	-59
	D	14,8	0,3	5,2	6,4	4,4	-2,0	1,5	-71
LBdf	A	62,2	5,1	5,8	6,1	4,2	-1,9	8,6	-18
	D	82,1	22,4	9,6	6,5	4,6	-1,9	4,8	183
LVj	A	15,4	3,6	4,0	5,8	4,8	-1,0	2,1	-106
	D	271,9	40,7	9,3	7,6	6,6	-1,0	1,9	100
LVAd	A	30,4	6,0	4,9	5,2	4,4	-0,8	3,0	-18
	D	63,8	11,4	5,7	6,3	4,7	-1,6	1,5	-36
LVwf	A	17,4	2,7	5,2	6,8	5,9	-0,9	7,4	-95
	D	84,6	14,9	9,1	7,0	6,2	-0,8	2,5	124
LVAdf	A	20,4	2,7	5,1	5,3	4,5	-0,8	6,5	-12
	D	299,6	11,4	9,2	7,0	5,3	-1,7	4,4	130
LVd	A	22,6	1,8	5,0	5,1	4,6	-0,5	5,2	-6
	D	270,4	15,7	9,5	5,2	4,9	-0,3	4,2	254

⁽¹⁾ A carga elétrica foi transformada em $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ de argila baseado no teor de argila das amostras antes e depois da extração da matéria orgânica.

Quadro 6. Acidez total e número de sistemas-tampão presentes nas substâncias húmicas solúveis dos sete Latossolos brasileiros

Solo	Acidez total	Nº de sistemas-tampão	pKa						
	AH								
	$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$								
LAe	1.521,0	2	-	-	5,4	7,6	-	-	-
LBdf	1.393,0	3	-	-	5,8	7,5	9,6	-	-
LVj	1.940,0	5	3,2	4,2	5,7	7,7	9,4	-	-
LVAd	1.370,0	1	-	-	5,8	-	-	-	-
LVwf	1.525,0	3	3,1	4,2	5,6	-	-	-	-
LVAdf	1.314,0	5	3,3	4,6	5,9	7,4	9,5	-	-
LVd	1.701,0	4	-	4,4	5,5	7,6	9,6	-	-
	AF								
LAe	1.563,0	2	-	-	5,8	-	9,6	-	-
LBdf	1.338,0	3	-	4,2	5,7	7,7	-	-	-
LVj	2.527,0	4	3,3	4,6	-	7,6	9,6	-	-
LVAd	1.945,0	2	-	4,3	5,2	-	-	-	-
LVwf	1.806,0	2	-	4,6	-	-	9,4	-	-
LVAdf	1.907,0	3	3,2	4,4	5,4	-	-	-	-
LVd	1.298,0	3	3,1	4,6	5,9	-	-	-	-

carboxílicos e fenólicos com diferentes valores de pKa (Quadro 6). Além da determinação da acidez, o conhecimento do número de sistemas-tampão definidos por unidades moleculares capazes de se dissociarem em valores diferentes de pH melhora a compreensão da capacidade-tampão ácido-base do solo, ou seja, solos com maior número de sistemas-tampão tendem a apresentar maior resistência à variação da carga (Garcia-Gil et al., 2004). De modo geral, verificou-se comportamento de ácidos fracos polipróticos para os AF e AH estudados, como também observado por Schnitzer & Khan (1978). Os AF e AH isolados de Latossolos de natureza oxídica apresentaram número maior de sistemas-tampão do que os de natureza caulínica tanto na faixa ácida como na faixa alcalina (Quadro 6).

A CDCE foi a propriedade eletroquímica modificada com maior magnitude após o procedimento de extração da MO, verificando-se um incremento de três a 15 vezes em seu valor (Quadro 5). Latossolos de natureza oxídica tiveram aumentos da CDCE quase três vezes maiores do que os Latossolos de natureza caulínica. A CDCE é uma medida indireta do tamponamento das cargas na superfície e depende da área de superfície, da quantidade de cargas e do sistema coloidal envolvido. Os sistemas-tampão das superfícies caulínicas e oxídicas são bastante simples e dependem da protonação e deprotonação de OH associados a Fe e Al. A retirada de SH modifica esse tampão de cargas, aumentando-o em relação à variação de uma unidade de pH. Foi observada relação linear entre o número de sistemas-tampão nas substâncias húmicas (AH + AF) e o aumento da CDCE com

a retirada da matéria orgânica ($R^2 = 0,95^{**}$). Adicionalmente, o número maior de sistemas-tampão nos AH em relação aos AF, é compatível com a maior heterogeneidade estrutural dos AH. Mendonça et al. (2006), por meio de curvas de titulação, observaram que a fração orgânica foi a principal responsável pelo poder-tampão de Latossolos e que a fração ácido húmico foi mais importante do que a fúlvica para a capacidade-tampão do solo medida com NaOH.

Com este experimento, foi possível observar que o sistema de tamponamento de cargas do solo é altamente dependente da pequena concentração das substâncias húmicas alcalino-solúveis, que podem ter a capacidade de recobrir a superfície sólida mineral. No entanto, o tamponamento das propriedades eletroquímicas do conjunto organomineral que forma a superfície sólida parece ser dirigido pela presença de uma pequena fração alcalino-solúvel. A remoção dessa fração promove diminuição significativa no tampão das cargas, isto é, na capacidade de regeneração do potencial de superfície com a modificação das condições do meio. Esse fator capacidade de cargas tem sido sistematicamente subestimado na química do solo de acordo com o pequeno teor de substâncias húmicas solúveis nos solos altamente intemperizados e, também, das dificuldades metodológicas inerentes ao estudo do efeito das SH sobre as propriedades eletroquímicas do solo.

O quadro 7 apresenta os coeficientes de correlação não-paramétrica entre os valores da CDCE e as variáveis eletroquímicas do solo e os valores de CDCE e o teor total de C nas frações humificadas dos sete

Quadro 7. Coeficientes de correlação não-paramétrica entre capacidade da dupla camada elétrica (CDCE), propriedades eletroquímicas e teor de matéria orgânica humificada dos sete Latossolos brasileiros

			C _{Total}	C _{SH}	C _{AH}	C _{AF}	C _H	
Antes da extração da MO	(a)	CDCE	0,93**	0,85**	-0,20	0,90**	0,89**	
	(b)	CDCE	0,81**	0,68*	0,00	0,71*	0,81**	
			Argila	Ki	ASE_{TFSA}	ASE_{Argila}		
	(a)	CDCE	0,70*	0,14	-0,73	-0,73		
	(b)	CDCE	0,59*	-0,05	-0,81*	-0,71*		
			CTC	PESN	pHH₂O	pHKCl	ΔpH	Ψ₀
Depois da extração da MO	(a)	CDCE	0,6	0,79*	0,26	-0,3	-0,78*	0,47
	(b)	CDCE	0,24	0,33	0,1	-0,29	0,15	0,39
			CTC	PESN	pHH₂O	pHKCl	ΔpH	Ψ₀
	(a)	CDCE	0,86*	0,82*	0,41	0,29	0,00	0,70*
(b)	CDCE	0,71*	0,62*	0,2	0,24	-0,05	-0,59*	
Aumento (%)			Remoção (%)					
			CTC	Argila	ASE_{TFSA}	ASE_{Argila}	MOH	
	(a)	CDCE	-0,82*	-0,79*	-0,25	-0,32	-0,72*	
	(b)	CDCE	-0,62*	-0,69*	-0,24	-0,24	-0,59*	
			Aumento (%)					
			PESN	pH H₂O	Nº de pKas (AH + AF)			
(a)	CDCE	0,93*	0,32	1,00**				
(b)	CDCE	0,81**	0,14	1,00**				

a: Spearman; b: Kendall. * p < 0,05; ** p < 0,01.

Latossolos antes e depois da extração da matéria orgânica humificada solúvel. Pode-se observar que a CDCE correlaciona-se fortemente com as propriedades eletroquímicas do solo e com o teor de C e argila. Graças à sensibilidade da CDCE à variação dos teores de C e à remoção das substâncias húmicas solúveis, esta pode vir a ser usada como uma ferramenta para avaliação das práticas de manejo sobre as propriedades eletroquímicas dos solos.

CONCLUSÕES

1. As substâncias húmicas removidas dos Latossolos com NaOH 0,1 mol L⁻¹ representaram menos de 3 % do C orgânico total.

2. As alterações nas propriedades eletroquímicas com a remoção das substâncias húmicas foram mais intensas nos solos de natureza oxidica (LVj e LVd) que os de natureza caulinitica (LAe e LVAd).

3. Com a retirada de parte da matéria orgânica, houve diminuição da capacidade de troca de cátions, elevação do ponto de efeito salino nulo e da capacidade da dupla camada elétrica e a inversão do potencial elétrico de superfície.

4. A remoção das substâncias húmicas solúveis com elevada densidade de carga reduziu o poder-tampão de cargas do solo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo 4813/2004-9). Ao Técnico Arizoli Antônio Rosa Gobo (UENF, CBB, LCA), pela ajuda na determinação da área superficial.

LITERATURA CITADA

- ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; GOULET, P.J. & GARRIDO, J.T. Characterization of the porous structure of different humic fraction. *Colloids Surf.*, 256:129-135, 2005.
- BARRETO, W.O. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: Capacidade da dupla camada elétrica. Itaguaí, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1986. 294p. (Tese de Doutorado)
- BENITES, V.M. & MENDONÇA, E.S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:215-222, 1998.
- CAMARGO, F.O.; SANTOS, G.A. & GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. Fundamentos da matéria orgânica: Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Gênese, 1999. p.27-39.
- CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A. Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2005. 309p.
- CANELLAS, L.P.; BERNER, P.G.; SILVA, S.G.; SILVA, M.B. & SANTOS, G.A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma topossequência no Estado do Rio de Janeiro. *Pesq. Agropec. Bras.*, 35:133-143, 2000.
- COSCIONE, A.R.; MONIZ, A.C.; PERÉZ, D.V.; FERREIRA, M.M.C. & CAMARGO, O.A. Chemical and electrochemical properties of an Oxisol-Ultisol transition in the State of São Paulo, Brazil. *Geoderma*, 126:375-388, 2005.
- DABIN, B. Les matières organiques dans les sols tropicaux normalement drainés. *Cah. ORSTOM, Ser. Pedol.*, 16:197-215, 1981.
- DE JONGE, H.; DE JONGE, L.W. & MITTELMEIJER-HAZELEGER, M.C. The microporous structure of organic and mineral soil material. *Soil Sci.*, 165:99-108, 2000.
- EMPRESA BRASIELIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p. (Documentos, 1)
- EMPRESA BRASIELIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, Produção de Informação, 1999. 412p.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Sci. Agric.*, 58:627-646, 2001.
- GARCIA-GIL, J.C.; CEPPI, S.B.; VELASCO, M.I.; POLO, A. & SENESI, N. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma*, 121:135-142, 2004.
- GREGG, S.J. & SING, K.S.W. Adsorption surface area and porosity. 2.ed. London, Academic Press, 1982. 303p.
- GU, B.J.; SCHMITT, J.; CHEN, Z.; LIANG, L. & MCCARTHY, J.F. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.*, 28:38-46, 1994.
- HENDERSHOT, W.H. & LAVKULICH, L.M. The use of zero point of charge (ZPC) to assess pedogenic development. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:468-472, 1978.
- JOZEFACIUK, G.; MURANY, A. & ALEKSEEVA, T. Effect of extreme acid and alkali treatment on soil variable charge. *Geoderma*, 109:225-243, 2002.
- KAISER, K. & ZECH, W. Release of natural organic matter sorbed to oxides and subsoil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:1157-1166, 1999.
- KONONOVA, M.M. Matéria orgânica del suelo: Su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona, Oikos-Tou, 1982. 365p.

- LAIRD, D.A.; MARTENS, D.A. & KINGERY, W.L. Nature of clay-humic complexes in an agricultural soil: I. Chemical, biochemical, and spectroscopic analyses. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1413-1418, 2001.
- LEINWEBER, P.; REUTER, G. & BROZIO, K. Cation exchange capacities of organomineral particle-size fractions in soils from long-term experiments. *J. Soil Sci.*, 44:111-119, 1993.
- MENDONÇA, E.S. Oxidação da matéria orgânica e sua relação com diferentes formas de alumínio de Latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:25-30, 1995.
- MENDONÇA, E.S. & ROWELL, D.L. Mineral and organic fractions of two Oxisols and their influence on effective cation-exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:1888-1892, 1996.
- MENDONÇA, E.S.; ROWELL, D.L.; MARTINS, A.G. & SILVA, A.P. Effect of pH on the development of acidic sites in clayey and sandy loam Oxisol from the Cerrado Region, Brazil. *Geoderma*, 132:131-142, 2006.
- MONIZ, A.C. Elementos de pedologia. São Paulo, Polígono, 1972. 459p.
- MORAIS, F.I.; PAGE, A.L. & LUND, L.J. The effect of pH, salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:521-527, 1976.
- NASCIMENTO, R.A.M. Correlação entre o valor k_i e outras variáveis em Latossolos. Itaguaí, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989. 250p. (Tese de Mestrado)
- OADES, J.M.; GILLMAN, G.P.; UEHARA, G.; HUE, N.V.; van NOORDWIJK, M.; ROBERTSON, G.P. & WADA, K. Interactions of soil organic matter and variable-charge clays. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M. & UEHARA, G., eds. *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu, University of Hawaii Press, 1989. p.69-95.
- OORTS, K.; VANLAUWE, B. & MERCKX, R. Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter inputs. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 100:161-171, 2003.
- ORTEGA, F. La matéria orgânica de los suelos tropicales. La Habana, Academia de Ciências de Cuba, 1982. 152p.
- PEIXOTO, R.T.G. Matéria orgânica e a dinâmica das cargas elétricas dos solos: Processos e conseqüências. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. Anais. Rio de Janeiro, SBCS/Embrapa-CNPq, 1997. CD-ROM.
- PÉREZ, D.V.; RAMOS, D.P.; NASCIMENTO, R.A.M. & BARRETO, W.O. Electrochemical properties of some B argillic horizon. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:157-164, 1993.
- RAIJ, B.van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:587-593, 1972.
- RASSINEUX, F.; GRIFFAULT, L.; MEUNIER, A.; BERGER, G.; PETIT, S.; VIEILLARD, P.; ZELLAGUI, R. & MUNOZ, M. Expandability-layer stacking relationship during experimental alteration of a Wyoming bentonite in pH 13.5 solutions at 35 and 60 °C. *Clay Miner.*, 36:197-210, 2001.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B. & CORRÊA, G.F. *Pedologia: Base para a distinção de ambientes*. Viçosa, MG, NEPUT, 1997. 367p.
- SANTOS, G.A.; BRAUN, W.A.G. & VELLOSO, A.C.X. Ponto de carga zero de Latossolos gibbsíticos e Latossolos cauliniticos sob Cerrado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 16., São Luís, 1977. Anais. São Luís, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1977. p.35.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. *Soil organic matter*. Amsterdam, Elsevier, 1978. 319p.
- SIQUEIRA, C. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: Efeitos da matéria orgânica. Itaguaí, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1985. 113p. (Tese de Doutorado)
- 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. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:13-17, 1990.
- SPARKS, D.L. *Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers*. *Geoderma*, 100:303-319, 2001.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1984. 234p.
- STEVENSON, J.F. *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry*. 2.ed. New York, John Wiley, 1981. 529p.
- TESSENS, E. Correlation between various properties and the mineralogical composition of some tropical soils. *Pédologie*, 34:35-42, 1984.
- THOMPSON, M.L.; ZHANG, H.; KAZEMI, M. & SANDOR, J.A. Contribution of organic matter to cation exchange capacity and specific surface area of fractionated soil materials. *Soil Sci.*, 148:250-257, 1989.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G.P. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder, Westview Press, 1981. 170p.
- van DIJK, H. Colloid chemical properties of humic matter. In: McLAREN, A.D. & SKUJINS, J. *Soil biochemistry*. 2.ed. New York, Marcel Dekker, 1971. 16-35.

- VOLKOFF, B.; CERRI, C.C. & MELFI, A.J. Húmus e mineralogia dos horizontes superficiais de três solos de campos de altitude dos Estados de Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. R. Bras. Ci. Solo, 8:277-283, 1984.
- YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 19:1467-1476, 1988.