



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA**

**PONTOS DE CARGA ZERO E COMPORTAMENTO DE
COAGULAÇÃO EM SOLOS OXÍDICOS**

HELEN CRISTINA VIEIRA NEVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

**BRASÍLIA/DF
AGOSTO/2018**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA**

**PONTOS DE CARGA ZERO E COMPORTAMENTO DE
COAGULAÇÃO EM SOLOS OXÍDICOS**

HELEN CRISTINA VIEIRA NEVES

ORIENTADOR: TAIRONE PAIVA LEÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

**BRASÍLIA/DF
AGOSTO/2018**



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA

**PONTOS DE CARGA ZERO E COMPORTAMENTO DE
COAGULAÇÃO EM SOLOS OXÍDICOS**

HELEN CRISTINA VIEIRA NEVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM AGRONOMIA.

APROVADA POR:

TAIRONE PAIVA LEÃO (orientador)

Professor Doutor (FAV – UnB) e-mail: tleao@unb.br

CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO (membro)

Professor Doutor (FAV – UnB) e-mail: cicerocf@unb.br

ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS (membro)

Professor Doutor (Faculdade UnB – Planaltina) e-mail: relex@unb.br

Brasília/DF, agosto de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Neves, Helen Cristina Vieira

Pontos de carga zero e comportamento de coagulação em solos oxídicos / Helen Cristina Vieira Neves. Brasília, 2018.

79 f.; il.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2018.

1. Potencial zeta. 2. Ponto de efeito salino nulo. 3. Coagulação em solos

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NEVES, H. C. V. **Pontos de carga zero e comportamento de coagulação em solos oxídicos**. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2018, 79 p. Dissertação de Mestrado.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Helen Cristina Vieira Neves

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: **Pontos de carga zero e comportamento de coagulação em solos oxídicos**.

GRAU: Mestre

ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado para única e exclusivamente propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva para si os outros direitos autorais, de publicação. Nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor. Citações são estimuladas, desde que citada à fonte.

Nome: Helen Cristina Vieira Neves

E-mail: helen.vneves@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Zambi, ao Oriente Maior e ao povo de Aruanda, por todo apoio, orientação, paciência e amizade que contribuíram de forma imensurável nessa caminhada.

À minha família por compartilhar todos os momentos de alegria e tristeza, e por me apoiar para superar todos os desafios. Aos meus pais, Carlos Neves e Vera Lucia Viera Neves, pelo amor, paciência e auxílio financeiro. A minha irmã, Janaina, e as minhas sobrinhas, Eduarda e Clara, por perturbarem meu juízo e me tirar da zona de conforto, o que estranhamente me manteve com os pés no chão. Agradeço ainda a minha prima Sara Viera por me ajudar com todas as apresentações que precisei fazer durante o mestrado, e as minhas tias, Marlene C. Vieira, Marluvia Vieira, Patrícia M. Araújo, Isabel C. Vieira, Francisca C. Vieira, Zilene C. Vieira, Mirian B. Neves e Vivian Neves, pelo carinho, broncas e por acreditarem no meu potencial.

Aos professores da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (FAV) da UnB, em especial aos doutores, Cícero Célio de Figueiredo, Eiyti Kato, Ernandes Rodrigues de Alencar, Jader Galba Busato, Maria Lucrecia Gerosa Ramos, Michelle Souza Vilela, Sebastião Salgado, Tairone Paiva Leão e Thais Rodrigues Coser, por me acolherem e me ensinarem no real sentido da palavra, pois aprendi mais do que poderia imaginar.

Ao meu orientador Tairone Paiva Leão, por ter me aceitado como aluna, pela enorme paciência em me ensinar e orientar, e pelas boas conversas que contribuíram para a formação de uma nova perspectiva e amadurecimento profissional.

Aos técnicos de laboratório que contribuíram para tonar este trabalho possível, Marcelo Rodrigues do Laboratório de Química do Solo, Alexandre do Laboratório de Física do Solo e Priscila Reis do Laboratório de Matéria Orgânica do Solo (LabMOS), vinculados a Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária; a Rachel Bezerra do Laboratório de Fluidos Complexos (LFC) do Instituto de Física, a Fabiana Narciso do Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA) da Faculdade UnB-Planaltina, e a equipe da Central Analítica do Instituto de Química. Agradeço ainda aos professores responsáveis pelos laboratórios Jader Busato (Lab. Química do Solo), Cícero Célio de Figueiredo (LabMOS) e Alex Fabiano Cortez Campos (LNAA e LFC) por permitirem a realização dos experimentos nos laboratórios que coordenam, e por me ajudarem sempre que precisei.

Aos meus amigos, Barbara Jaci, Camila Matos, Flávio Rios, Ingrid Chagas, Jânio Evangelista, Jéssyca Nascimento, Lorenna Novaes, Luana Alencar, Lucas Pires, Mariana Medeiros, Marília Alves, Mirleidi Oliveira, Natalia Gomes, Nayane Avelar, Paulo Henrique Araújo, Paulo Henrique Vaz, Renata Cardoso, Robson Béca, Sueli Silva, Thais Menezes e Thiago Lara, pelas conversas, apoio, amizade e por acreditarem em minha capacidade, vocês fazem a diferença na minha vida. Em especial agradeço a Daniele Dickel, Emilly Rodrigues e Liana Ribeiro, por me incentivar a seguir com esse sonho, por ouvir minhas reclamações e principalmente pela amizade que me ajudou psicologicamente e espiritualmente, obrigada pelo apoio e força, graças a isso consegui continuar caminhando.

Aos colegas e amigos que fiz no NUPITEC da UnB, Helena Amaral, Luiza Xavier, Danilo Rippel, Fabricia Dias, Larisse Lima, Livia de Araújo, Márcio, Leo e Gil, pelo apoio e incentivo para ingressar no mestrado, pela amizade, carinho, conversas e jogos que proporcionaram momentos únicos. Agradeço aos amigos que fiz no LabMOS, Isis dos Santos, Juliana Sato, Alysson Silva, Bruna Schneider, Thamires Dutra, Letícia Pereira, Stênio Steferson, Sara Rocha, Thais França, Thais Coser, Jhon Chagas, Jóisman Fachini, Larissa Araújo, Eduardo Cavalcante, e Walda Farias, por ajudarem a tornar este trabalho possível, pois graças a amizade, apoio, ajuda braçal e intelectual foi possível concluir essa etapa na minha vida. Sou grata pela amizade de vocês, por sempre tornarem alegre o dia de trabalho, me motivar, incentivar e me ensinar a ser uma pessoa melhor em todos os aspectos da vida. Em especial agradeço ao Alysson Silva, Juliana Sato, Thais Coser, Thamires Dutra, Stênio Steferson, Letícia Pereira, Marília Alves e Nelma Melani, por me ajudarem na reta final deste trabalho, a força e amizade de vocês fez e faz toda a diferença. Vocês foram a luz no meio da escuridão. Agradeço ainda aos amigos do LNAA, Fabiana Narciso e Marcelo, pelo apoio e conversas sobre ciência acompanhadas de um bom café.

À casa Obras Sociais Fraternidade de Maria e ao Mater Amabilis – Abrigo de Sopa, por seu meu ponto de apoio e por despertar o meu melhor como ser humano. Em especial a Sandra Luzia Silva e a Claudia Oliveira por acreditarem que sou capaz de ensinar, e a dona Marizete Lourenço, Juliane Lourenço, Nelma Melani, Gil Oliveira, Francisca Vieira e ao Rodrigo Melani, por me fazer ter paciência, acreditar e persistir nos trabalhos da casa.

Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Cavidade ditrigonal siloxano (Fonte: Adaptado de Essington, 2005). 18
- Figura 2.** Representação da carga superficial distribuída na superfície do mineral (plano-s), entre o solo e a solução do solo (planos de esfera interna e externa, e plano difuso) e a solução do solo de onde os íons e contra íons migram para o plano difuso (com raios iônicos fora de escala). (Fonte: Adaptado de Essington, 2005). 19
- Figura 3.** Evolução dos modelos da dupla camada elétrica, cujo a superfície do colóide é representada por Ψ_s , e a Figura (a) apresenta o modelo de Helmholtz- Perrin, onde a letra H é o plano de Helmholtz, a Figura (b) tem-se a camada difusa de Gouy-Chapman, e a Figura (c) o modelo de Stern, onde a camada de Stern está representado pela seta de cor vermelha e o camada difusa pela seta de coloração azul (Fonte: Adaptado de PILON et al., 2015)..... 28
- Figura 4.** Perfil de estabilidade proposto pela teoria DLVO, onde V é a energia potencial de interação partícula-partícula, d é a distância de separação entre duas partículas coloidais. (Fonte: JUNIOR e VARANDA, 1999)..... 29
- Figura 5.** Comportamento da curva do Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN), cujo valor pode ser considerado quando as três curvas se encontram. 31
- Figura 6.** Migração de íons e contra-íons em direção ao plano de cisalhamento formando o potencial zeta (Fonte: adaptação MALVERN, 2013)..... 32
- Figura 7.** Mapa de localização da Fazenda Água Limpa da UnB. 37
- Figura 8.** Exemplo da titulação do carbono orgânico total, a coloração marrom é característica do indicador antes da amostra ser titulada, adquirindo coloração esverdeada quando o ponto de viragem é alcançado..... 38
- Figura 9.** Amostras de substâncias húmicas para titulação antes da adição do indicador. Na primeira fileira está a fração ácido fúlvico (1F), na segunda ácido húmico (1H) e na terceira a humina (1Hum). As amostras com numeração de 1 a 3 estão com matéria orgânica, e as amostras com numeração de 4 a 6 estão sem matéria orgânica . Após adição do indicador as amostras adquiram coloração esverdeada e no ponto de viragem alaranjada. 39
- Figura 10.** Montagem do experimento do ponto de efeito salino nulo. 40

Figura 11. Ponto de carga zero obtido pelo método de ponto de efeito salino nulo, onde a Figura A mostra o LVd com MO, a Figura B o LVd sem MO, a Figura C o LAw com MO, a Figura D o Law sem MO, a Figura E o GXbd com MO e a Figura F o GXbd sem MO.....	46
Figura 12. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o o Latossolo Vermelho distrófico típico com matéria orgânica.	49
Figura 13. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Latossolo Vermelho distrófico típico sem matéria orgânica.	49
Figura 14. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico com matéria orgânica.	50
Figura 15. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico sem matéria orgânica.	51
Figura 16. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Gleissolo Háplico Tb distrófico típico com matéria orgânica.	51
Figura 17. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Gleissolo Háplico Tb distrófico típico sem matéria orgânica.	52
Figura 18. Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico sem matéria orgânica.	54
Figura 19. Curva condutimétrica do Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico sem matéria orgânica.....	55
Figura 20. Comportamento da carga superficial do LVd com MO.	55
Figura 21. Comportamento da carga superficial do LVd sem MO.	56
Figura 22. Comportamento da carga superficial do LAw com MO.	57
Figura 23. Comportamento da carga a superficial do LAw sem MO.	57
Figura 24. Comportamento da carga superficial do Gleissolo Háplico Tb distrófico típico com matéria orgânica.	58
Figura 25. Comportamento da carga superficial do Gleissolo Háplico Tb distrófico típico sem matéria orgânica.	59
Anexo A. Figuras das repetições do PESN para todos os solos.....	71
Anexo B. Figuras dos pK obtidos por meio da condutividade	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fórmula química dos óxidos-hidróxidos metálicos minerais do solo (adaptada de Essington, 2005)..	23
Tabela 2. Propriedades físicas e químicas.	43
Tabela 3. Cargas variáveis e permanentes, matéria orgânica e substâncias húmicas.	44
Tabela 4. Composição mineralógica dos solos.	45
Tabela 5. Valores médios e desvio padrão associado para o PESN.	47
Tabela 6. Valores médios e desvio padrão associado para o PESN.	53
Tabela 7. Ponto de efeito salino nulo, ponto de carga zero e ponto isoelétrico.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α -Fe₂O₃ = Hematita

α -FeO-OH = Goethita

ϵ_0 = Permissividade do Vácuo

ϵ_r = Permissividade Relativa

γ -Al(OH)₃ = Gibbsita

γ -AlOOH = Boehmita

γ -Fe₂O₃ = Maghemita

η = Viscosidade do Meio

κ_a = Espessura da Dupla Camada elétrica

μ = Eletromobilidade

σ_0 = Plano de Densidade Total de Cargas Estruturais

σ_d = Plano Difuso

σ_{is} = Plano de Densidade de Carga Complexa de Esfera Interna

σ_{os} = Plano de Complexo da Esfera Externa

σ_p = Carga Líquida Resultante

σ_H = Plano de Densidade de Carga do Próton

ζ = Potencial Zeta

$\equiv S-O$ = Metal Ligado a Estrutura Cristalina Coordenado ao Oxigênio

A = Absorbância

a = Absortividade

AF = Ácido Fúlvico

AH = ácido Húmico

Al = Alumínio

Al(OH)₃ = Hidróxido de Alumínio

Al₂O₃ = Óxido de Alumínio

AlOOH = Óxido-Hidróxido de Alumínio

b = Caminho Óptico

c = Concentração da Espécie Química Absorvente

Ca = Cálcio

-CO = Carbonila

COOH = Ácido Carboxílico

COT = Carbono Orgânico Total
CP = Cargas Permanentes
CTA = Capacidade de Troca de Ânions
CTC = Capacidade de Troca Catiônica
CV = Cargas Variáveis
d = Distância
DLVO = Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
DP = Desvio Padrão
DRX = Difração de raios X
Fe = Ferro
 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = sulfato Ferroso Amoniacal
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ = Hidróxido de Ferro
 Fe_3O_4 = Magnetita
FRX = Fluorescência de Raios X
GXbd = Gleissolo Háplico Tb distrófico típico
 H_2SO_4 = Ácido Sulfúrico
HCl = Ácido Clorídrico
Hum = Humina
I = Intensidade da Luz Transmitida
 I_0 = Intensidade da Luz Incidente
K = Potássio
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = Dicromato de Potássio
 K_a = Constante de Ionização do Ácido
 $K_{s,H}$ = Constante de Dissociação Ácida
LAW = Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico
LVd = Latossolo Vermelho distrófico típico
m = Saturação por Alumínio
Mg = Magnésio
mmol H^+ = Concentração de H^+ Titulado
Mn = Manganês
MO = Matéria Orgânica
Na = Sódio
NaCl = Cloreto de Sódio

NaOH = Hidróxido de Sódio
NC = Número de Coordenação do Complexo
NO₂⁻ = Nitrito
NO₃⁻ = Nitrato
-OH = Hidroxila
P = Fósforo
P.A. = Para Análise
PCZ = Ponto de Carga Zero
PCZ_{pl} = Ponto de Carga Zero Protônica Líquida
PE = Ponto de Equivalência
PESN = Ponto de Efeito Salino Nulo
pH = Potencial Hidrogeniônico
PIE = Potencial Isoelétrico
pK = - log Ka
qH⁺ = Número de Grupos H⁺ na Superfície do Coloide
R-NH₂ = Amina
rpm = Rotações por minuto
s = Força Total das Ligações
SH = Substâncias Húmicas
Si = Silício
SO₄²⁻ = Sulfato
T = Transmitância
TFSA = Terra Fina Seca ao Ar
UV-Vis = Espectroscopia de Ultravioleta-Visível
V = Saturação por Bases
V_a = Força Atrativa de van der Waals
V_R = Força de Repulsão da Dupla Camada Elétrica
V_T = Energia Potencial Total
Z = Valência do Cátion

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. Hipótese.....	17
4. CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA	18
4.1 Formação de cargas superficiais no solo.....	18
4.1.1 Mecanismos de formação de cargas	18
4.1.2 Formação de óxidos-hidróxidos de Fe e Al	21
4.1.3 Efeito da matéria orgânica	24
4.2 Sistemas coloidais	26
4.3 Pontos de carga zero	29
4.3.1 Ponto de carga zero e ponto de efeito salino nulo	29
4.3.2 Potencial zeta e potencial isoelétrico	31
4.4 Métodos Analíticos.....	34
4.4.1 Método Potenciométrico Condutimétrico	34
4.4.2 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível	35
4.4.3 Fluorescência de Raios X	36
5. CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1 Preparo geral das amostras.....	36
5.2 Carbono Orgânico Total.....	38
5.3 Substâncias Húmicas.....	38
5.4 Ponto de Efeito Salino Nulo	40
5.5 Potencial Zeta	41
5.6 Espectroscopia de UV-Vis	41
5.7 Método Potenciométrico Condutimétrico	41

5.8 Fluorescência de Raios Xb	42
6. CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1 Caracterização do solo	43
6.2 Ponto de Efeito Salino Nulo	45
6.3 Potencial Zeta (ζ) e UV-Vis.....	48
6.4 Método Potenciométrico Condutimétrico	54
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
9. Anexos	71
9.1 Anexo A – Figuras das repetições do PESN para todos os solos.....	71
9.2 Anexo B – Figuras dos pK obtidos por meio da condutividade	77

Resumo

As cargas superficiais dos coloides de solos com elevado teor de óxidos de ferro e alumínio são dependentes do valor de pH do meio, possibilitando mecanismos de interação diferenciados com moléculas carregadas e íons dependendo da condição química do meio. O comportamento de coloides naturais no ambiente é também dependente do comportamento de dispersão, floculação e coagulação do sistema coloidal em resposta à variação das condições químicas deste meio. Entretanto, determinar as condições físicas e químicas que afetam as propriedades eletroquímicas da superfície dos coloides do solo é uma tarefa complexa, devido a diversidade de minerais e elementos químicos que compõe o solo. Partindo dessa premissa, este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades eletroquímicas de superfície dos coloides do solo: potencial zeta, ponto de efeito salino nulo, ponto de carga zero e ponto isoelétrico, em diferentes valores de pH e na presença e ausência da matéria orgânica natural em Latossolo Vermelho distrófico típico, Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico e Gleissolo Háplico Tb distrófico típico. Para isso foram utilizados a espectroscopia de ultravioleta, Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, zetametria e o método potenciométrico condutimétrico. Os resultados indicaram que a matéria orgânica contribui para a estabilidade do coloide em pH próximo de 12, e que possui efeito indireto na formação de cargas, pois a mineralogia do solo é a principal responsável pelas cargas superficiais dos coloides nos horizontes subsuperficiais avaliados. Foi observado ainda, maior dispersão coloidal em pH próximo de 5 e 12, estando os coloides coagulados em pH 2 a 4,5 e 5,2 a 11. Os resultados deste estudo podem contribuir para o entendimento dos fenômenos de interação das superfícies dos coloides naturais com contaminantes, fertilizantes e outros materiais, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

Palavras-chave: ponto isoelétrico, potencial zeta, ponto de efeito salino nulo, óxido-hidróxido de ferro e alumínio.

ABSTRACT

Surface charges of soils with high content of iron and aluminum oxides are pH dependent, creating different interaction mechanisms with charged molecules and ions in response to environmental chemical conditions. The behavior of natural colloids is also dependent on the dispersion, flocculation and coagulation behavior of the colloidal system in response to variations in environmental chemistry. The determination of physicochemical conditions that affect the electrochemical properties of colloidal surfaces is a complex task, due to the large variability of chemical compounds and minerals that constitute the soil. The objective of this research was to evaluate the surface electrochemical properties of soils: zeta potential, point of zero net salt effect, point of zero charge, and isoelectric point at different pH values and with or without treatment for organic matter removal in two Oxisols and a gleyic Entisol. To achieve this objective UV spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, zetametry and potentiometric titration were employed. The results showed that organic matter contributed to colloidal stability at pH values close to 12 and that it has a secondary contribution to charge formation since the mineral phase is mainly responsible to charge formation in the subsurface horizons evaluated. The colloidal dispersion was larger at pH values close to 5.0 and 12.0, with coagulation predominating at pHs 2.0 to 4.5 and 5.2 to 11.0. The results from this study can contribute for the understanding of the interaction of natural colloid surfaces with contaminants, fertilizers and other materials, contributing to environmental protection.

Keywords: isoelectric point, zeta potential, saline point, zero charge point, iron and aluminum oxide-hydroxide.

1.INTRODUÇÃO

Desde meados do século XIX os cientistas buscam entender o comportamento coloidal da matéria, que deixou de ser essencialmente descritivo e passou a ser consolidado como ciência com o avanço na tecnologia, principalmente com o desenvolvimento de análises instrumentais, como espectroscopias de ultravioleta e infravermelho, cristalografia de Raios X, microscopia eletrônica de alta resolução e analisador de potencial zeta, permitindo conhecer a composição, configuração e o comportamento dos coloides (LYKLEMA, 2015; SHAW, 1992).

Atualmente o emprego de materiais com comportamento coloidal pode ser facilmente encontrado na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica, agrícola e tecnológica, como na criação de transistores impressos com tinta de nanocristais, aplicação no tratamento de águas residuais e dispersões mais eficientes de pesticidas (CHOI et al., 2016; LYKLEMA, 2015; O'CARROLL et al., 2013).

Uma das aplicações da ciência coloidal ou da ciência de nanopartículas é a possibilidade de tratamento dos resíduos gerados com o desenvolvimento tecnológico, em especial os resíduos industriais, cujo descarte nem sempre é realizado em locais com capacidade de tratamento ou armazenamento que preserve o meio ambiente.

No solo, especialmente os altamente intemperizados e com elevado conteúdo de óxi-hidróxidos de ferro e alumínio, a preocupação está na contaminação causada por resíduos industriais e defensivos agrícolas. A presença dos óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio deixa a carga da superfície dos coloides do solo dependente do valor de pH, afetando os fenômenos de dispersão, floculação e coagulação destes.

A partir da compreensão do comportamento coloidal do solo, torna-se possível a adoção de práticas agrícolas de maior precisão, minimizando os impactos ambientais gerados pelo uso de fertilizantes e defensivos agrícolas, a criação de novas metodologias para o tratamento de água e determinação da carga de superfície do solo, bem como o desenvolvimento de nanotecnologias capazes de isolar poluentes industriais no solo e na água, adaptáveis as características químicas, físicas e biológicas de cada ambiente, ampliando o uso da ciência coloidal na indústria agrícola.

Partindo desta premissa, este trabalho propõe um estudo sobre a estabilidade coloidal do solo em diferentes pHs, na presença e ausência de matéria orgânica em

Latossolo Vermelho distrófico típico, Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico e Gleissolo Háptico Tb distrófico típico, por serem solos com elevado teor de óxido-hidróxido de ferro e alumínio, implicando em variação de cargas superficiais nos coloides. Para tal fim, esta dissertação está organizada em quatro sessões principais como:

Capítulo 1, que contém um resumo dos conceitos de formação de cargas no solo, propriedades dos óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio, importância da matéria orgânica para a estabilidade coloidal, distribuição de cargas na superfície dos coloides, ponto de carga zero e potencial zeta.

Capítulo 2, com descrição dos métodos utilizados para este estudo, preparo das amostras de solo com tratamentos físicos e químicos empregados para execução dos experimentos de titulação condutimétrica e potenciométrica, ponto de carga zero, potencial zeta, carbono orgânico total e substâncias húmicas, e o uso de técnicas instrumentais como o UV-Vis para verificar a estabilidade dos coloides por transmitância, e a fluorescência de Raios X para representação elementar dos solos.

Capítulo 3, no qual são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos.

E por fim as considerações finais deste estudo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades eletroquímicas de superfície dos coloides do solo, como potencial zeta, ponto de carga zero e ponto isoelétrico, em diferentes valores de pH e na presença e ausência da matéria orgânica natural do Latossolo Vermelho distrófico típico, Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico e Gleissolo Háplico Tb distrófico típico, de forma a entender as condições de estabilidade desses coloides.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar em que condições de pH há maior estabilidade dos coloides;
- Analisar e relacionar a mineralogia dos solos com a formação de cargas na superfície;
- Estabelecer a relação entre matéria orgânica e as cargas da superfície;
- Avaliar a geração de cargas nos coloides com óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio.

3. Hipótese

É possível relacionar o comportamento de coagulação e dispersão de solos ricos em óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio aos pontos de carga zero destes solos.

4. CAPITULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Formação de cargas superficiais no solo

4.1.1 Mecanismos de formação de cargas

As cargas superficiais no solo podem ser formadas por substituição isomórfica, mecanismos de protonação e deprotonação de grupos hidroxila em coloides minerais, dissolução dos íons na superfície coloidal, e por ionização ou dissociação de grupos funcionais orgânicos (ESSINGTON, 2005).

A substituição isomórfica é a troca de metais no interior da grade cristalina que ocorre na superfície intersticial do siloxano ditrigonal (Figura 1), localizado entre as camadas do mineral, onde a cavidade hexagonal distorcida é formada pelo compartilhamento de seis tetraedros de silício (Si) de borda, em camadas de silicatos do tipo 2:1 (duas folhas de tetraedros de Si separados por uma folha de octaédrico de Al), o que gera uma distorção natural da cavidade ditrigonal ocasionando a coordenação de três átomos de oxigênio no interior da cavidade do complexo (SPOSITO, 2008).

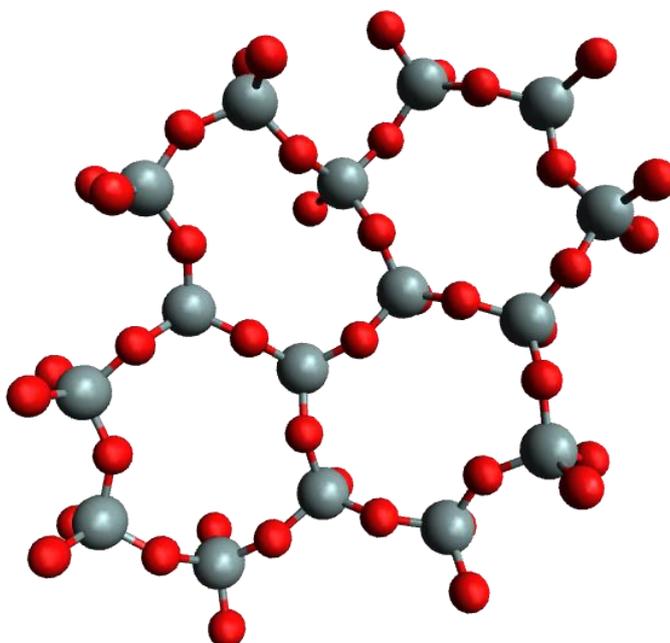


Figura 1. Cavidade ditrigonal siloxano (Fonte: Adaptado de Essington, 2005).

A reatividade da cavidade do siloxano irá depender da distribuição de cargas eletrônicas na superfície dos silicatos, portanto, quando a substituição isomórfica não

for próxima da cavidade do siloxano a carga parcial negativa dos oxigênios irá predominar na superfície, formando um sítio funcional pouco reativo que passará a atuar como uma base fraca de Lewis, impossibilitando a complexação de prótons e favorecendo a atração de moléculas polares com carga neutra, como a água (ESSINGTON, 2005).

As cargas superficiais dos coloides podem ser distribuídas em diferentes planos entre a superfície do mineral, a dupla camada elétrica e a solução do solo (Figura 2).

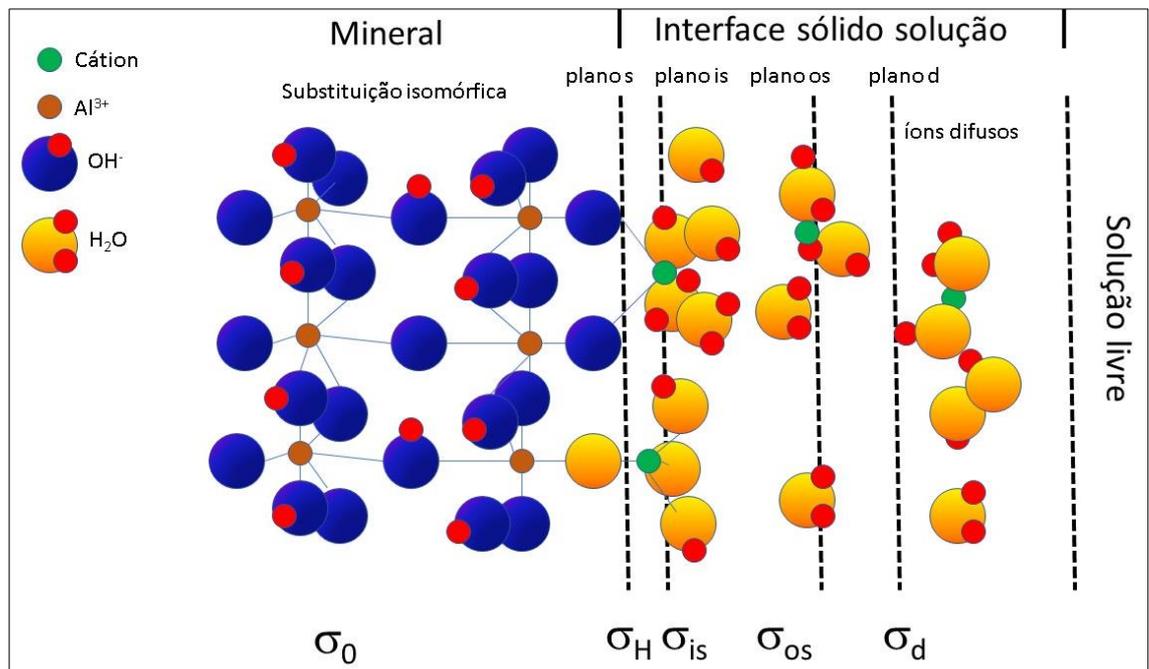


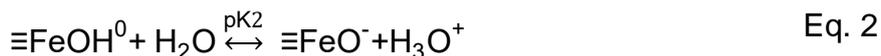
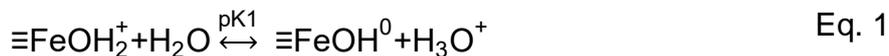
Figura 2. Representação da carga superficial distribuída na superfície do mineral (plano-s), entre o solo e a solução do solo (planos de esfera interna e externa, e plano difuso) e a solução do solo de onde os íons e contra íons migram para o plano difuso (com raios iônicos fora de escala) (Adaptado de Essington, 2005).

As cargas geradas pela substituição isomórfica formam o plano de densidade total de cargas estruturais (σ_0); a adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-), cuja a carga formada depende do pH da solução do solo e das propriedades do mineral, formam o plano de densidade de carga do próton (σ_H); os íons ou moléculas, diferentes dos íons determinantes de potencial adsorvidos a superfície, que formarão complexos de esfera interna com carga positiva, negativa ou neutra, compõe o plano de densidade de carga complexa de esfera interna (σ_{is}); e os contra-íons, íons ou

moléculas de cargas opostas ao plano σ_{is} que contém carga positiva por meio de adsorção não específica de cátions ou carga negativa pela adsorção não específica de ânions, formam o plano de complexo da esfera externa (σ_{os}) (ESSINGTON, 2005). Por fim, no plano difuso (σ_d) estão aglomerados os íons difusos que não formam complexos de esfera externa, mas que se associam a superfície, possuindo mobilidade moderada e contrabalanceando a carga líquida resultante (σ_p) dos planos anteriores ($\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$), neutralizando a carga da partícula pelo somatório de $\sigma_p + \sigma_d$ (SPOSITO, 2008).

A densidade de cargas superficiais é intrínseca às características químicas da solução do solo, podendo ser avaliada por meio de medições do ponto de carga zero, potencial zeta e no deslocamento resultante do ponto isoelétrico (HIEMSTRA e RIEMSDIJK, 1996), encontrado quando o σ_p for zero a um determinado valor de pH (UEHARA e GILLMAN, 1980).

Os mecanismos de protonação e deprotonação podem ser descritos por dois modelos, o 2-pK e o 1-pK. O modelo 2-pK se baseia na formação das cargas superficiais a partir do equilíbrio termodinâmico ácido-base de Brönsted-Lowry, resultando na transição dos prótons entre os grupos superficiais e o meio de dispersão dos coloides (SCHREIER, 2010), ou seja, considera-se que cada grupo tem um estado fundamental não carregado e pode ser capaz de realizar processos de desorção e adsorção de prótons em duas etapas consecutivas, e que cada próton tem sua própria constante de afinidade discreta (ROSENQVIST, 2002; HIEMSTRA, 1989), o que possibilita ser atribuído à força de ligação o valor de +1, obtida a partir do princípio da eletronegatividade de Pauling, na ligação do $\equiv S-O$, independentemente da estrutura do cátion e da distribuição da carga real (ESSINGTON, 2005), como por exemplo na goethita (equações 1 e 2).



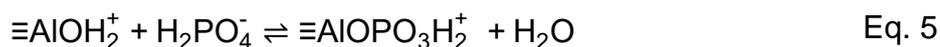
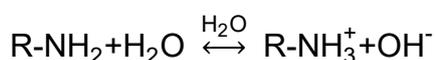
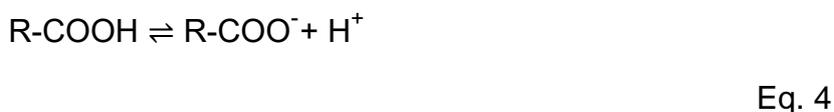
A superfície da goethita assume um comportamento de um ácido fraco diprótico de Brönsted-Lowry, para qual as constantes de dissociação pK1 e pK2 ($pK = -\log K_a$) dependem da característica da superfície da goethita. Neste modelo, as partículas apresentam três conformações, $\equiv FeOH_2^+$ para meio altamente ácido, $\equiv FeOH^0$ o tornando anfótero, e $\equiv FeO^-$ em meio básico (BENEDITO, 2010).

O método 1-pK descreve a acidez superficial como a força total das ligações (s) igual a valência do cátion (Z) dividida pelo número de coordenação do complexo (NC), ou seja, há apenas dois estados possíveis de formação de carga, $\text{AlOH}^{-0,5}$ ou $\text{AlOH}_2^{+0,5}$, sendo necessário um único valor de pK para descrever a protonação e deprotonação (HIEMSTRA, 1989). Ao aplicar este método para a goethita (equação 3), temos o Fe com oxidação +3 e número de coordenação 6, então a força total entre a ligação Fe-O é de $+3/6 = +0,5$, o que resulta na neutralidade parcial do OH^- (ESSINGTON, 2005).



Onde o valor de $K_{s, H}$ para a deprotonação é de $10^{-8,5}$ ou $\text{p}K_s$ de 8,5.

A ionização (dissociação de grupos superficiais), é comum em sistemas constituídos por ácidos carboxílicos, amins e partículas de óxidos e de sílica, onde ocorre a protonação ou deprotonação destes grupos orgânicos em meio aquoso (equação 4) (CAMPOS, 2017; CAMPOS, 2001; SINGH e UEHARA, 1998). A adsorção de íons em dispersão à superfície (equação 5), possuem relação direta com a diferença de afinidade entre as fases sólida e líquida. Essa afinidade é dependente da distribuição de íons entre a superfície coloidal e a solução do solo, o que resulta na formação de cargas, que por sua vez são balanceadas por contra-íons, formando então a dupla camada elétrica (CAMPOS et al., 2001; CAMPOS et al., 2009; CAMPOS et al., 2017).



4.1.2 Formação de óxidos-hidróxidos de Fe e Al

Em ambiente de intensa intemperização os ácidos orgânicos são rapidamente decompostos, o que resulta na predominância do ácido carbônico deixando o pH do

solo maior que 5, o que conseqüentemente gera a solubilização do Si, a lixiviação de cátions de cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na). Com a remoção do Si, os aluminossilicatos e os argilominerais 2:1 são transformados em argilominerais 1:1 (FONTES et al., 2001) (uma folha de tetraedros de Si sobre uma folha de octaedros de Al), e o Fe e Al liberados no decorrer do processo são precipitados como óxidos de Fe (como a hematita) e de Al (como a gibbsita) (KÄMPF e CURI, 2012; ESSINGTON, 2005; HSU, 1989; SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989), que por possuírem caráter anfótero tornam a carga da superfície dependente do pH do meio (COSTA e BIGHAM, 2009).

As cargas superficiais destes solos são geradas pela caulinita e pela elevada concentração de óxidos de Fe e de Al (ALLEONI et al., 2009). Estes processos são característicos dos Latossolos, que são solos com baixa capacidade de troca catiônica (CTC), fortemente ácidos e com baixa saturação de bases (EMBRAPA, 2013).

Já em ambientes com fluxo de água saturado ou permanente inundação ocorre a baixa disponibilidade de oxigênio no solo, favorecendo o desenvolvimento de microrganismo anaeróbicos que utilizam metais como receptores de elétrons, sendo estes então reduzidos, principalmente Fe^{3+} a Fe^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} a Mn^{2+} , e oxidados quando há o aumento da disponibilidade de oxigênio devido a drenagem ou rebaixamento do lençol freático, resultando na precipitação destes metais como óxidos de Fe e Mn, como a ferridrita, goethita e hematita por exemplo (KÄMPF e CURI, 2012). Este processo é característico dos Gleissolos, que são solos com textura arenosa, argilo-arenosa e argilosa, de coloração acinzentada, cinzenta, com mosqueados amarelados ou avermelhados pela presença do Fe, com características físicas, químicas e morfológicas diversas devido ao seu processo de formação, podendo ainda ser eutróficos ou distróficos, com argilas de atividade alta ou baixa, e acidez entre moderada a forte (EMBRAPA, 2013).

Então, solos com predominância de óxidos de Fe e Al possuem cargas variáveis em relação ao pH e a força iônica do meio, variando ainda a carga e o potencial da superfície conforme a concentração de H^+ e OH^- , devido ao caráter anfótero desses óxidos (ALLEONI et al., 2009).

O Al^{3+} é mais abundante na forma de gibbsita ($\gamma-Al(OH)_3$), comum em solos tropicais e de boehmita ($\gamma-AlOOH$), encontrada em depósitos de bauxita. A carga gerada pelo Al^{3+} é distribuída entre os oxigênios coordenados na estrutura octaédrica,

que por sua vez neutralizam metade da carga do complexo, deixando a superfície carregada negativamente em determinadas condições de pH (HIEMSTRA, 2010).

A gibbsita é comumente encontrada em Latossolos, Argissolos, Neossolos e *Andosols*¹, e a substituição isomórfica aparentemente não ocorre para este mineral, podendo ainda ter sua formação interrompida pela complexação do Al³⁺ com ânions inorgânicos como carbonato e silicato, ligantes orgânicos e substâncias húmicas (SPOSITO, 2008; HUANG et al., 2002). Em pH maior que 9 a superfície da gibbsita adquire carga negativa pela maior concentração do $\equiv\text{AlOH}^-$, e a protonação dos hidróxidos aumenta conforme o pH diminui, ocasionando na conformação $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (ESSINGTON, 2005) que atribui carga positiva a superfície do coloide. As fórmulas químicas dos principais óxidos metálicos encontrados no solo estão organizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Fórmula química dos óxidos-hidróxidos metálicos minerais do solo (adaptada de Essington, 2005).

Nome do mineral	Fórmula química
Gibbsita	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$
Boehmita	$\gamma\text{-AlOOH}$
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Ferridrita	$\sim\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Birnessita	$(\text{Na, Ca, Mn}^{\text{II}})(\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{IV}})_7\text{O}_{14}\cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$
Litioforita	$(\text{Al}_2\text{Li})(\text{OH})_6(\text{Mn}_2^{\text{IV}})\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6$
Todorokita	$(\text{Mg}_{0,77}\text{Na}_{0,003})(\text{Mg}_{0,18}\text{Mn}^{\text{II}}_{0,60}\text{Mn}^{\text{IV}}_{5,2})\text{O}_{12}\cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$
Vernadita	$\delta\text{-MnO}_2$
Alofana	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SiO}_2)_{1-2}\cdot 2,5-3\text{H}_2\text{O}$
Imogolita	$\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$

Os óxi-hidróxidos de Fe são formados pela ligação do Fe com íons volumosos como o oxigênio e OH⁻, gerando estruturas do tipo hexagonal de corpo fechado, como a goethita e hematita, ou cúbica de corpo centrado, como a lepidocrocita e maghemita.

¹ Classe do sistema FAO-WRB não contemplada no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. *Andisols* no sistema *Soil Taxonomy*.

Os cátions de Fe^{3+} podem se coordenar com seis átomos de O^{2-} formando $\equiv\text{FeO}_6$ ou ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como a hematita, ou coordenados com três átomos de O^{2-} e três OH^- , formando $\equiv\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ ou $\alpha\text{-FeO-OH}$ como na goethita (SCHWERTMANN, 2008).

A goethita é formada pela oxidação lenta do Fe^{2+} , podendo ser originada de íons ou de minerais como a pirita e a siderita, ou como alternativa a ferridrita. Entretanto, quando o processo de formação da goethita advém da ferridrita ocorre competição com a formação de hematita, uma vez que a ferridrita é o material de origem da hematita (SPOSITO, 2008). Neste caso, fatores ambientais como temperatura, concentração de água, pH e teor de Al, determinam a preferência de formação entre goethita e hematita (SCHWERTMANN, 2008).

A hematita é gerada em pedoclimas quentes e secos, pois é formada a partir da desidratação da solução de ferridrita. Outro fator está na ausência de matéria orgânica, que por ser rapidamente mineralizada não forma complexos com o Fe (SCHWERTMANN, 2008). Sua estrutura consiste de uma matriz compacta de átomos de oxigênio empilhados junto com íons Fe^{3+} ocupando dois de cada três sítios octaédricos (BIGHAM et al., 2002)

Há ainda a possibilidade de formação de magnetita (Fe_3O_4), e de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), logo o número de coordenação do Fe varia entre 4 e 6 (SCHWERTMANN, 2008), e seu estado de oxidação proporciona a estabilidade da estrutura quando houver presença de cargas, não dependendo do valor de pH para manter a estabilidade (ESSINGTON, 2005).

As cargas superficiais dos óxidos de Fe variam com o pH, o que conseqüentemente afeta a agregação do solo (BIGHAM et al., 2002). Nos hidróxidos de Al quando há baixo teor de matéria orgânica e ausência de oxiânions, a superfície adquire carga positiva, devido ao elevado valor do ponto de carga zero (HUANG et al., 2002). Então, a carga da superfície de ambos os óxidos é afetada pela concentração de H^+ e OH^- disponibilizada pelos grupos orgânicos advindos da matéria orgânica.

4.1.3 Efeito da matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) no solo aumenta a quantidade de sítios passíveis de protonar e deprotonar, contribuindo para a formação de cargas na superfície coloidal, que por sua vez afeta o comportamento eletroquímico do solo, como o ponto de carga

zero, potencial zeta e ponto isoelétrico, conforme o conteúdo de MO (CANELLAS et al., 2008). Essa contribuição ocorre devido o processo de mineralização da MO. A mineralização da MO acontece em duas etapas, a primeira denominada de mineralização rápida, é responsável pela transformação de 70 a 80% da MO em moléculas simples como CO₂ e H₂O, deixando no solo frações mínimas de compostos fenólicos solúveis e parcialmente lignificados. A segunda etapa ocorre com a MO que não foi mineralizada, adquirindo estabilidade por processos bio-físico-químicos que formam as substâncias húmicas (SH), que são divididas em ácido fúlvico, ácido húmico e huminas (GUERRA et al., 2008).

As SH são constituídas de grupos funcionais ligados a anéis aromáticos, cujos principais grupos funcionais polares são -COOH, -OH, -CO e -NH₂. As porções hidrofóbicas, como as cadeias longas de alquila advinda de ácidos graxos, proporcionam um carácter anfifílico às substâncias húmicas (TOMBÁ CZ et al., 2000), que por sua vez, contribuem para a estabilização das interações superficiais entre íons ou moléculas, por meio dos fenômenos de repulsão existentes na superfície do coloide (GHOSH, 2008).

A presença de SH altera as cargas superficiais dos coloides, resultando na adsorção de ânions à superfície, o que gera valores de ponto de efeito salino nulo mais baixos para o solo, gerando cargas negativas em baixos valores de pH nos Latossolos, e sua ausência pode diminuir a CTC, aumentar o ponto defeito salino nulo e inverter o potencial elétrico da superfície coloidal, podendo reduzir o efeito tampão gerado pelas cargas do solo (DOBBSS et al., 2008; RAMOS e MCBRIDE, 1996).

A estabilidade eletroquímica do solo gerada pela MO é promovida pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura, devido as reações de complexação com a superfície dos minerais formando organominerais (MIELNICZUK, 2008; FONTES et al., 2001). Estes alteram as cargas superficiais influenciando os fenômenos de agregação e desagregação favorecidos pela baixa ou alta força iônica (GHOSH, 2008), pelo tamanho de poros, capacidade de troca de ânions (CTA), CTC, e pela fertilidade do solo (SCHULTEN e LEINWEBER, 1999; COLEMAN et al., 1989).

A carga gerada na superfície adsorvida com MO irá variar conforme o valor de pH quando houver coordenação com grupos -OH⁻, uma vez que as cargas reais ou parciais presentes nestes compostos podem funcionar como ácido fraco de Brönsted-Lowry, resultando na formação de cargas positivas ou negativas quando o valor de

pH não estiver no potencial de dissociação mínimo do sólido (SPOSITO, 2008). A presença dos grupos OH⁻ nos óxidos de alumínio hidratado torna a superfície anfótera, ocorrendo reações com H⁺ ou OH⁻, originados pela dissociação de ácidos ou bases, formando cargas positivas (Al-OH₂⁺) ou negativas (Al-O⁻) dependendo do pH.

Os grupos funcionais totalmente ionizados estão associados ao elevado valor de pH e baixa força iônica, de forma que a repulsão entre as cargas presentes nas estruturas orgânicas acarrete na expansão do composto. Já a dissociação de grupos ácidos em meio aquoso leva à formação espontânea da dupla camada elétrica influenciando a conformação e agregação de macro-íons húmicos individuais (TOMBÁ CZ et al., 2000), e a mobilidade dos íons entre a camada difusa e a camada de Stern é influenciada pela constante de estabilidade dos complexos orgânicos formados e pela interação destes com a superfície coloidal (FRANCHINI, 1999).

Quando não há íons adsorvidos à superfície a estabilidade de dispersão da goethita se dá pelas forças de repulsão eletrostáticas, que são reduzidas por uma força iônica alta, favorecendo a floculação, ou seja, conforme as concentrações de compostos orgânicos solúveis aumentam, a adsorção aniônica reduz a carga superficial positiva, ocorrendo a floculação. A elevada concentração de compostos orgânicos solúveis formam cargas negativas na superfície, resultando na dispersão dos coloides (RAMOS e MCBRIDE, 1996).

4.2 Sistemas coloidais

O termo sistema coloidal ou coloide é empregado para definir um estado de subdivisão, onde as moléculas ou partículas polimoleculares estão dispersas em um meio e possuem em ao menos uma direção, um diâmetro entre 1 nm e 1 μm aproximadamente (PAC, 1972).

Os coloides são estabilizados de duas formas, por impedimento estérico, devido ao acréscimo de surfactantes que revestem a superfície coloidal impossibilitando a formação de agregados, e pela repulsão eletrostática gerada pela adição de solvente polar, formando na superfície dos coloides cargas elétricas dependentes do valor de pH do meio (GERAIS et al., 2018). Com base no comportamento coloidal do solo, este trabalho irá considerar apenas os fenômenos que ocorrem nos coloides com cargas elétricas.

Estes coloides são classificadas como dispersões coloidais, soluções de substâncias macromoleculares e coloides de associação, sendo sua estabilidade regida pela força gravitacional, viscosidade e energia cinética. A estabilidade dos coloides varia conforme a geometria, o raio das partículas, a força iônica, o pH, a temperatura e o número de moléculas, pois estes fatores afetam a dupla camada elétrica responsável pela estabilidade do sistema (KARAMAN, 2004).

Os coloides do solo podem ser separados por meio de tratamentos físico-químicos, nesta condição fazem parte das soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares, e a dispersão é nomeada sol, devido a fase dispersa ser sólida e o meio de dispersão ser líquido, ocorrendo entre as fases os fenômenos de adsorção e a formação da dupla camada elétrica, que são responsáveis pelas propriedades físico-químicas do sistema coloidal (SHAW, 1992).

A formação da dupla camada elétrica foi inicialmente proposta por Helmholtz-Perrin, cujo modelo descrevia o contrabalanceio das cargas da superfície coloidal como a presença de contra-íons solvatados fixos em um plano paralelo a poucos angstroms da superfície, nomeado de plano de Helmholtz. Entretanto, este modelo foi julgado como obsoleto por não considerar as flutuações térmicas, pois tendem a romper o plano de Helmholtz, dispersando os contra-íons e formando uma região difusa de cargas (CAMPOS et al., 2001; CAMPOS et al., 2009; CAMPOS et al., 2017). Partindo deste fenômeno, Gouy e Chapman, de forma independente, elaboraram um modelo onde os íons são distribuídos conforme o potencial elétrico da superfície, onde a carga na superfície das partículas é distribuída uniformemente, e os íons na solução são distribuídos de forma desigual com cargas pontuais, gerando uma camada difusa (SPOSITO, 2008).

Posteriormente Stern propôs uma divisão na região próxima à superfície do coloide, composta por uma camada de íons adsorvidos na superfície que geram uma dupla camada compacta (nomeada como camada de Stern) e a camada difusa de Gouy-Chapman. A teoria de Stern ainda considerou que as cargas da superfície e da solução do solo estão balanceadas, uma vez que as cargas são distribuídas por uma distância (δ) entre a camada de Stern e a camada difusa de Gouy-Chapman em relação a superfície dos coloides (SINGH & UEHARA, 1998). Sendo assim, a dupla camada elétrica é formada a partir das interações dos íons com as cargas superficiais das partículas (Figura 3), gerando duas regiões, a primeira camada de íons retidos

fortemente a superfície dos coloides, com mobilidade limitada, e a segunda camada formada pela atmosfera de íons móveis de carga oposta à da camada imóvel (ATKINS e DE PAULA, 2012).

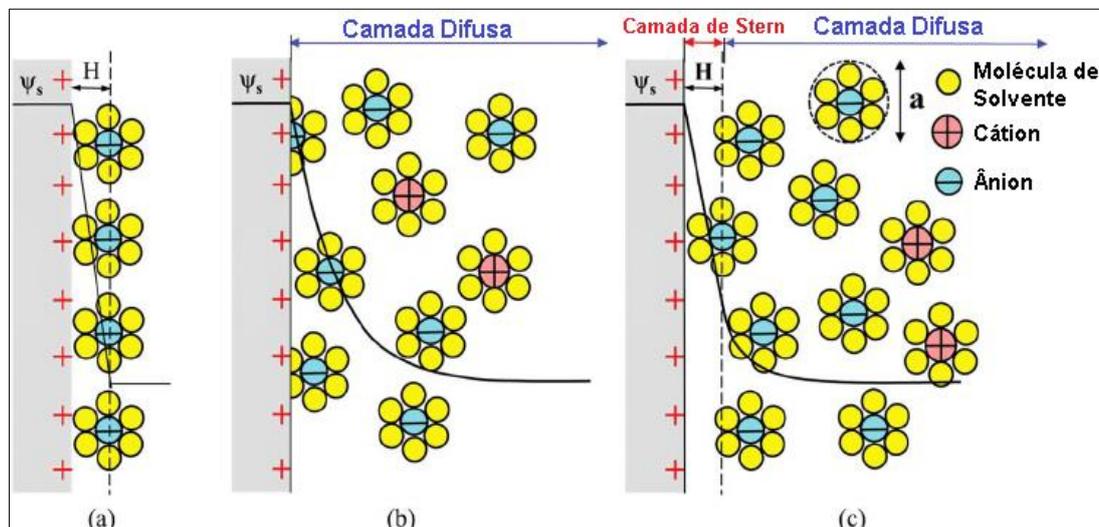


Figura 3. Evolução dos modelos da dupla camada elétrica, cujo a superfície do colóide é representada por Ψ_s , e a Figura (a) apresenta o modelo de Helmholtz-Perrin, onde a letra H é o plano de Helmholtz, a Figura (b) tem-se a camada difusa de Gouy-Chapman, e a Figura (c) o modelo de Stern, onde a camada de Stern está representado pela seta de cor vermelha e o camada difusa pela seta de coloração azul (Adaptado de PILON et al., 2015).

Entretanto, a teoria de Stern não se mostrou suficiente para explicar a estabilidade dos coloides, o que levou B. Derjaguin e L. Landau e, em paralelo, E. Verwey e J.T.G. Overbeek a desenvolverem a teoria DLVO, que considera a estabilidade coloidal como o produto da soma das forças atrativas (forças de Van der Waals) com as forças repulsivas (forças eletrostáticas) (SCHENKEL e KITCHENER, 1960; VERWEY e OVERBEEK, 1948; DERJAGUIN e LANDAU, 1941). Essas forças são responsáveis pelos estados de agregação dos coloides, como a floculação e a coagulação, no qual a formação depende da influência que o meio de dispersão exerce na dupla camada elétrica, tal como a variação na altura da energia de barreira e a formação dos mínimos primários e secundários (Figura 4) (KARAMAN, 2004; SHAW, 1992).

Quando há formação de mínimo primário e de baixa altura de barreira, predominam as forças de van der Waals, ocasionando a coagulação (estado de

agregação irreversível). Quando há formação de mínimo secundário as forças atrativas de van der Waals se sobressaem das forças atrativas, gerando a floculação, que é um processo de agregação leve e reversível, pois flutuações térmicas são suficientes para evitar que este fenômeno ocorra (ISRAELACHVILI, 2011).

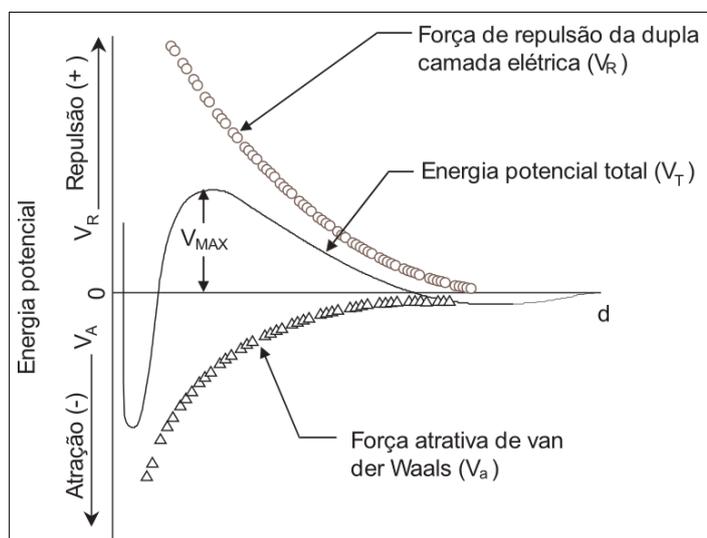


Figura 4. Perfil de estabilidade proposto pela teoria DLVO, onde V é a energia potencial de interação partícula-partícula, d é a distância de separação entre duas partículas coloidais (Fonte: JUNIOR e VARANDA, 1999).

Os fenômenos de dispersão, floculação e coagulação podem ser observados nas partículas de argila do solo, principalmente em solos tropicais que apresentam maior teores de argila, devido ao intemperismo elevado, gerado pela ação do clima, temperatura e organismos (SCHAETZL e ANDERSON, 2005; WEBER et al., 2005).

4.3 Pontos de carga zero

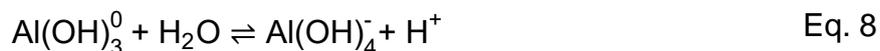
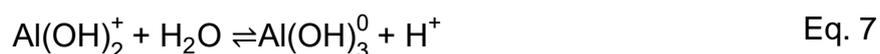
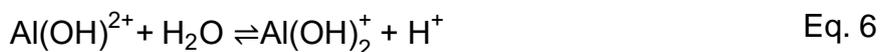
4.3.1 Ponto de carga zero e ponto de efeito salino nulo

O ponto de carga zero (PCZ) ocorre quando o pH da solução está em equilíbrio com o solo, e a carga elétrica líquida da superfície é zero (RAIJ, 1973). O PCZ pode ser determinado pela atividade dos íons determinantes de potencial entre a fase líquida e a fase sólida (PARKS & BRUYN, 1962).

O pH encontrado no ponto de carga zero protônica líquida (PCZ_{p_l}) (onde a carga de íons adsorvidos a superfície é igual a zero) para sílica, húmus, minerais de argila e óxidos de manganês é menor que 4, enquanto que para a calcita e óxido-

hidróxido de ferro (Fe) e alumínio (Al) é maior que 7. Assim, solos com baixo teor de matéria orgânica e avançado estado de intemperismo tendem a ter PCZ_{pl} elevado (SPOSITO, 2008).

Se o valor do pH da solução for menor que PCZ, a carga líquida superficial será positiva, enquanto que se o pH da solução for maior que o PCZ, a carga líquida superficial será negativa. Quando o pH da solução for igual ao PCZ, a carga líquida da solução será nula. Esses processos resultam na atração e/ou retenção de cátions e ânions (ESSINGTON, 2004), sendo consequência das reações de protonação e deprotonação que ocorrem na superfície (equações 6, 7 e 8).



Em solos com alta atividade de argila o PCZ é determinado pelo ponto de efeito salino nulo (PESN). O PESN equivale ao valor de pH em que a força iônica (concentração salina) não afeta a dupla camada elétrica (SPOSITO, 1984), podendo estar relacionado as cargas variáveis do solo (BENITES e MENDONÇA, 1998), correspondendo ao PCZ_{pl} , uma vez que este não varia com a concentração do sal presente na solução do solo, ou seja, em dado valor de pH a força iônica torna-se desprezível (Figura 5) (SILVA et al., 1996; FONTES et al., 2001). Portanto, o PESN apresenta valor próximo ao PCZ, tornando-se um bom parâmetro para medir as cargas superficiais (BENITES e MENDONÇA, 1998).

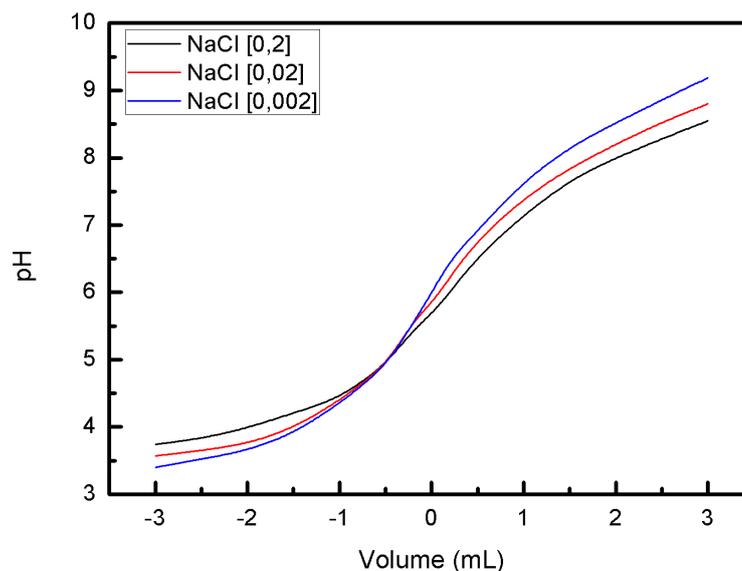


Figura 5. Comportamento da curva do Ponto de Efeito Salino Nulo.

4.3.2 Potencial zeta e potencial isoelétrico

Nos fenômenos eletrocinéticos, os fluidos contendo partículas com cargas se movem em direção à superfície do sólido, sendo determinados pela velocidade do fluido e pelo campo elétrico da região de contato. O sólido é considerado como uma esfera, um cilindro ou uma placa plana, e o comportamento do líquido como newtoniano, ou seja, a viscosidade é independente da velocidade do fluido. Então, a superfície imaginária próxima à superfície do sólido possui fluido interno estacionário, denominado de superfície de cisalhamento, onde ocorre o deslocamento de partículas formando uma camada que as envolve, permitindo que se desloquem preservando sua carga (HUNTER, 1988).

Na superfície de cisalhamento a carga das partículas é preservada, e estas são atraídas em direção ao polo com carga oposta as de sua superfície, polo positivo ou negativo (Figura 6), gerando um potencial elétrico nomeado de potencial zeta (ζ) (BHATTACHARJEE, 2016; SPARKS, 1986).

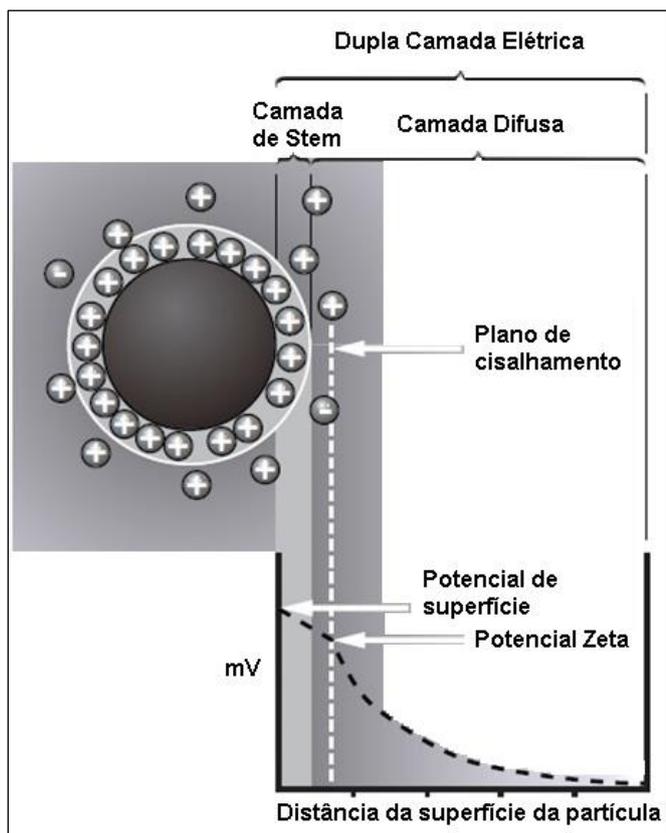


Figura 6. Migração de íons e contra-íons em direção ao plano de cisalhamento formando o potencial zeta (Adaptado de MALVERN, 2013).

O ζ varia com a função volumétrica, força iônica e pH, o que permite verificar a estabilidade dos coloides (KIRBY e HASSELBRINK, 2004). Entretanto, não é possível determinar diretamente o potencial elétrico da superfície, mas o ζ possibilita conjecturar a carga da superfície por meio dos modelos de Hückel, de Smoluchowski e de Henry (KAYA e YUKSELEN, 2005), que consideram a relação entre o raio da partícula e a espessura da dupla camada elétrica (κ_a) para superfícies curvas. Quando o valor de κ_a é pequeno considera-se que a carga da partícula seja puntual, e quando o valor de κ_a é alto assume-se que a dupla camada elétrica é plana (SHAW, 1992).

O modelo de Hückel é utilizado quando κ_a for pequeno com a condição de que a partícula não esteja em meio aquoso, e o modelo de Smoluchowski (equação 6) é aplicado quando κ_a for grande e a partícula estiver em suspensão (KARAMAN, 2004). Já o modelo de Henry é empregado para ambas as situações de κ_a , e para esferas condutoras e não condutoras, uma vez que a distribuição de íons na camada difusa gera uma diferença na condutividade e afeta a distribuição do campo elétrico próximo

da superfície de partículas com carga, ou seja, este modelo considera que o campo elétrico aplicado se sobrepõe ao campo da dupla camada elétrica (SHAW, 1992).

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde μ é a eletromobilidade, η é a viscosidade do meio, ε_0 a permissividade do vácuo, ε_r é a permissividade relativa (KARAMAN, 2004).

Conforme as partículas se aproximam (a espessura da dupla camada elétrica diminui) a força repulsiva resultante pode superar a força de atração de Van der Waals, tornando a suspensão estável (RAVINA, 1993).

A distribuição de íons na camada difusa depende da concentração do eletrólito, da carga formal dos íons, do solvente e do potencial ζ na fronteira entre a camada de Stern e a camada externa difusa dos íons (COSGROVE, 2005).

O deslocamento dos íons gera um potencial eletrocinético, que pode ser medido por meio dos fenômenos eletrocinéticos (HUNTER, 1988). Se o valor do ζ for baixo, entre -30 mV ou +30 mV, pode acarretar na floculação ou coagulação das partículas, fazendo com que a dispersão perca a estabilidade cinética (SHAW, 1992), se for maior que +30 mV ou menor que -30 mV demonstra a estabilidade cinética da partícula (JIANG et al., 2011), e se apresentar valor zero, significa que o ponto isoelétrico foi alcançado, ou seja, a somatória entre a carga da superfície, a camada de Stern e a camada difusa até a solução é igual a zero (SPARKS, 1986).

O ponto isoelétrico (PIE) é formado quando o somatório dos produtos da atividade dos cátions com a dos ânions se igualam em suas respectivas valências, apresentando então ponto mínimo de solubilidade de um sólido em equilíbrio com a solução (PARKS et al, 1962), ou seja, no PIE o resultado da soma das cargas dos íons e dos contra-íons distribuídos entre a superfície e a solução coloidal será nulo, já no PCZ ocorre a neutralização dos íons e dos contra-íons.

O PIE pode ser estimado por meio do potencial zeta, quando o somatório das cargas da superfície for 0 o potencial zeta será igualmente 0 (ISRAELACHVILI, 2011; JIANG et al., 2011; ESSINGTON, 2004; SHAW, 1992).

4.4 Métodos Analíticos

4.4.1 Método Potenciométrico Condutimétrico

O propósito de se utilizar os métodos titulométricos é a determinação das cargas geradas por óxidos metálicos, onde a variação em σ_H em função do pH é normalmente determinada por titulação potenciométrica ácido-base de uma suspensão contendo o mineral de interesse a uma força iônica controlada (ESSINGTON, 2005).

A potenciometria tem como propósito determinar quantitativamente as concentrações de cátions e ânions. O equipamento utilizado é composto por um eletrodo de referência, uma meia célula de potencial de eletrodo conhecido e não variável independentemente do sistema inserido, um eletrodo indicador, onde o potencial varia com as alterações na concentração da amostra a ser analisada, e um dispositivo de medida de potencial (SKOOG, 2006). Já a condutimetria mede a passagem de corrente elétrica de soluções iônicas, onde ocorre a migração dos íons positivos e negativos após aplicação de campo eletrostático. A condutância varia com a concentração das espécies iônicas presentes na solução, com as cargas e a mobilidade iônica (OHLWEILER, 1981). Dessa maneira pode-se determinar com maior precisão a concentração dos íons presentes na solução do solo.

O método mais utilizado é a titulação potenciométrica de ácido-base, por ser o método mais direto de caracterização dos equilíbrios de carga superficial dos óxidos, uma vez que a carga superficial se desenvolve no processo de protonação ou deprotonação de grupos hidroxilas superficiais (SZEKERES & TOMBÁ CZ, 2012). Porém, em alguns casos pode-se superestimar os valores obtidos, uma vez que o método se torna indireto para determinar a composição da camada interfacial, podendo ser afetado pelos pressupostos aplicados durante a avaliação dos dados, devido a alteração na atividade dos íons H^+ em solução a granel obtida diretamente pela titulação (TOMBÁ CZ & SZEKERES, 2001).

Entretanto, o solo como sistema complexo não se adequa ao modelo simples de titulação, potenciometria e condutimetria separadamente, por ter dois ou mais grupos funcionais ácidos ou básicos, resultando em dois ou mais pontos de equivalência, o que se torna um problema devido ao sistema polifuncional ter várias soluções para as equações simultâneas envolvidas no processo, então uma forma de

resolver este problema está na utilização simultânea da titulação potenciométrica e condutimétrica, pois possibilitam conhecer a concentração de H⁺ ou OH⁻ nesses sistemas (CAMPOS et al.,2001; CAMPOS et al.,2009; CAMPOS et al.,2017).

4.4.2 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

A espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) consiste na excitação dos elétrons que ocupam um orbital de baixo potencial energético, ocorrendo a promoção desses elétrons para um orbital vazio de maior potencial energético, quando uma molécula absorve energia (DONALD et al., 2010). O UV-Vis é ainda uma das técnicas mais utilizadas para avaliar os compostos inorgânicos (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O espectrofotômetro de UV-Vis é constituído de uma fonte de luz, uma lâmpada de deutério para a região do ultravioleta e uma lâmpada de tungstênio para a região do visível, de um monocromador para separar a luz em diferentes comprimentos de onda, e de um detector para registrar a intensidade de luz transmitida (DONALD et al., 2010).

Ao aplicar a Lei de Beer-Lambert é possível conhecer quantitativamente o efeito de absorção da radiação sobre a concentração e tamanho das moléculas (equação 10), onde a absorbância (A) é diretamente proporcional a concentração de uma espécie química absorvente (c) e ao caminho óptico (b) do meio absorvente, e possui ainda relação com a transmitância (T) em escala logarítmica (equação 11), ou seja, quanto maior a absorbância menor será a transmitância ou quanto maior a transmitância menor será a absorbância (SKOOG, 2006).

$$A = abc \quad \text{Eq. 10}$$

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde a é a absortividade, c = concentração em g L⁻¹, I₀ = intensidade da luz incidente e I =intensidade da luz transmitida.

4.4.3 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X (FRX) baseia-se na irradiação de uma amostra por um feixe de raios X primário, quando os átomos excitados emitem raios X secundários que são detectados e registrados (KLOCKENKÄMPER e BOHLEN, 2014), permitindo a determinação quantitativa dos elementos constituintes da amostra (JENKINS, 1999).

O equipamento de FRX é basicamente composto por uma fonte de excitação, um radioisótopo ou um tubo de raios X, um detector de raios X com componentes eletrônicos relacionados, um analisador multicanal e um software dedicado para análise dos elementos químicos (CESAREO, 2010). É uma análise usualmente empregada na indústria e na pesquisa em amostras compostas por metais.

5. CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Preparo geral das amostras

Foram coletadas amostras deformadas em três perfis de solo na unidade experimental Fazenda Água Limpa da Universidade de Brasília – UnB (Figura 7), localizada no Núcleo Rural Vargem Bonita, Quadra 17, Setor de Mansões Park Way, Brasília – DF, cujo extensão é de 42,36 km², delimitada pelas coordenadas 47°59'02,23"W e 47°53'16,15"W e 15°58'32,77"S e 15°58'56,84"S. As amostras de solo coletadas se enquadram como Gleissolo Háplico Tb distrófico típico (GXbd), Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico (LAW) e Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd).

A amostragem foi realizada nos horizontes diagnósticos Bw a uma profundidade de 0,95 m para o LVd e 0,85 m para o LAW, e no horizonte diagnóstico Cg a uma profundidade de 0,75 m para o GXbd. Posteriormente as amostras de solo foram secas ao ar e passadas em malha de 2 mm, obtendo-se terra fina seca ao ar (TFSA).

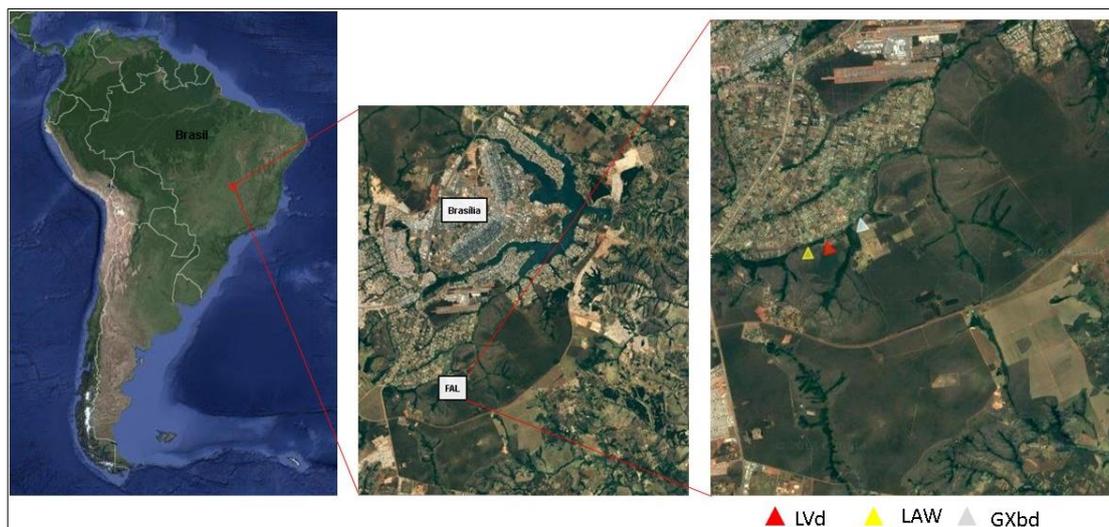


Figura 7. Mapa de localização da Fazenda Água Limpa da UnB.

Foi realizada a extração da matéria orgânica de metade das amostras dos solos coletados, conforme metodologia descrita por Jantalia (2007), utilizando 1 g de TFSA em um béquer de 100 mL com adição inicial de 10 mL de peróxido de hidrogênio a 30%, aquecido a 100 °C em chapa de aquecimento (*QUIMIS Q308-26*), e adição final, findada a oxidação com o volume inicial, de 5 mL de peróxido de hidrogênio. Posteriormente as amostras foram secas em estufa microprocessada de secagem (*QUIMIS Q317M-73*) a 100°C por período de 24 horas.

As amostras foram preparadas conforme metodologia proposta por Leão et al. (2013). Foi pesado em balança analítica (*SARTORIOUS CPA225D*) 0,025 g de TFSA das amostras de solo com e sem MO em tubos falcons. Posteriormente foi adicionado 40 mL de NaOH a 0,1 mol L⁻¹, e agitados por 3 horas a 180 rpm em mesa agitadora (*ETICA 107*). Em seguida o pH das amostras foi medido em pHmetro (*QUIMIS Q400AS*) e ajustado, adicionando HCl a 0,1 mol L⁻¹ e concentrado (P.A.), de modo a criar uma escala de pH nos valores aproximados de 2,0; 2,5; 3,0; 3,4; 3,6; 3,8; 4,0; 4,4; 4,8; 5,0; 5,4; 5,8; 6,0; 7,0; 9,0; 12,0. Finalizados os ajustes de pH, foi adicionado água destilada até completar o volume de 50 mL dos tubos falcons, os quais foram então agitados manualmente por 30 segundos e acondicionados a temperatura de 20 °C por 24 horas em estufa incubadora microprocessada B.O.D. (*QUIMIS Q315M25*). Após as 24 horas foi retirada uma alíquota de 10 mL, evitando perturbação física significativa, e adicionada em um tubo falcon para realização das análises de potencial zeta e de UV-Vis, descritas nos tópicos 5.5 e 5.6.

5.2 Carbono Orgânico Total

As amostras de solo foram peneiradas em malha de 0,5 mm. Posteriormente foi pesado em balança analítica (*SARTORIOUS CPA225D*) 0,5 g de TFSA. Em um erlenmeyer de 500 mL contendo a amostra, foi adicionado 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a 1 mol L^{-1} e 10 mL de ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4). A determinação ocorreu pelo método Walkey-Black com fator de correção de 1,33 devido a método determinar apenas 77% do carbono orgânico no solo, após 30 minutos foram adicionados 200 mL de água destilada e 1 mL de Difenilamina a 0,16%, em seguida foi realizada a titulação com auxílio de titulador automático (*TITRETTE O3M67350*) com solução de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 \cdot H_2O$) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 8).

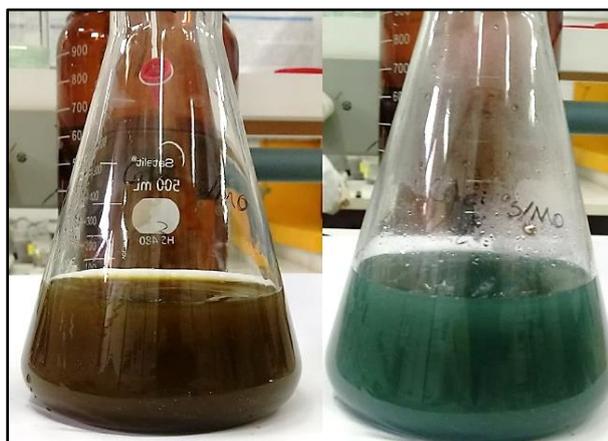


Figura 8. Exemplo da titulação do carbono orgânico total, a coloração marrom é característica do indicador antes da amostra ser titulada, adquirindo coloração esverdeada quando o ponto de viragem é alcançado.

5.3 Substâncias Húmicas

O procedimento foi realizado conforme proposta de Benites (2003) e Mendonça e Matos (2005). Foi adicionado 1 g de TFSA das amostras com e sem MO em tubos tipo falcon, em seguida foi acrescentado nos tubos falcons 20 mL de hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Logo após as amostras foram agitadas em mesa agitadora (*TECNAL TE-1401*) por 4 horas a 80 rpm, ficando posteriormente em repouso por 12 horas. Após o tempo de repouso, os falcons foram centrifugados por 30 minutos a 3400 rpm com o objetivo de separar o sobrenadante do precipitado. Em seguida o sobrenadante foi transferido para outro tubo falcon, e no tubo falcon restando o

precipitado foi adicionado 20 mL de NaOH a 0,1 mol L⁻¹. As amostras contendo o precipitado foram novamente agitadas por 2 horas e 30 minutos a 80 rpm e centrifugadas por 30 minutos a 3400 rpm. Novamente foi separado o sobrenadante do precipitado, sendo este a fração húmica (Hum), que foi completamente seca em estufa microprocessada de secagem (QUIMIS Q317M-73) a 50 °C.

No sobrenadante estavam as frações de ácido húmico e ácido fúlvico, que foram separados após ajuste de pH para 1,3-1,5 com H₂SO₄ (P.A.). A solução foi transferida para um tubo falcon e deixada em repouso por 15 horas. Posteriormente foi centrifugada em centrífuga (QUIMIS Q222TM) por 20 minutos a 3400 rpm. Em seguida o sobrenadante, ácido fúlvico (AF), foi transferido para um tubo falcon e o volume foi ajustado para 50 mL com a adição de água destilada. Ao falcon contendo o precipitado, ácido húmico (AH), foi adicionado 20 mL de NaOH a 0,1 mol L⁻¹ e água destilada até completar o volume de 50 mL.

A determinação foi realizada por titulação com Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O a 0,25 mol L⁻¹ para a fração húmica, com adição de 5 mL de K₂Cr₂O₇ a 0,1667 mol L⁻¹ e 5 mL de H₂SO₄ (P.A.) em bloco com aquecimento a 140 °C por 30 minutos. A determinação das frações de ácido fúlvico e ácido húmico foram tituladas com Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O a 0,03 mol L⁻¹, adicionando em um erlenmeyer uma alíquota de 5 mL da amostra de AF e AH, 1 mL de K₂Cr₂O₇ a 0,042 mol L⁻¹ e 5 mL de H₂SO₄ (P.A.) aquecidos em bloco a 140 °C por 30 minutos (Figura 9).



Figura 9. Amostras de substâncias húmicas para titulação antes da adição do indicador. Na primeira fileira está a fração ácido fúlvico (1F), na segunda ácido húmico (1H) e na terceira a húmica (1Hum). As amostras com numeração de 1 a 3 estão com matéria orgânica, e as amostras com numeração de 4 a 6 estão sem

matéria orgânica . Após adição do indicador as amostras adquirem coloração esverdeada e no ponto de viragem alaranjada.

5.4 Ponto de Efeito Salino Nulo

A determinação dos valores do PESN se deu pelo método proposto por Rajj e Peech (1972) e Appel et al. (2002), com triplicatas para os solos com e sem matéria orgânica. Em balança analítica (*MARTE AY220*) 4 g das amostras de solo foram pesadas e consecutivamente adicionadas a quarenta e cinco tubos do tipo falcon, separados em fileiras com numeração 1, 2, e 3, totalizando quinze amostras por fileira (Figura 10). Em seguida foi adicionado 10 mL da solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl) a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ na fileira 1, $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ na fileira 2 e $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ na fileira 3. Posteriormente amostras de todas as fileiras foram enumeradas de 1 a 15, e em seguida foi adicionado HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos falcons de 1 a 7, e NaOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos falcons de 9 a 15, reservando o falcon 8 como padrão, com o objetivo de criar uma escala de pH. As adições de HCl e NaOH nos falcons de 1 a 7 e de 9 a 15 variam de 0,2 mL; 0,5 mL; 1,0 mL; 1,5 mL; 2,0 mL; 2,5 mL e 3,0 mL, respectivamente. Findado este processo, foi adicionado água destilada em todos os tubos para o ajuste do volume a 20 mL. As amostras foram agitadas em mesa agitadora (*TECNAL TE-1401*) a 60 rpm pelo tempo de 10 min no período de 4 dias, após 24 horas foi determinado com pHmetro (*PHTEK PHS-3B*) o pH das amostras e do teste dos brancos, realizado por titulação ácido e base para as três concentrações de sal, nas mesmas escalas de pH das amostras.



Figura 10. Montagem do experimento do ponto de efeito salino nulo.

5.5 Potencial Zeta

Foi adicionado em uma cubeta (*DTS1060*) aproximadamente 1 mL das amostras de solo com e sem MO, e analisadas no ZetaSizer (*ZEN3690*). O índice de refração utilizado foi 1,57 para todos solos, por se aproximar das frações mineralógicas predominantes (CHOI et al., 2003; ÖZER et al., 2010; RYZAK e BIEGANOWSKI, 2011). O dispersante adotado no programa foi água, devido à baixa concentração do NaOH utilizada para dispersar os solos, e o ζ foi calculado utilizando a aproximação de Smoluchowski.

5.6 Espectroscopia de UV-Vis

Foi adaptado a metodologia proposta por Leão et al., (2013). Em cubetas de quartzo foram adicionados 3 mL das amostras de solo, previamente preparadas, de modo a evitar a absorção da cubeta de plástico na região ultravioleta. As varreduras foram realizadas entre 800 nm e 200 nm, utilizando espectrofotômetro (*Cary 5000 UV-Vis-NIR*).

5.7 Método Potenciométrico Condutimétrico

Foi pesado em balança analítica (*SARTORIOUS CPA225D*) 0,1 g de TFSA com e sem MO, e transferido para frascos de plástico com capacidade de 200 mL. Em seguida foi adicionado 150 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitados por 3 horas a 180 rpm em mesa agitadora (*ETICA 107*). Posteriormente as amostras foram transferidas para provetas de plástico de 500 mL, onde o volume de 200 mL foi completado com a solução de NaOH para então ser agitado manualmente por 30 segundos, homogeneizando a solução. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas a temperatura ambiente. Após as 24 horas foram retidas alíquotas de 40 mL, com auxílio de pipeta volumétrica, e transferidas para tubos falcon para posterior titulação.

A titulação potenciométrica condutimétrica foi realizada com adaptação a metodologia proposta por Campos (2009), onde foi efetuada a padronização prévia do HCl 0,1 mol L⁻¹ com NaOH a 0,1 mol L⁻¹, e este padronizado com biftalato de potássio a 0,1 mol L⁻¹. As amostras foram tituladas em Bureta eletrônica (*Metrohm*

665 Dosimat) com pHmetro (*Metrohm 713*) e condutímetro (*Metrohm 712*) partindo do pH 13 e indo até o pH 2.

A quantidade de grupos H⁺ distribuídos na superfície dos coloides (qH⁺) foi calculado a partir do ponto de equivalência e utilizando as seguintes equações:

$$\text{mmol}_{\text{H}^+}^{\text{total}} = (\text{PE}_3 - \text{PE}_1)[\text{HCl}] \quad \text{Eq. 8}$$

$$\text{mmol}_{\text{H}^+}^{\text{superfície}} = \frac{\text{mmol}_{\text{H}^+}^{\text{total}}}{2} \quad \text{Eq. 9}$$

$$q_{\text{H}^+}^{\text{total}} = \frac{\text{mmol}_{\text{H}^+}^{\text{superfície}}}{\text{massa do solo}} \quad \text{Eq. 10}$$

$$q_{\text{H}^+} = \left(\frac{10^{-2\text{pH}} - 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH} + \text{pK}_1)} + 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}} \right) q_{\text{H}^+}^{\text{total}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde mmol H⁺ é a concentração de H⁺ titulado (total) correspondente a quantidade de grupos H⁺ na superfície em mmol, PE é o volume gasto até o ponto de equivalência, os números 1 e 3 correspondem a primeira e terceira protonação visíveis no gráfico, e qH⁺ é o número de grupos H⁺ na superfície.

O PZC foi obtido a partir da equação 12.

$$\frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde, pK1 e pK2 são os valores de pH dos respectivos pontos de equivalência obtidos a partir dos grupos de protonação ou deprotonação contidos na superfície.

5.8 Fluorescência de Raios X

As amostras de solo com MO foram peneiradas em malha de 2 mm e secas em estufa por 48 horas a 105 °C, posteriormente foram acondicionadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram levadas a Central Analítica do Instituto de Química da UnB para serem analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (XRF/EDX) (*Shimadzu, EDX 720HS*).

6. CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do solo

A determinação das propriedades físicas e químicas dos solos é apresentada na Tabela 2. O LAw foi o solo com maior área superficial específica ($57,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o com maior concentração da fração areia ($164,3 \text{ g kg}^{-1}$). O GXbd foi o solo com maior teor de silte ($178,5 \text{ g kg}^{-1}$), maior concentração de K^+ ($1,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e Mg^{2+} ($2,0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), e maior acidez potencial ($28,0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), soma de bases ($4,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), CTC ($32,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e saturação por bases (14%). Já o LVd foi o solo com maior teor de argila ($824,3 \text{ g kg}^{-1}$). Os três solos tiveram teores similares de MO, P e Al^{3+} , além de apresentarem valores de pH em água e em KCl próximos.

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas.

Determinação	GXbd	LAw	LVd
Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)*	49,5	57,5	50,3
Areia (g kg^{-1})**	75,0	164,3	20,5
Silte (g kg^{-1})**	178,5	175,8	155,2
Argila (g kg^{-1})**	746,5	659,9	824,3
pH (H_2O)***	5,6	5,6	5,5
pH (KCl) 1N***	5,2	5,9	5,2
pH (CaCl_2) 0,01M***	5,1	5,3	5,2
Matéria Orgânica (g kg^{-1})***	16,0	17,0	18,0
P (mg kg^{-1})***	<1,8	<1,8	<1,8
K^+ ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)***	1,5	<0,5	<0,5
Ca^{2+} ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)***	1,0	<0,6	1,0
Mg^{2+} ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)***	2,0	<0,3	<0,3
Al^{3+} (mmol kg^{-1})***	<0,6	<0,6	<0,6
$\text{H}+\text{Al}^{3+}$ ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)***	28,0	10,0	25,0
SB ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)***	4,5	0,4	1,1
CTC ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)***	32,5	10,4	26,1
V (%)***	14,0	4,0	4,0
m (%)***	0,0	0,0	0,0

Latossolo Vermelho distrófico típico; LAw = Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico; GXbd = Gleissolo Háplico Tb distrófico típico; MO = matéria orgânica; SB = Soma de bases; CTC = capacidade de troca de cátions; V = saturação por bases; m = Saturação por Alumínio. *Análise realizada pelo Central

Análítica do Instituto de Química/UnB, método BET multiponto; **Fonte: Costa (2017); ***Análises realizadas pelo Laboratório de Fertilidade do Solo ESALQ-USP.

Na Tabela 3 estão os valores das cargas permanentes e variáveis determinados por Aquino (2016), pelo método de adsorção de céσιο para o LVd e LAw com MO. O LVd com MO mostrou ter mais cargas variáveis do que permanentes em comparação ao LAw com MO que apresentou mais cargas permanentes do que variáveis.

Em relação aos teores de MO e SH (Tabela 3), o GXbd foi o solo com maior teor de carbono orgânico total (COT) e AH, e o LVd foi o solo com maior concentração de ácido fúlvico e humina. Observa-se ainda que o GXbd e LAw sem MO apresentaram valores positivos para COT, AF e humina, já o LVd mostrou valores positivos para AF e humina, o que pode ser um indicativo de ineficácia no processo de extração da MO.

Tabela 3. Cargas variáveis e permanentes, matéria orgânica e substâncias húmicas.

Determinação	GXbd com MO	GXbd sem MO	LAW com MO	LAW sem MO	LVd com MO	LVd sem MO
CV (mmol _c kg ⁻¹)*	nd	nd	20,35	nd	25,46	nd
DP _{CV} *	nd	nd	± 5,73	nd	± 5,19	nd
CP (mmol _c kg ⁻¹)*	nd	nd	3,79	nd	3,66	nd
DP _{CP} *	nd	nd	± 1,35	nd	± 1,83	nd
COT (g kg ⁻¹)	12,16	4,22	11,19	2,31	12,01	----
AF (g kg ⁻¹)	1,70	0,31	2,00	0,53	2,39	0,51
AH (g kg ⁻¹)	0,45	----	0,37	0,04	0,33	----
Hum (g kg ⁻¹)	4,87	2,05	4,65	0,94	4,88	1,39

*Fonte: Aquino (2016); LVd = Latossolo Vermelho distrófico típico; LAW = Latossolo Amarelo ácrico petroplântico; GXbd = Gleissolo Háplico Tb distrófico típico; MO = matéria orgânica; CV = cargas variáveis e CP = cargas permanentes; DP = desvio padrão; AF = ácido fúlvico; AH = ácido húmico; Hum = humina; COT = carbono orgânico total; nd = não determinado.

A caracterização mineralógica (Tabela 4) foi realizada por Costa (2017) utilizando o método de difração de raios X, cujo composição foi similar para os solos, salvo os minerais goethita e hematita para o LVd, illita e goethita para o LAW e, vermiculita e illita para o GXbd. Os resultados do FRX confirmaram a elevada

concentração de Al nos solos avaliados, onde para LAw e LVd além do Al o Fe é o segundo elemento mais abundante seguido pelo Si, entretanto, este é mais presente no LAw do que no LVd. Já para o GXbd o Si é o segundo elemento mais abundante e o Fe o último.

Tabela 4. Composição mineralógica dos solos.

Determinação	GXbd	LAw	LVd
FRX (%)	Al = 55,97	Al = 38,90	Al = 42,51
	Si = 29,45	Fe = 35,45	Fe = 36,06
	Ti = 10,33	Si = 18,07	Si = 15,28
	Fe = 3,38	Ti = 3,74	Ti = 3,59
		K = 3,35	Ba = 1,52
DRX*	Quartzo	Quartzo	Quartzo
	Gibbsita	Gibbsita	Gibbsita
	Caulinita	Caulinita	Caulinita
	Anátasio	Anátasio	Anátasio
	Vermiculita	Rutilo	Rutilo
	Rutilo	Illita	Goethita
	Illita	Goethita	Hematita

*Fonte: Costa (2017); FRX = Fluorescência de raios X; DRX = Difração de raios X.

6.2 Ponto de Efeito Salino Nulo

Observou-se mais de um ponto de interseção obtido pelo método do PESN, (Figura 11), então foi realizada a média e o desvio padrão dos valores obtidos dos pontos de interseção (Tabela 5), obtendo então o PESN para os solos com e sem matéria orgânica.

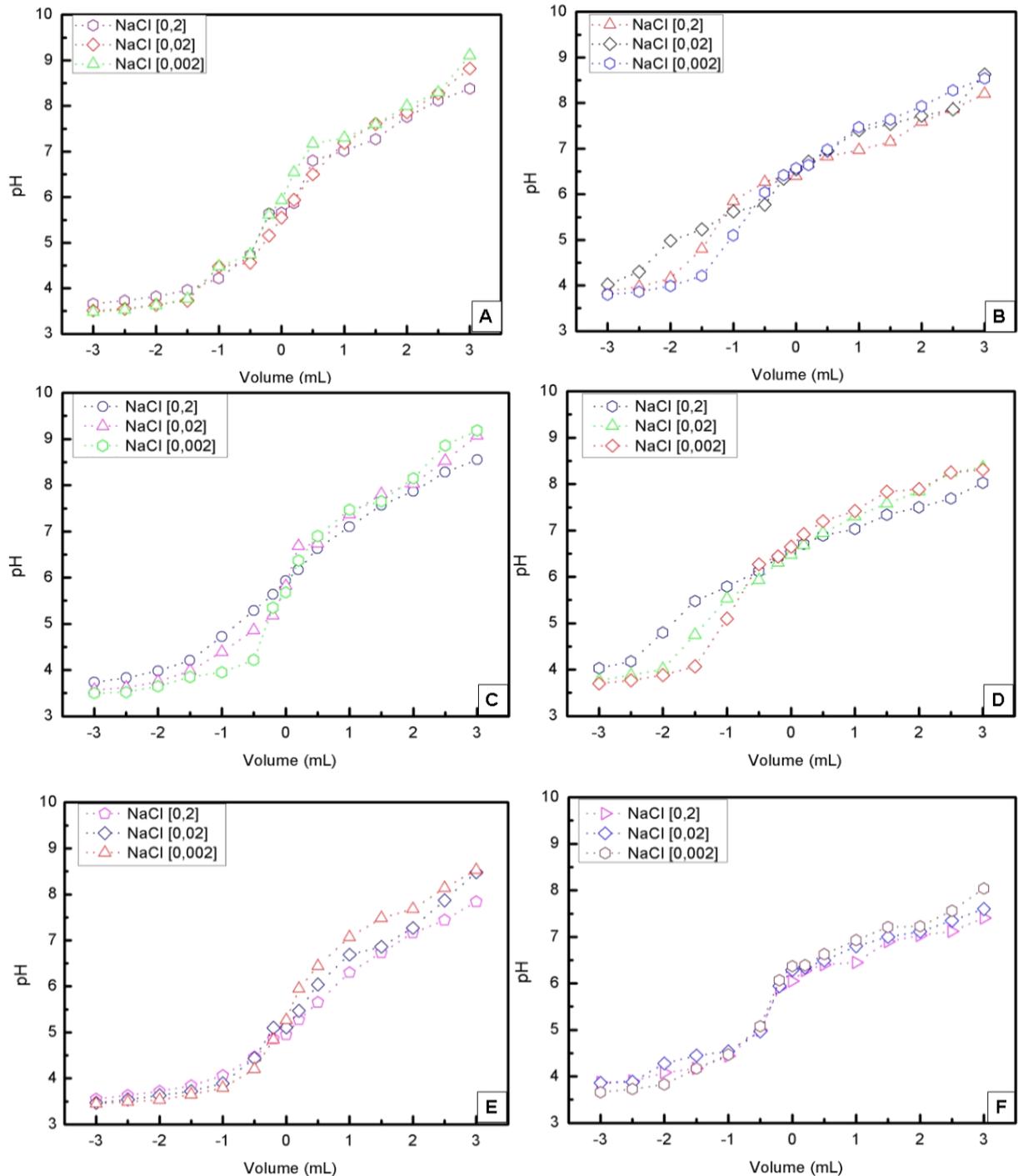


Figura 11. Ponto de carga zero obtido pelo método de ponto de efeito salino nulo. A) LVd com MO, B) LVd sem MO, C) Law com MO, D) Law sem MO, E) GXbd com MO, F) GXbd sem MO.

Como os solos analisados possuem elevado teor de argila em relação as frações areia e silte (Tabela 3), considerou-se o PESN uma estimativa do PCZ para estes solos.

Tabela 5. Valores médios e desvio padrão associado para o PESN.

Solo	PESN
LVd com MO	5,24±0,83
LVd sem MO	6,78±0,30
LAW com MO	6,49±0,36
LAW sem MO	6,45±0,94
GXbd com MO	5,23±1,03
GXbd sem MO	6,11±1,00

Latossolo Vermelho distrófico típico; LAW = Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico; GXbd = Gleissolo Háplico Tb distrófico típico; MO = matéria orgânica.

Nota-se que o GXbd com MO foi o solo com menor PESN, seguido do LVd com MO, e que o PESN de ambos foi menor com MO do que sem MO, se mostrando condizente com trabalhos descritos por Borba et al. (2015, 2018). A capacidade da MO alterar as propriedades eletroquímicas da superfície foi evidenciada por Borba et al. (2015) ao aplicar o lodo de esgoto no solo, denotando a diminuição do PCZ e o aumento da CTC, o que possibilitou a adsorção de cátions nas camadas com maior teor de MO, e nas camadas com menor teor de MO um aumento no PCZ e na CTA, o que favoreceu a adsorção de ânions como SO_4^{2-} , em profundidade próxima de 1 m, e NO_2^- e NO_3^- abaixo de 2 m. Ainda para Borba et al. (2018) há uma relação direta entre a MO e o PCZ, relação constatada ao avaliarem o conteúdo de MO ao longo do perfil de 0 a 5 m de profundidade de um Latossolo Vermelho distrófico, mostrando que quanto menor a concentração de MO maior é o PCZ.

Além de contribuir para um baixo PCZ a MO contribui para a redução na adsorção de fósforo, uma vez que os sítios de adsorção dos coloides são bloqueados pelos compostos orgânicos (RIBEIRO et al., 2011), essa adsorção é afetada pelas propriedades eletroquímicas da superfície coloidal, pelas características intrínsecas dos sorventes, e teores elevados de óxido-hidróxidos de Fe e Al (ROMAR-GASALLA et al., 2016).

Para o LAW sem MO o valor do PESN obtido foi menor do que com MO, indicando que para este solo a mineralogia tem maior influência do que o teor de MO, uma vez que o LAW possui mais carga permanente (Tabela 3), maior teor de quartzo (SiO_2) e menos óxidos de Fe e Al (gibbsita e goethita) do que o LVd (Tabela 4), e menor teor de MO em comparação ao GXbd e LVd (Tabela 3).

O PESN pode não ser um bom parâmetro para o PCZ quando o solo conter concentração de minerais com carga negativa permanente, como a caulinita, e com elevada acidez acarretando na dissolução e adsorção do Al, embora os valores da CTC e da CTA para solo caulínítico demonstrem o contrário, não sendo um solo com carga permanente (KHAWMEE et al., 2013). Este fato pode ser explicado pela carga negativa gerada pelos óxidos de Fe e Al, que por sua vez são neutralizadas por seus óxido-hidróxidos (CHEN et al., 2018). Portanto, o PESN não é um bom parâmetro para estimar o PCZ do LAw.

6.3 Potencial Zeta (ζ) e UV-Vis

O ζ permite conhecer a estabilidade dos coloides, sendo considerados estáveis quando o ζ for maior que +30 mV ou menor que -30 mV (ESFAHANI; STRETZ; WELLS, 2015), e a transmitância gerada pelo UV-Vis com λ máximo foi de 240 nm, denota o comportamento de dispersão e coagulação ao longo de uma faixa de pH próxima de 2 a 12, sendo também um indicativo de estabilidade da solução.

Observa-se que o LVd com MO (Figura 12) é estável em pH próximo a 11,88 e a 4,57, já que para estes valores o ζ foi de -40,60 mV e +35,5 mV respectivamente. O comportamento da dispersão é evidenciado pela transmitância nos respectivos pH, com valores de 2,66 % e 0,81 %, ou seja, uma baixa transmitância devido o sistema estar repleto de partículas no caminho óptico. Nos demais valores de pH o solo se encontra coagulado.

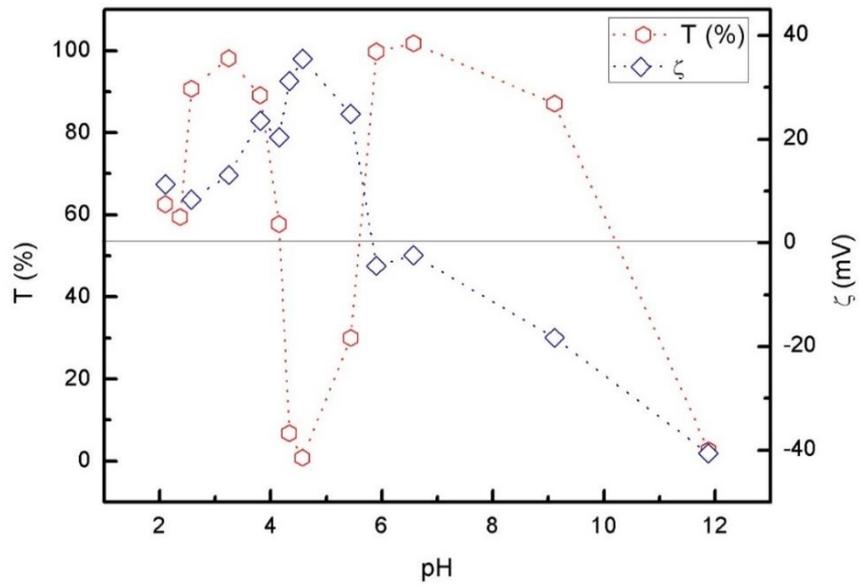


Figura 12. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Latossolo Vermelho distrófico típico com matéria orgânica.

Para o LVd sem MO (Figura 13) nota-se a dispersão no pH 12,34 e 4,48, e com valor do ζ de -38,1 mV e de +41,10 mV consecutivamente. Entretanto, diferente do LVd com MO, o LVd sem MO apresentou valores de transmitância maiores, em torno de 74 % e de 2,77 %. Nos outros valores de pH observa-se a coagulação do solo devido a transmitância ser maior que 60 %.

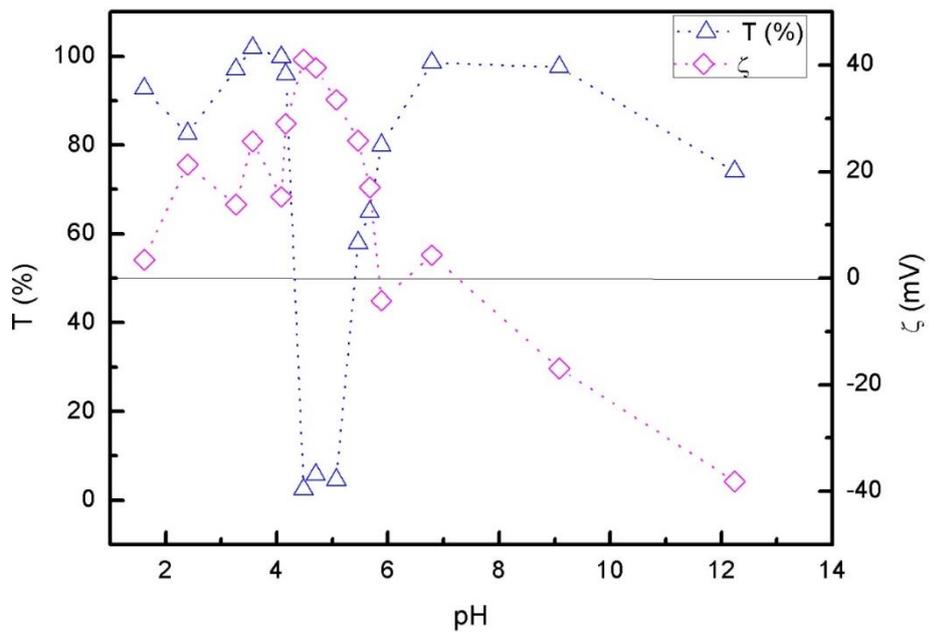


Figura 13. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Latossolo Vermelho distrófico típico sem matéria orgânica.

A diferença na dispersão entre o LVd com e sem MO é destacada visualmente no pH próximo de 12 (Figuras 12 e 13), onde os coloides do LVd com MO são mais carregados negativamente e estão mais dispersos do que o sistema coloidal do LVd sem MO. Entretanto, em pH em torno de 4,5 os coloides do LVd sem MO estão mais carregados positivamente, porém menos dispersos que os do LVd com MO.

Para o LAw com MO, nota-se a dispersão no pH 11,99 e 4,92 (Figura 14), com o ζ de -37,70 mV e +30,50 mV, e a transmitância de 13,12 % e 16,77 % para os respectivos pH. Nos demais pontos de pH o sistema está coagulado.

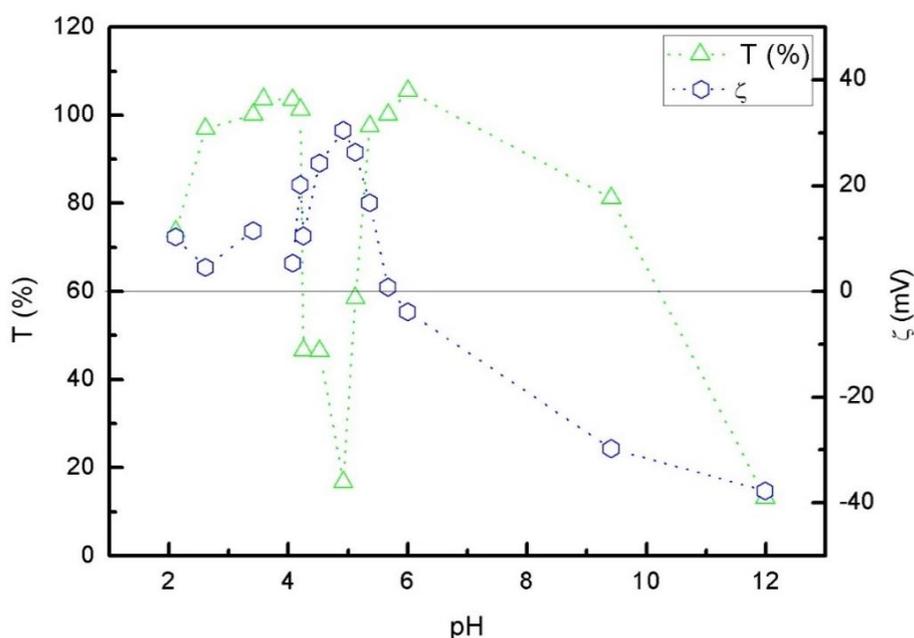


Figura 14. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Latossolo Amarelo ácrico petroplúntico com matéria orgânica.

Observa-se a dispersão dos coloides do LAw sem MO (Figura 15) no pH 12,37 e 4,57 e a maior instabilidade coloidal nos demais valores de pH. O ζ obtido para este solo, que denota a dispersão, foi de -40,50 mV e de +39,60 mV com transmitância de 29,47 % e 5,33 % para os valores de pH que demonstram a estabilidade dos coloides. Ao comparar ζ do LAw com e sem MO nota-se que os coloides do LAw sem MO possuem maior ζ , e estão mais dispersos apenas em pH ácido.

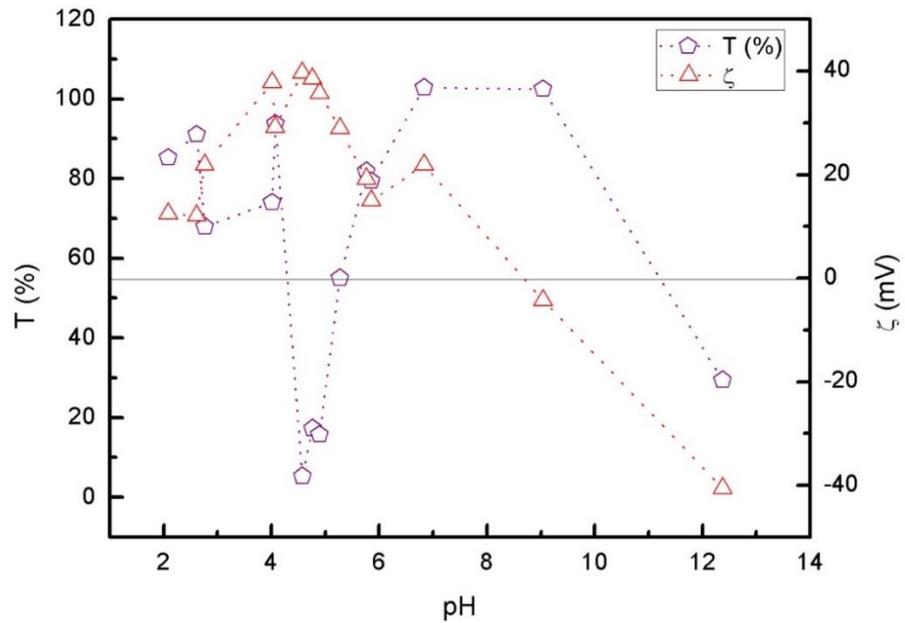


Figura 15. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico sem matéria orgânica.

A dispersão coloidal do GXbd com MO (Figura 16) é evidenciada em ζ -39,60 mV e +35,10 mV com transmitância de 4,71 % e de 1,172 % para pH 12,22 e 4,76, nessa mesma ordem. Para os demais valores de pH ácido e básico o solo se encontra coagulado, conforme demonstrado pelos resultados de transmitância, cujo valor é superior a 80 % entre o pH 10 e 5, e superior a 70 % para pH entre 4 a 2.

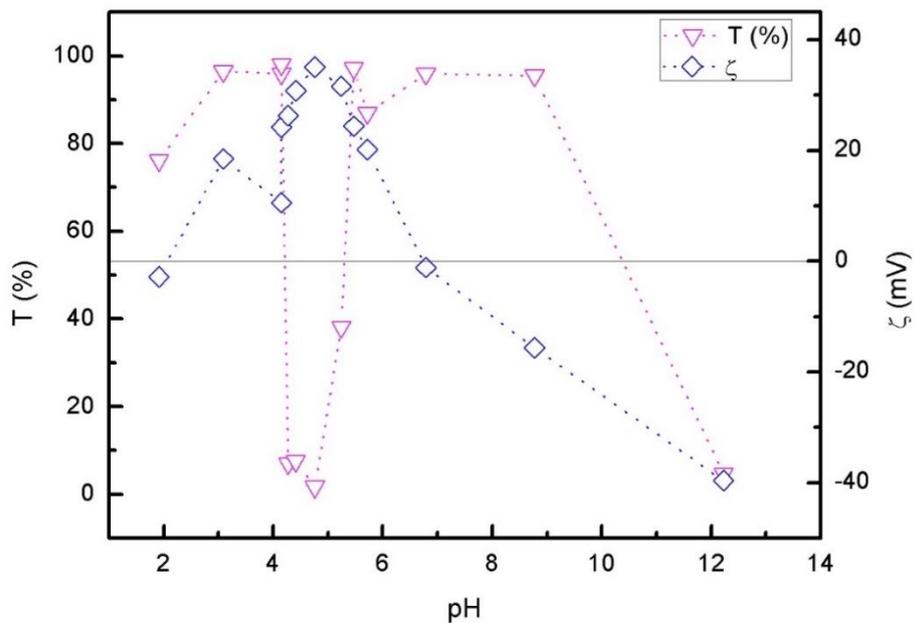


Figura 16. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Gleissolo Háplico Tb distrófico típico com matéria orgânica.

Já para o GXbd sem MO (Figura 17) a dispersão dos coloides é observada no pH 12,36 e 4,50, com valor do ζ de -43,40 mV e de +42,90 mV relacionado a transmitância de 57,68 % e 0,76 %. Considerando o solo coagulado para as demais regiões de pH.

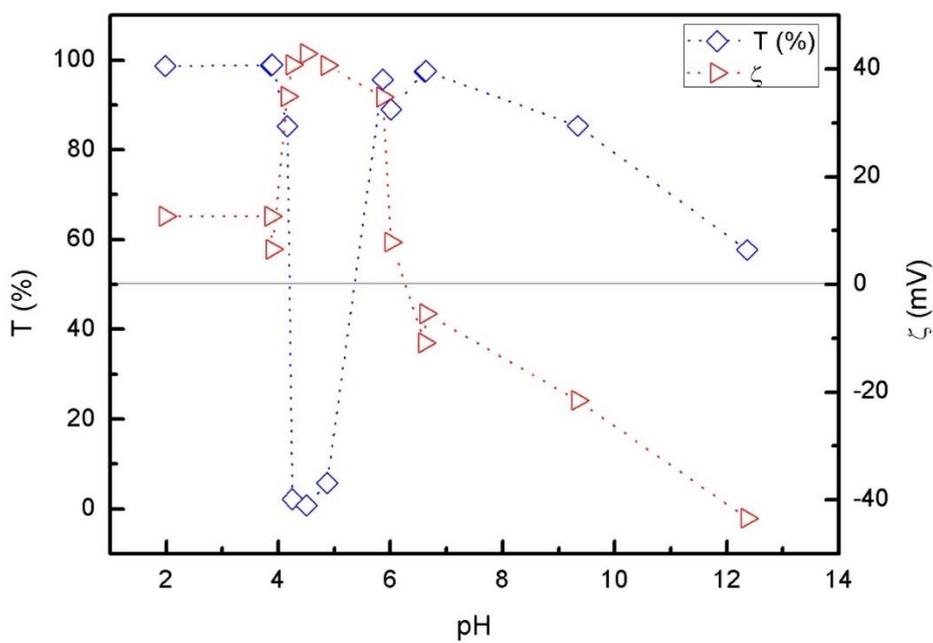


Figura 17. Relação entre potencial zeta e transmitância em função do pH para o Gleissolo Háplico Tb distrófico típico sem matéria orgânica.

Ao comparar o ζ do GXbd com MO e sem MO observa-se o mesmo padrão do LAw, os coloides do GXbd sem MO apresentaram maior ζ , entretanto estão mais dispersos apenas em pH ácido.

Dos solos analisados, observa-se maior estabilidade coloidal (Tabela 6) para o GXbd e LAw sem MO, embora ocorra maior repulsão eletrostática em pH ácido, o que pode ser um indicativo de carga permanente positiva nestes solos. O inverso ocorre para o LVd, este é mais estável com MO em pH básico e mais estável sem MO em pH ácido, entretanto, há maior repulsão eletrostática com MO tanto em pH ácido quanto básico, uma vez que os coloides estão mais dispersos na solução já que a transmitância é menor para o LVd com MO.

Tabela 6. Valores de pH, potencial zeta (ζ) e transmitância com e sem matéria orgânica para os solos analisados.

Solo	pH	ζ (mV)	T (%)
LVd com MO	11,88	-40,6±0,26	2,66
	4,57	+35,5±0,30	0,81
LVd sem MO	12,24	-38,1±0,52	74,00
	4,48	+41,1±0,28	2,74
LAW com MO	11,99	-37,7±0,41	13,12
	4,92	+30,5±0,43	16,77
LAW sem MO	12,37	-40,5±0,36	29,47
	4,57	+39,6±0,15	5,33
GXbd com MO	12,22	-39,6±0,05	4,71
	4,76	+35,1±0,45	1,17
GXbd sem MO	12,36	-43,4±0,17	57,68
	4,5	+42,9±0,80	0,76

LVd = Latossolo Vermelho distrófico típico; LAW = Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico; GXbd = Gleissolo Háptico Tb distrófico típico; MO = matéria orgânica.

O maior valor de ζ obtido para os solos sem MO, pode estar relacionado com a liberação dos sítios de deprotonação ou protonação dos coloides após a extração da matéria orgânica (LEÃO et al., 2013).

Os resultados do ζ ressaltam a contribuição da mineralogia na formação de cargas e estabilidade dos coloides, pois solos altamente intemperizados são mais suscetíveis as alterações do pH ácido e básico, devido a diminuição da carga líquida da superfície (HUANG et al., 2016; LI et al., 2016). Com a diminuição da carga líquida e o aumento do pH ocorre a menor concentração de cargas positivas geradas pelos oxihidróxidos de Fe e Al, e maior concentração de cargas negativas geradas pelo

quartzo (LI et al., 2015), o que demonstra que o LVd possui menor teor de SiO₂ que o LAW e o GXbd, como também maior quantidade de carga variável.

A diferença observada na transmitância entre os solos com e sem MO em pH próximo de 12, onde os solos com MO apresentaram valores abaixo de 13 % de transmitância, e os solos sem MO valores acima de 29 % de transmitância, demonstra que as forças eletrostáticas são maiores nos solos com MO, uma vez que, com o aumento de pH a carga superficial aumenta conseqüentemente, acarretando em uma maior repulsão entre as partículas adjacentes (JIA et al., 2013). Além da presença do ácido húmico contido na MO, que favorece a dispersão e suspensão dos óxidos de Al em pH acima de 10 (YANG e XING, 2009), e do possível revestimento das partículas de argila pela MO, impossibilitando os coloides de interagirem diretamente com os íons de Na⁺ em solução, resultando no alargamento da dupla camada elétrica (LEÃO et al., 2013).

6.4 Método Potenciométrico Condutimétrico

Observou-se dois pontos de inflexão no método potenciométrico condutimétrico (Figura 18), o que possibilitou utilizar o modelo 2-pK para calcular a concentração de grupos H⁺ na superfície dos coloides do solo.

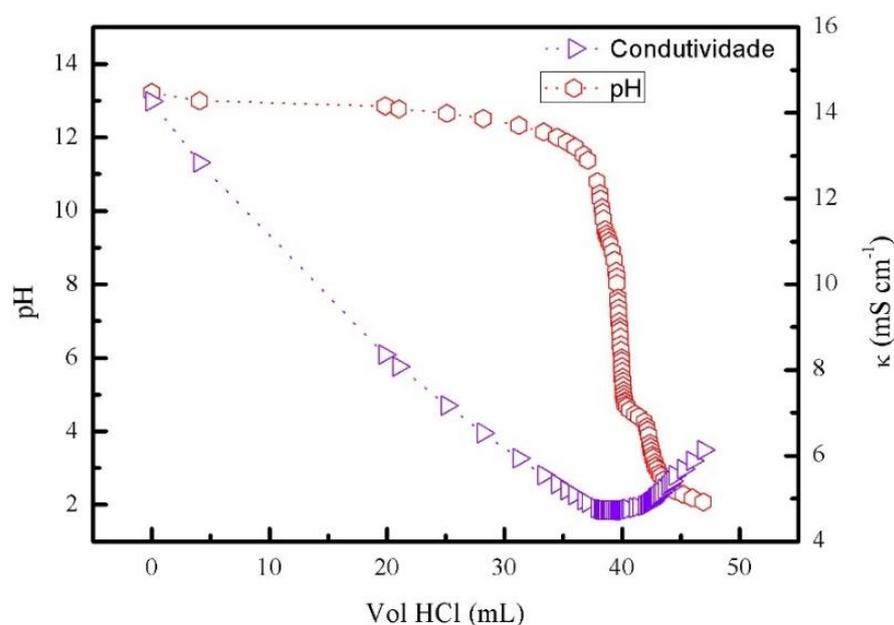


Figura 18. Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para Latossolo Amarelo ácrico petroplíntico sem matéria orgânica.

Os pontos de equivalência obtidos pela potenciometria não foram evidentes, em comparação com os pontos de equivalência gerados pela condutimetria (Figura 19), optando-se por utilizar a condutimetria para calcular o PCZ.

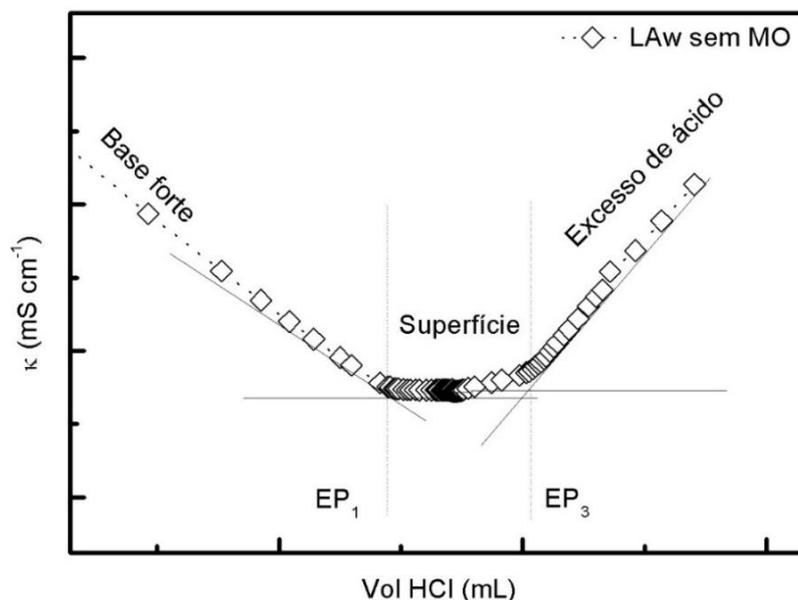


Figura 19. Curva condutimétrica do Latossolo Amarelo ácrico petroplúntico sem matéria orgânica.

Nota-se a ocorrência de adsorção específica de cátions para o LVd com MO (Figura 20), ao compararmos o PCZ calculado pela condutividade, com o PIE obtido pelo ζ , uma vez que a diferença entre os valores é de uma unidade de pH. Há ainda diferença entre o PESN e o PCZ calculado pelo método condutimétrico.

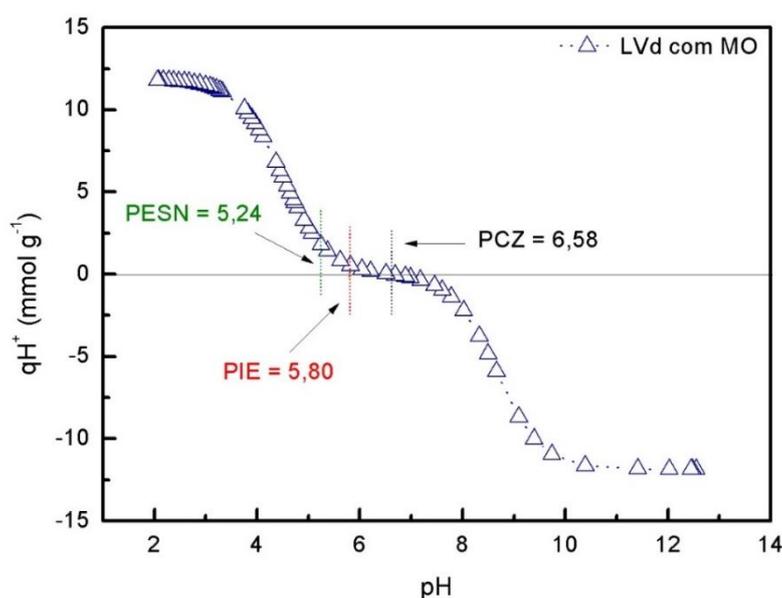


Figura 20. Comportamento da carga superficial do LVd com MO.

Observa-se para o LVd sem MO (Figura 21) o mesmo comportamento de adsorção específica de cátions, pois o PIE foi menor que o PCZ, entretanto, o PESN e o PCZ apresentaram valores próximos de pH. Este fato pode ser explicado pela presença do eletrólito, NaCl, utilizado no experimento do PESN, pois com o aumento da força iônica a dupla camada elétrica é comprimida (JELAVIĆ et al., 2018; JIANG; XU; LI, 2010; KARAMAN, 2004; SHAW, 1992; WANG; KELLER, 2009). Há ainda a diferença entre cátions e ânions, que resulta na maior concentração de pares iônicos em equilíbrio na superfície, gerando um acúmulo de carga positiva na camada de Stern, ocasionado pelos cátions do eletrólito, que por sua vez, bloqueiam os grupos SOH da superfície e conseqüentemente deslocam o equilíbrio para esquerda, deixando a superfície dos óxidos mais negativa necessitando de um valor de pH baixo para neutralizar as cargas (BOURIKAS et al., 2003; KHAWMEE et al., 2013). O que reforça as condições de cargas variadas observada para este solo, demonstrando que para este solo a MO contribui para a formação de carga na superfície coloidal (CHEN et al., 2017; JIANG; XU; ZHAO, 2011).

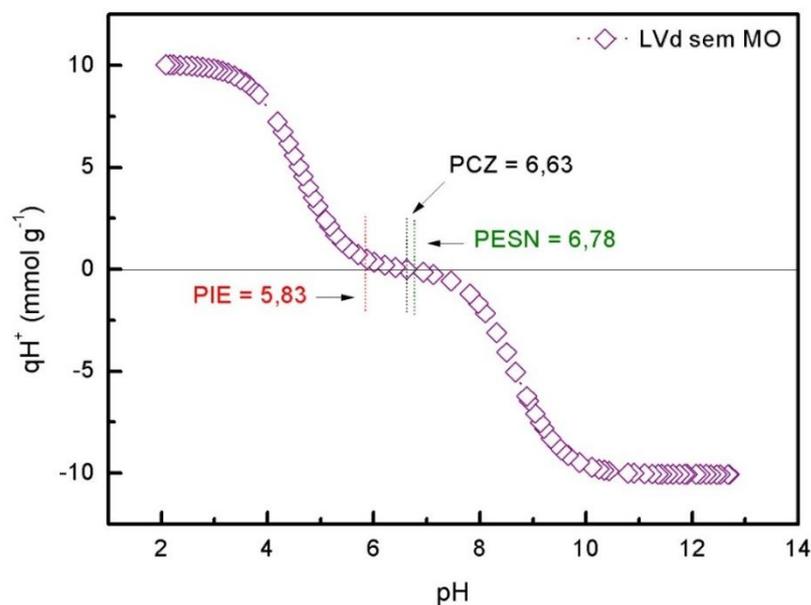


Figura 21. Comportamento da carga superficial do LVd sem MO.

Os resultados obtidos para o LAW com MO (Figura 22) demonstram que para este solo também ocorre a adsorção específica de cátions, pois o PIE foi menor do que o PCZ. Observa-se ainda que o valor do PESN e do PCZ estão distantes, possivelmente a diferença é devido a concentração do NaCl que por comprimir a dupla

elétrica necessite de menos H^+ no meio para neutralizar as cargas da superfície (JELAVIĆ et al., 2018).

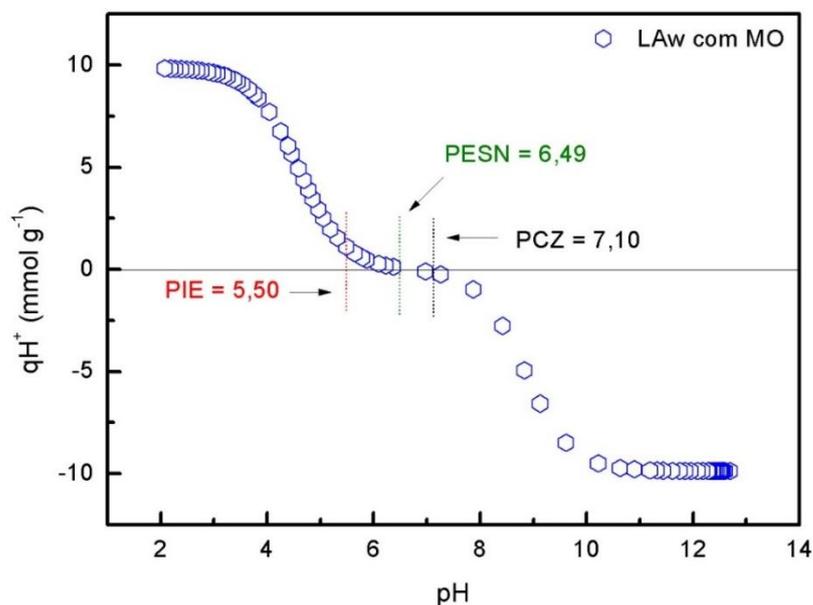


Figura 22. Comportamento da carga superficial do LAw com MO.

Já para o LAw sem MO (Figura 23) o PIE foi muito maior que o PCZ e o PESN, o que demonstra que para este solo ocorreu a adsorção específica de ânions. Observa-se também que o valor de PCZ e PESN para este solo foi próximo.

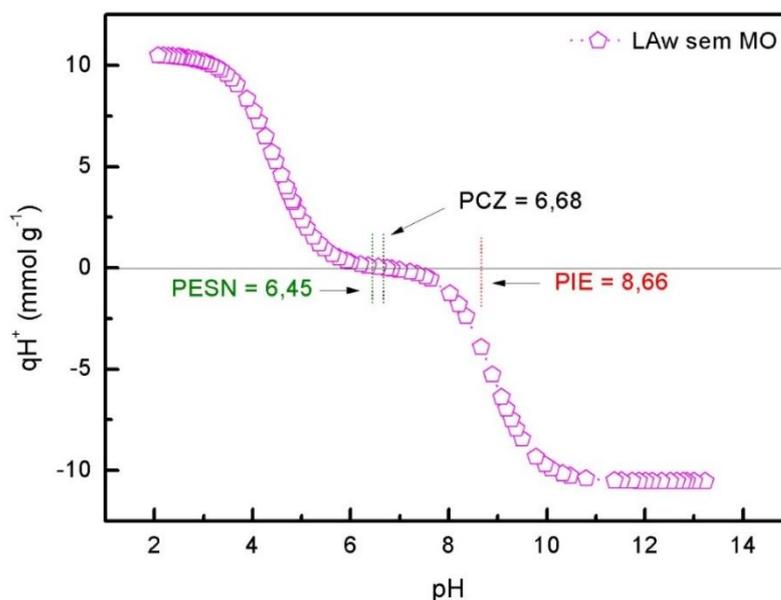


Figura 23. Comportamento da carga superficial do LAw sem MO.

Nota-se que as propriedades eletroquímicas do LAw são dependentes da mineralogia e com pouca influência da MO, pois o PCZ e o PESN foram maiores no

LAW com MO do que no LAW sem MO, se mostrando incoerente com a literatura (BORBA et al., 2018; JIANG; XU; ZHAO, 2011; SÉQUARIS, 2010). Este comportamento é possivelmente justificado pelo baixo teor de MO deste solo, quando comparado com o LVd e o GXbd (BORBA et al., 2015), e pela maior concentração de óxidos de Si que gera grupos funcionais com capacidade de protonação e deprotonação no solo, além deste solo ter mais carga permanente do que variável, em comparação com o LVd (LI et al., 2015; WANG et al., 2017).

O GXbd com MO (Figura 24) não demonstrou ter adsorção específica de íons, pois o PIE e o PCZ corresponderam a valores de pH muito próximos. Entretanto, o PESN foi menor do que o PCZ.

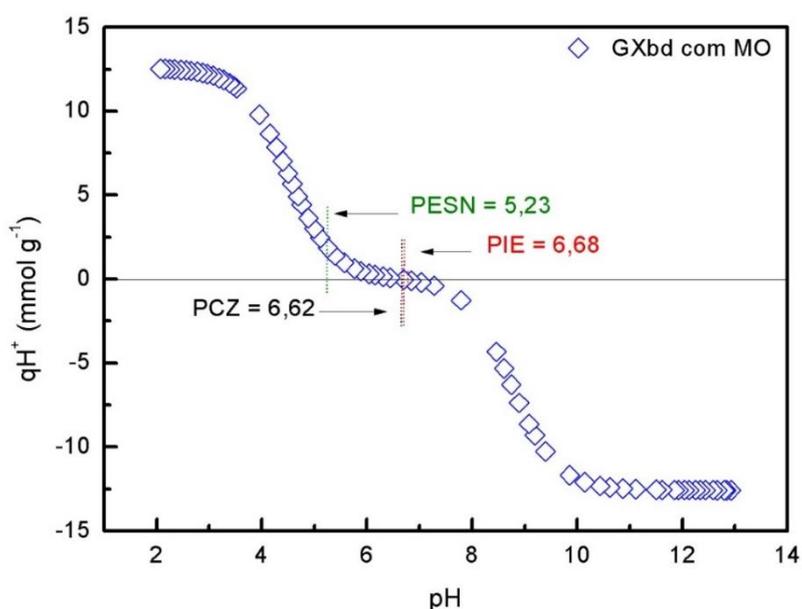


Figura 24. Comportamento da carga superficial do Gleissolo Háplico Tb distrófico típico com matéria orgânica.

Observa-se que para o GXbd sem MO (Figura 25) não há indícios de adsorção específica de íons, e que a diferença entre o valor do PIE e do PCZ foi mínima, e que o PESN foi próximo destes valores.

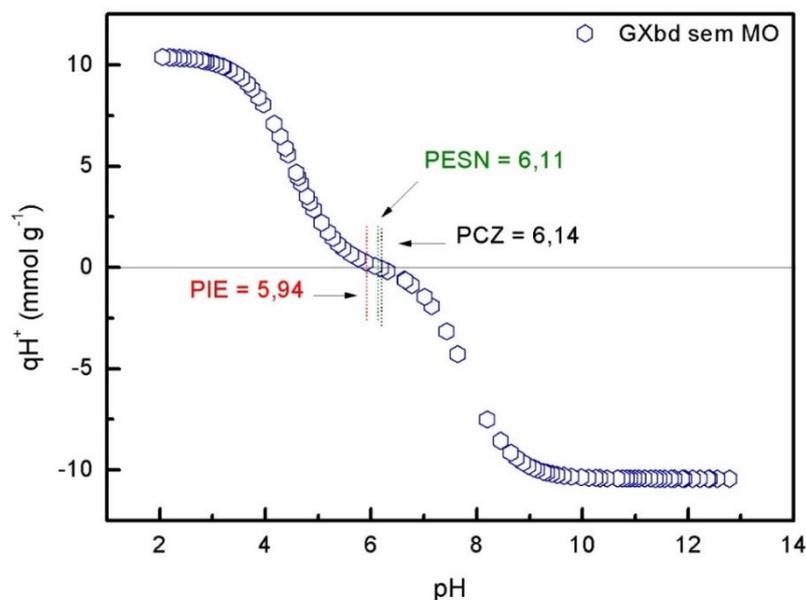


Figura 25. Comportamento da carga superficial do Gleissolo Háplico Tb distrófico típico sem matéria orgânica.

Ao comparar os resultados obtidos para os solos com e sem MO (Tabela 7), infere-se que o PIE do LVd e do LAw com MO são menores do que o PCZ do GXbd com MO, fato justificado pela composição mineralógica, pois a relação entre Al e Fe gera um PIE menor do que a relação Al/Si (LIU; NAIDU; MING, 2013).

Tabela 7. Ponto de efeito salino nulo, ponto de carga zero e ponto isoeletrico.

Solo	PIE	PESN	PCZ
LVd com MO	5,80	5,24	6,58
LVd sem MO	5,83	6,78	6,63
LAw com MO	5,50	6,49	7,1
LAw sem MO	8,66	6,45	6,68
GXbd com MO	6,68	5,23	6,62
GXbd sem MO	5,94	6,11	6,14

LVd = Latossolo Vermelho distrófico típico; LAw = Latossolo Amarelo ácrico petroplúntico; GXbd = Gleissolo Háplico Tb distrófico típico; PIE = ponto isoeletrico; PESN = ponto de efeito salino nulo; PCZ = ponto de carga zero.

O PCZ obtido se mostrou coerente com o PCZ da hematita, gibbsita e quartzo, descritos na literatura, uma vez que estes variam entre 5,7-8,5, 6,1-8,95 e 3 respectivamente (ESSINGTON, 2004).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível relacionar o comportamento de coagulação e dispersão de solos com teores elevados de óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio aos pontos de carga zero dos solos analisados. Além de constatar a retenção de íons nestes solos, o que contribuiu para a variação de carga na superfície dos coloides.

Foi observado que a mineralogia exerce maior influência na formação de cargas superficiais do que o teor de matéria orgânica, pois os solos com minerais com carga permanente, mesmo em pequena concentração, apresentaram valor de potencial zeta maior nos solos sem matéria orgânica. Entretanto, observou-se que a matéria orgânica contribui para a estabilização dos coloides, principalmente em pH acima de 10.

Os coloides apresentaram maior dispersão em pH próximo de 12,0 e entre 4,5 e 5,0 e a coagulação nos valores de pH abaixo de 4,0 e entre 5,1 e 11,5 para os solos analisados.

O método potenciométrico condutimétrico se mostrou eficiente para avaliar o comportamento das cargas superficiais, denotando em que pH ocorre a protonação ou deprotonação da superfície, possibilitando a constatação de que o modelo 2-pK se ajusta melhor que o modelo 1-pK para explicar a formação de cargas na superfície dos coloides.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, acredita-se ser possível o desenvolvimento de novas pesquisas com o objetivo desenvolver metodologias mais precisas e de baixo custo para determinação dos pontos de carga zero dos solos. Além de determinar o comportamento coloidal do solo com compostos orgânicos e inorgânicos prejudiciais ao meio ambiente, minimizando os impactos ambientais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, L.G. **efeito do pH da solução e concentração salina na coagulação e dispersão de latossolos do distrito federal**. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2016.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. de; CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Química dos Solos Altamente Intemperizados. In: MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações**. Viçosa: Sbc, 2009. Cap. 18. p. 382-429.
- APPEL, C.; MAB, L. Q.; RHUEB, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1, p. 77-93, 2002.
- ATKINS, P.; PAULA, J. D. Materiais 1: Macromoléculas e agregados. In: ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012. Cap. 19. p. 115-117.
- BAKIR, H.; ZHANG, Z.; ZBIK, M. S.; HARRISON, M. D. Understanding flocculation properties of soil impurities present in the factory sugarcane supply. **Journal of Food Engineering**, v. 189, p. 55-63, 2016.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, LS da; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, FA de O. **Fundamentos de matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole, p. 7. 2008.
- BENEDITO, L. E. C. **Elaboração, caracterização físico-química e condutividade AC de coloides magnéticos do tipo EDL-MF à base de ferrita de cobalto**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília, 2010.
- BENITES, V. M.; MADAR, B.; MACHADO, P. L. O. D. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo. **Comunicado Técnico**, v. 16, p. 1-7, 2003.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 2, p. 215-221, 1998.
- BIGHAM, J.; FITZPATRICK, R.; SCHULZE, D. Iron Oxides. **Soil mineralogy with environmental applications**, n. 7, p. 324-366, 2002.
- BORBA, R. P.; RIBEIRINHO, V. S.; CAMARGO, O. A. D.; ANDRADE, C. A. D.; KIRA, C. S.; COSCIONE, A. R. Ion leaching and soil solution acidification in a vadose zone

under soil treated with sewage sludge for agriculture. **Chemosphere**, v. 192, p. 81-89, 2018.

BORBA, R. P.; CAMARGO O. A. D.; KIRA, C. S et al. NO_2^- and NO_3^- leaching and solubilization of Al in variable charge soils treated with sewage sludge. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, n. 6, p. 4625-4638, 2015.

BOURIKAS, K.; VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical Establishment of a New Technique for Determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 35, p. 9441-9451, 2003.

BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Differential potentiometric titration: Development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr)oxides by one titration curve. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 11, p. 4100-4108, 2005.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.

CAMPOS, A. F. C. et al. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach. **European Physical Journal E**, v. 6, n. 1, 2001.

CAMPOS, A. F. C. et al. X-DLVO interactions between nanocolloidal magnetic particles: The quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 1A, 2009.

CAMPOS, A. F. C. et al. Surface charge density determination in water based magnetic colloids: A comparative study. **Materials Research**, v. 20, n. 6, 2017.

CESAREO, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2010.

CHEN, H.; KOOPAL, L. K.; XIONG, J.; AVENA, M.; TAN, W. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 504, p. 457-467, 2017.

CHEN, J. LIN.; ZHOU, M.; LIN, J. SHI., JIANG, F. SHI.; HUANG, B. FEI.; XU, T. TING. Comparison of soil physicochemical properties and mineralogical compositions between noncollapsible soils and collapsed gullies. **Geoderma**, v. 317, n. December 2017, p. 56-66, 2018.

CHOI, J. et al. Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 8, p. 4757-4762, 2003.

CHOI, J. H. et al. Exploiting the colloidal nanocrystal library to construct electronic devices. **Science**, v. 352, n. 6282, p. 205-208, 2016.

COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: University of Hawaii Press. p. 249, 1989.

COSGROVE, T. (Ed.). **Colloid science: principles, methods and applications**. John Wiley & Sons, 2005.

COSTA, B. F. D. **Reflectometria no domínio do tempo (TDR) para determinação do conteúdo de água em solos tropicais do Distrito Federal**. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2017.

COSTA, A. C. S. da; BIGHAM, J. M. Óxidos de Ferro. In: MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo: Parte I - Conceitos Básicos**. Viçosa: SbcS, 2009. Cap. 8. p. 506-257.

DAS, M. R. et al. Ion specificity of the zeta potential of α -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the α -alumina-water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 482-491, 2010.

DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, L. **Acta Physicochim**. URSS 14, 633,1941.

DOBBS, L. B.; CANELLAS, L. P.; ALLEONI, L. R. F.; REZENDE, C. E.; FONTES, M. P. F.; VELLOSO, A. C. X. Eletroquímica de Latossolos brasileiros após a remoção da matéria orgânica humificada solúvel. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol.32, n.3, 2008.

DONALD, L. P.; GARY, M. L.; GEORGE, S. K.; JAMES, R. V. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. Cengage, 2010.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília-DF: Embrapa Solos, 2013.

ESFAHANI, M. R.; STRETZ, H. A.; WELLS, M. J. M. Abiotic reversible self-assembly of fulvic and humic acid aggregates in low electrolytic conductivity solutions by dynamic light scattering and zeta potential investigation. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 81-92, 2015.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: An integrative approach**. CRC press, 2005.

FILOMENO, C. L. **Dispersões de Nanopartículas Magnéticas do tipo Core-Shell $MFe_2O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$ em Solventes Polares: Reatividade Eletroquímica e o papel da Interface Óxido/Solução nas Propriedades Coloidais**. Tese de doutorado, Universidade de Brasília, 2015.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FRANCHINI, J. C.; MIYAZAWA M.; PAVAN M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, p. 2267-2276, 1999.

GHOSH, S.; MASHAYEKHI, H.; PAN, B.; BHOWMIK, P.; XING, B. Colloidal behavior of aluminum oxide nanoparticles as affected by pH and natural organic matter. **Langmuir**, v. 24, n. 21, p. 12385-12391, 2008.

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, LS D.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, FA D. O. **Fundamentos de matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metropole, p. 7. 2008.

HIEMSTRA, T. Surface complexation at mineral interfaces: Multisite and Charge **Distribution approach**. p. 383, 2010.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; BOLT, G. H. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1989.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, Wi. H. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 2, p. 488-508, 1996.

HUANG, L. M. et al. Pedogenesis significantly decreases the stability of water-dispersible soil colloids in a humid tropical region. **Geoderma**, v. 274, p. 45-53, 2016.

HUANG, P. M. et al. Aluminum Hydroxides. **SSSA Boock**, v. 7, n. 7, p. 261–289, 2002.

HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. Academic press, 1988.

HSU, P.H. Aluminiun oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, **Soil Science Society of America**, p.331-378. 1989.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. 3. ed. Elsevier, 2011.

JANTALIA, C. P. et al. Tillage effect on C stocks of a clayey Oxisol under a soybean-based crop rotation in the Brazilian Cerrado region. **Soil and Tillage Research**, v. 95, n. 1–2, p. 97–109, 2007.

JELAVIĆ, S. et al. Composition in the Interface between Clay Mineral Surfaces and Divalent Cation Electrolytes. *Langmuir*, p. acs. **Langmuir**. 8b00370, 7 Jun. 2018.

JENKINS, R. X-Ray fluorescence Spectrometry. **Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications**, v. 44, p. 251–296, 1999.

JIA, M. et al. An approach for the critical coagulation concentration estimation of polydisperse colloidal suspensions of soil and humus. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, n. 2, p. 325–335, 2013.

JIANG, J.; XU, R. KOU; ZHAO, A. ZHEN. Surface chemical properties and pedogenesis of tropical soils derived from basalts with different ages in Hainan, China. **Catena**, v. 87, n. 3, p. 334-340, 2011.

JIANG, J.; XU, R.; LI, S. Effect of Ionic Strength and Mechanism of Cu (II) Adsorption by Goethite and γ -Al₂O₃. **American Chemical Society**, 2010.

JUNIOR, M. J.; VARANDA, L. C. O mundo dos coloides. **Química Nova na Escola**, 1999.

KÄMPF, N.; CURI, N. Formação e Evolução do Solo (Pedogênese). In: KER, J. C. et al (Ed.). **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa: SBCS, 2012. Cap. 7. p. 249-273.

KARAMAN, R. M. P. AND M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**, v. 143, p. 188, 2004.

KAYA, A.; YUKSELEN, Y. Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 119-126, 2005.

KHAWMEE, K. et al. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**, v. 192, n. 1, p. 120-131, 2013.

KIRBY, B. J.; HASSELBRINK, E. F. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. **Electrophoresis**, v. 25, n. 2, p. 187-202, 2004.

KLOCKENKÄMPER, R.; BOHLEN, A. V. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods**. John Wiley & Sons, 2014.

KÖGEL-KNABNER, I.; GUGGENBERGER, G.; KLEBER, M.; KANDELER, E.;

KALBITZ, K.; SCHEU, S.; EUSTERHUES, K.; LEINWEBER, P. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, n. 1, p. 61–82, 2008.

LEÃO, T. P.; GUIMARÃES, T. L. B.; FIGUEIREDO, C. C. D.; BUSATO, J. G.; BREYER, H. S. On Critical Coagulation Concentration Theory and Grain Size Analysis of Oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 6, p. 1955-1964, 2013.

LI, Z. YI et al. Effect of clay colloids on the zeta potential of Fe/Al oxide-coated quartz: a streaming potential study. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 12, p. 2676-2686, 2016.

LI, Z. YI et al. Streaming potential method for characterizing the overlapping of diffuse layers of the electrical double layers between oppositely charged particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 478, p. 22-29, 2015.

LIANG, L.; LUO, L.; ZHANG, S. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO₂ particles at nano- and micro-scales. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1-3, p. 126-130, 2011.

LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Surface electrochemical properties of red mud (bauxite residue): Zeta potential and surface charge density. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 394, n. 1, p. 451-457, 2013.

LYKLEMA, J. **Colloidal models. A bit of history.** **Journal of colloid and interface science**, v. 446, n. October, p. 308-316, 2015.

MARION, G. M.; HENDRICKS, D. M.; DUTT, G. R.; FULLER, W. H. Aluminum and silica solubility in soils. **Soil Science**, 1976.

MALVERN. **ZETASIZER NANO SERIES USER MANUAL.** MAN0485, Issue 1.1, 2013

MIELNICZUK. Matéria Orgânica e a Sustentabilidade de Sistemas Agrícolas. In: SANTOS, Gabriel de Araújo et al. **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo.** 2. ed. Porto Alegre: Metropole, 2008. Cap. 1. p. 1-5.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises.** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

OHLWEILER, O. A. Fundamentos de análise instrumental. In: **Fundamentos de análise instrumental.** Livros Tecnicos e Científicos, 1981.

O'CARROLL, D. et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 104-122, 2013.

ÖZER, M.; ORHAN, M.; SISIK, N. Effect of particle optical properties on size distribution of soils obtained by laser diffraction. **Environmental and Engineering Geoscience**, v. 16, n. 2, p. 163-173, 2010.

PAC. **Manual de Símbolos e Terminologia para Quantidades e Unidades Físico-Químicas, Apêndice II: Definições, Terminologia e Símbolos em Química Coloidal e Superficial**, v.31, n. 57, p. 606, 1972.

PARKS, G. A.; BRUYN, P.L. D. The Zero Point of Charge of Oxides¹. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 967-973, 1962.

PILON, L.; WANG, H.; D'ENTREMONT, A. Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5158–A5178, 2015.

RAIJ, B. v. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, 1973.

RAIJ, B. V.; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, v. 36, n. 4, p. 587-593, 1972.

RAMOS, A. H.; MCBRIDE, M. B. Goethite dispersibility in solutions of variable ionic strength and soluble organic matter content. Clays. **Clay Minerology**, v. 44, p. 286-296, 1996.

RAVINA, L.; MORAMARCO, N. **Everything you want to know about coagulation & flocculation**. Zeta-Meter, Inc, 1993.

RIBEIRO, B. T. et al. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2011.

ROMAR-GASALLA, A. et al. Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples, mussel shell, pine-sawdust, and on pyritic, granitic and waste materials. **Geoderma**, v. 280, p. 8-13, 2016.

ROSENQVIST, J.; PERSSON, P.; SJÖBERG, S. Protonation and charging of nanosized gibbsite (Al(OH)₃) particles in aqueous suspension. **Langmuir**, v. 18, n. 12, p. 4598-4604, 2002.

RYZAK, M.; BIEGANOWSKI, A. Methodological aspects of determining soil particle-size distribution using the laser diffraction method. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, n. 4, p. 624-633, 2011.

SCHAETZL, R.; ANDERSON, S. Soils: **Genesis and Geomorphology**. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

SCHENKEL, J. H.; KITCHENER, J. A. **Trans. Faraday Soc.**, v.56, p. 161-173, 1960.

SCHULTEN, H. R.; LEINWEBER, P. Thermal stability and composition of mineral-bound organic matter in density fractions of soil. **European Journal of Soil Science**, v. 50, n. 2, p. 237–248, 1999.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: CHESWORTH, W. **Encyclopedia of soil science**. Springer Netherlands, p. 363-369. 2008.

SÉQUARIS, J. M. Modeling the effects of Ca²⁺ and clay-associated organic carbon on the stability of colloids from topsoils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 2, p. 408-414, 2010.

SHAW, D. J. **Introdução a química dos coloides e de superfícies**, 1992.

SCHREIER, M. et al. The determination of oxide surface charging parameters for a predictive metal adsorption model. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 571–578, 2010.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. McGraw-Hill, p. 153-158, 2008.

SILVA, M. L. N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. G. D. S. E M.; GUILHERME, L. R. G.; SINGH, U.; UEHARA, G. Electrochemistry of the double layer: principles and applications to soils. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Soil physical chemistry**. CRC press, p. 2-6. 1998.

SPARKS, D.L. (Editor) 1986. **Soil physical chemistry**. CRC Press, Boca Raton.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. Reverté, 2006.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford. p. 330, 2008.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. Oxford, Oxford University Press, 277p. 1984.

SZEKERES, M.; TOMBÁ CZ, E. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 414, p. 302-313, 2012.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, D. M.; NARRES, H.D.; KLUMPP, E.; DÉKÁ NY, I. Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. **Colloid and Polymer Science**, v. 278, n. 4, p. 337-345, 2000.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase. **Langmuir**, v. 17, n. 5, p. 1411-1419, 2001.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 250-252, 1980.

VERWEY, E.; OVERBEEK, J.T.G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. **Amsterdam: Elsevier**, 1948.

VDOVIC, N. et al. The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling - revisited. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 4, p. 575-580, 2010.

WANG, P.; KELLER, A. A. Natural and engineered nano and colloidal transport: Role of zeta potential in prediction of particle deposition. **Langmuir**, v. 25, n. 12, p. 6856-6862, 2009.

WANG, Y. et al. Variable charges of a red soil from different depths: Acid-base buffer capacity and surface complexation model. **Applied Clay Science**, n. July, 2017.

WEBER, O. L. D. S.; CHITOLINA, J. C.; CAMARGO, O. A. D.; ALLEONI, L. R. F. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2005.

YANG, K.; XING, B. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 4, p. 1095-1100, 2009.

9. Anexos

9.1 Anexo A – Figuras das repetições do PESN para todos os solos

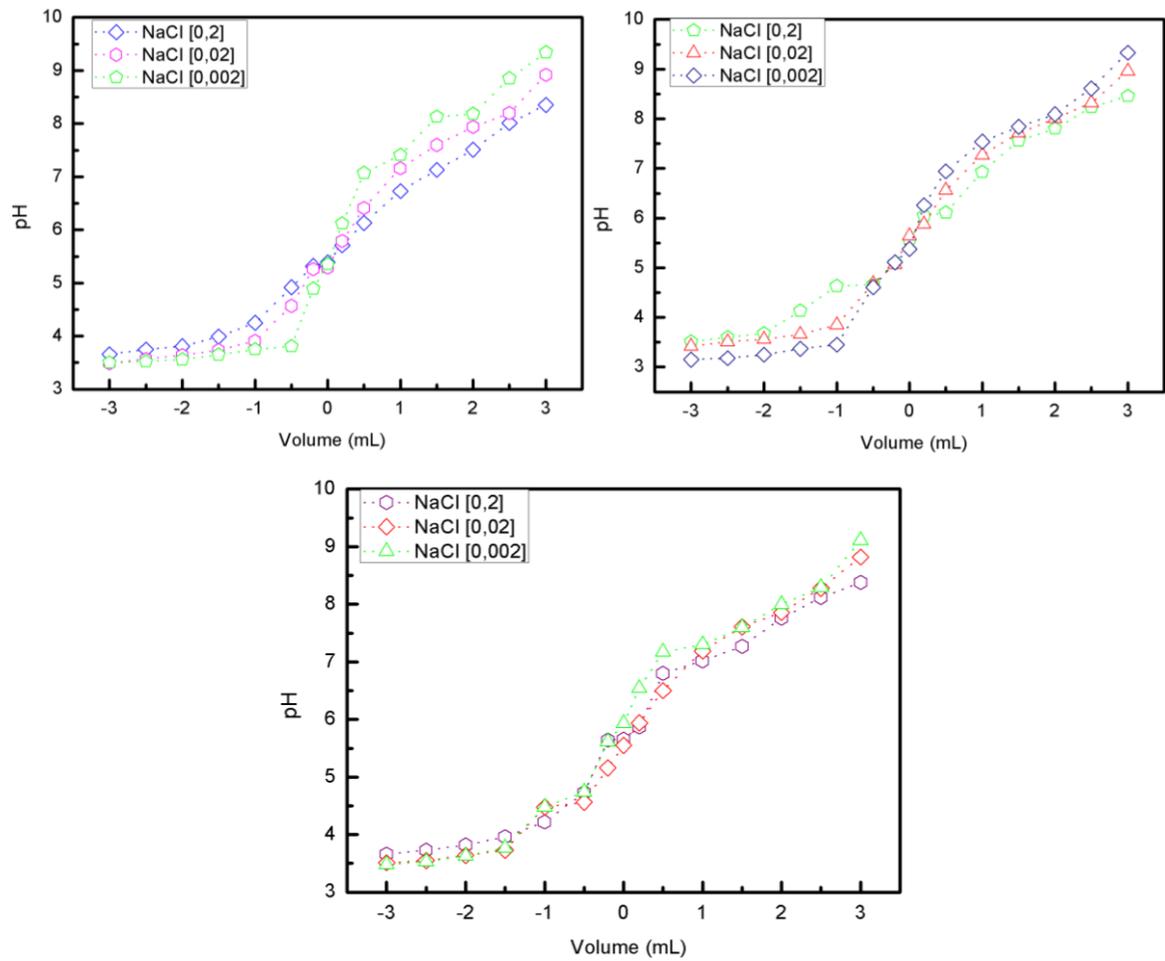


Figura 1. PESN do LVd com MO.

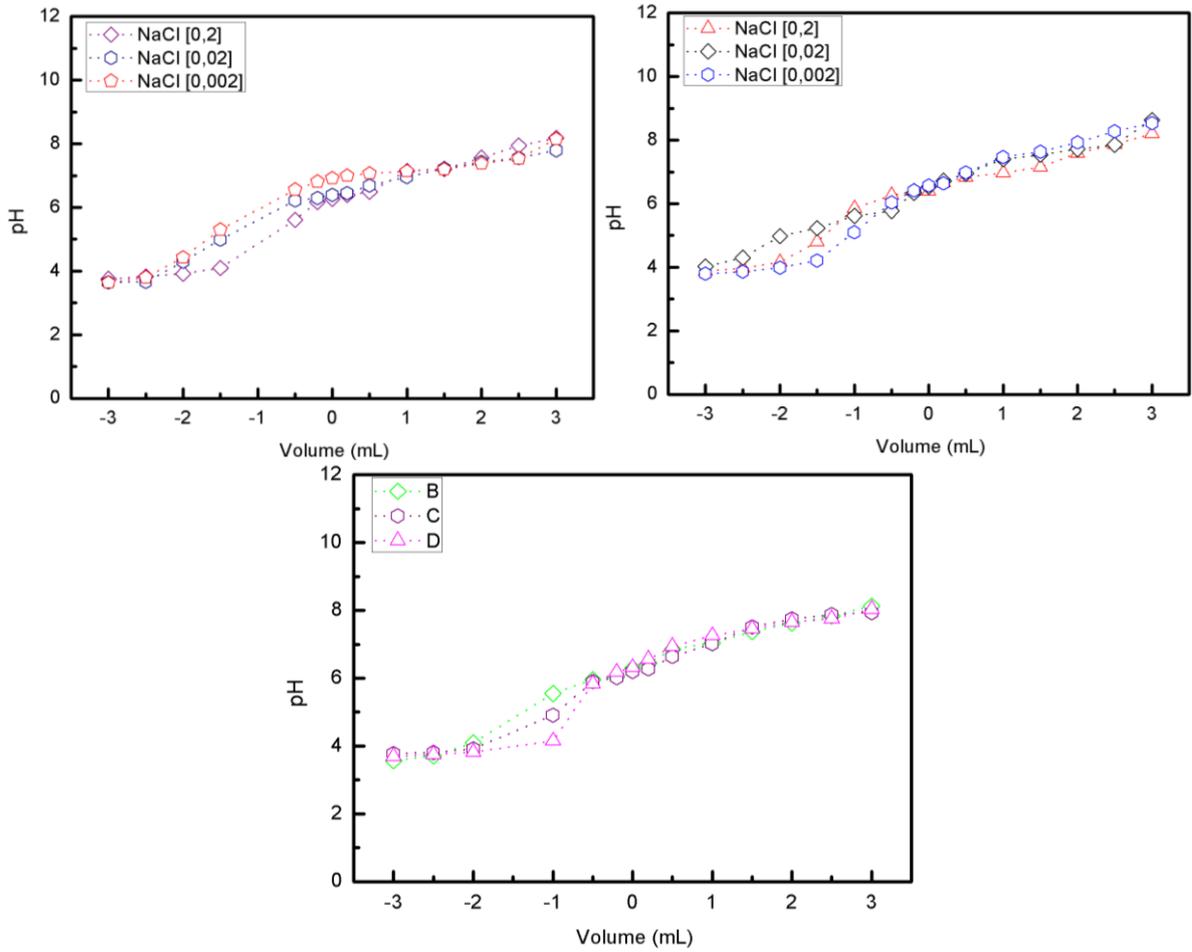


Figura 2. PESN do LVd sem MO.

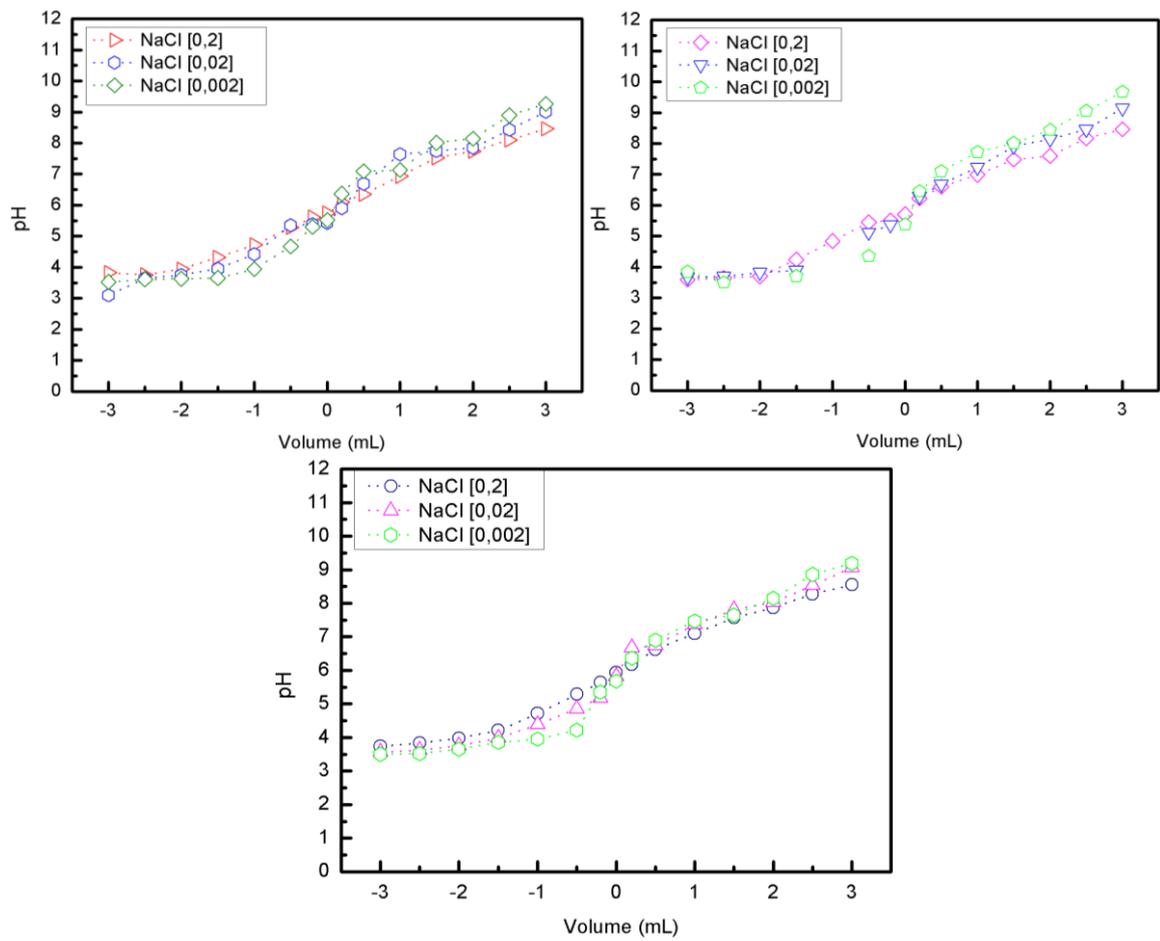


Figura 3. PESN do LAw com MO.

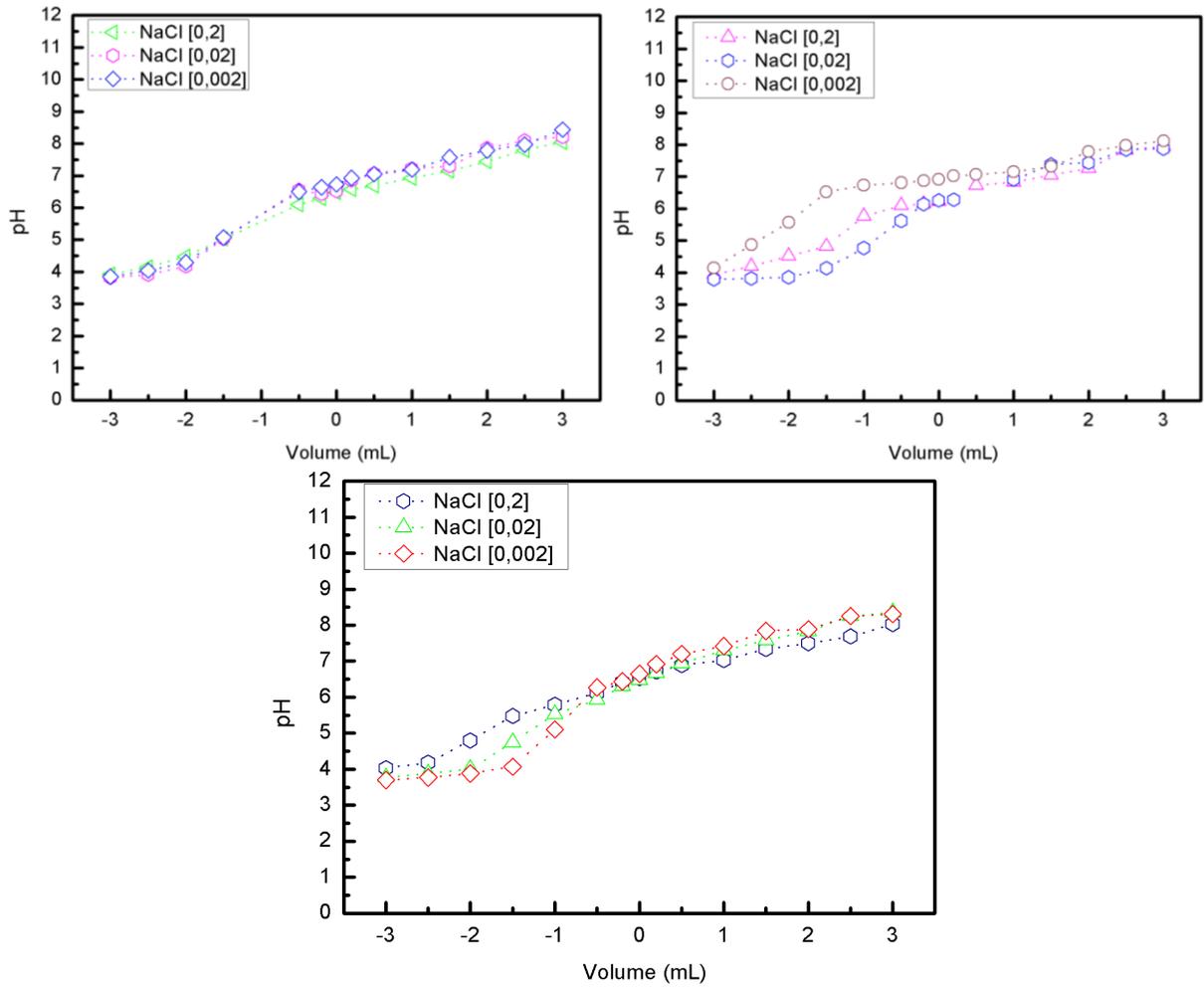


Figura 4. PESN do LAw sem MO.

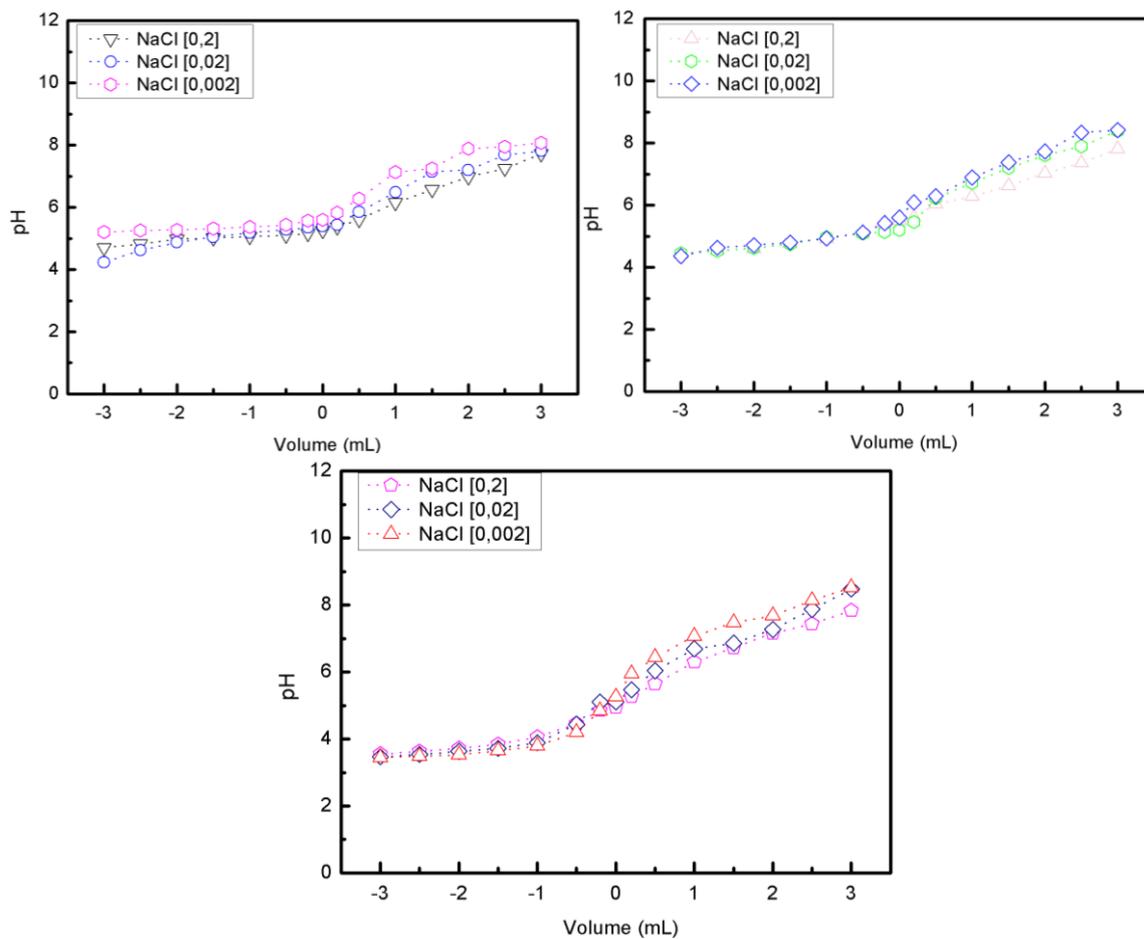


Figura 5. PESN do GXbd com MO.

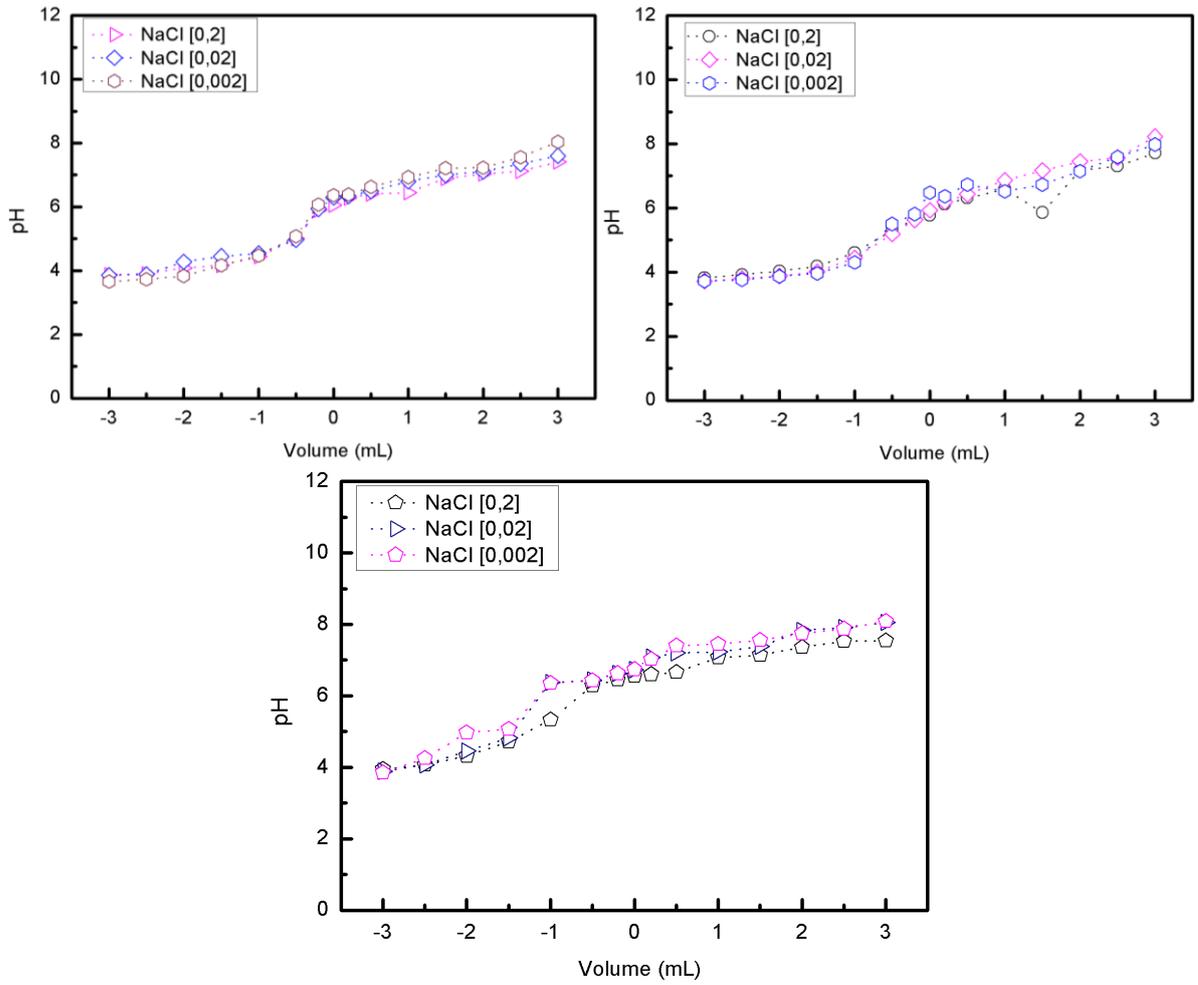


Figura 6. PESN do GXbd sem MO.

9.2 Anexo B – Figuras dos pK obtidos por meio da condutividade

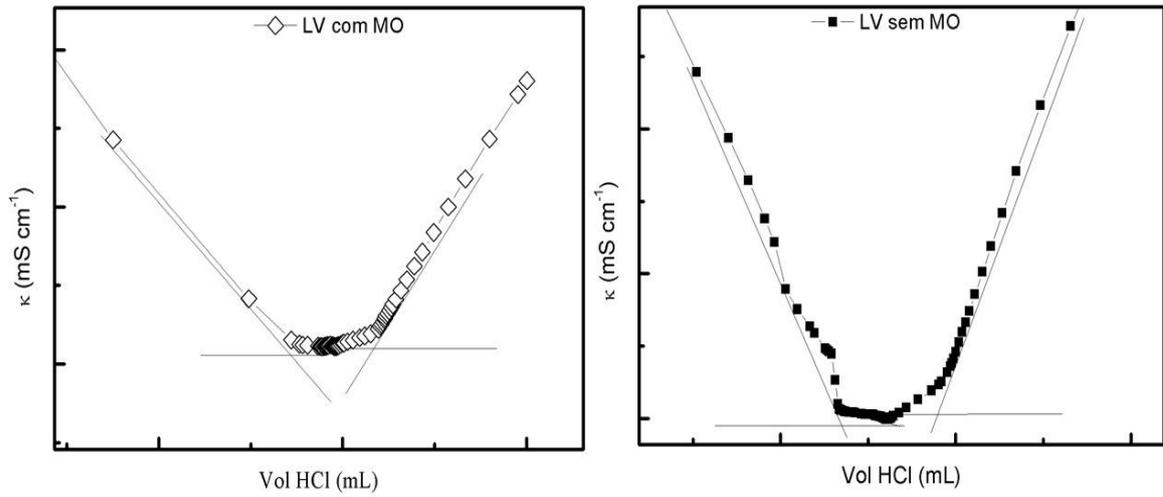


Figura 33. Titulação potenciométrica do Latossolo Vermelho com e sem MO.

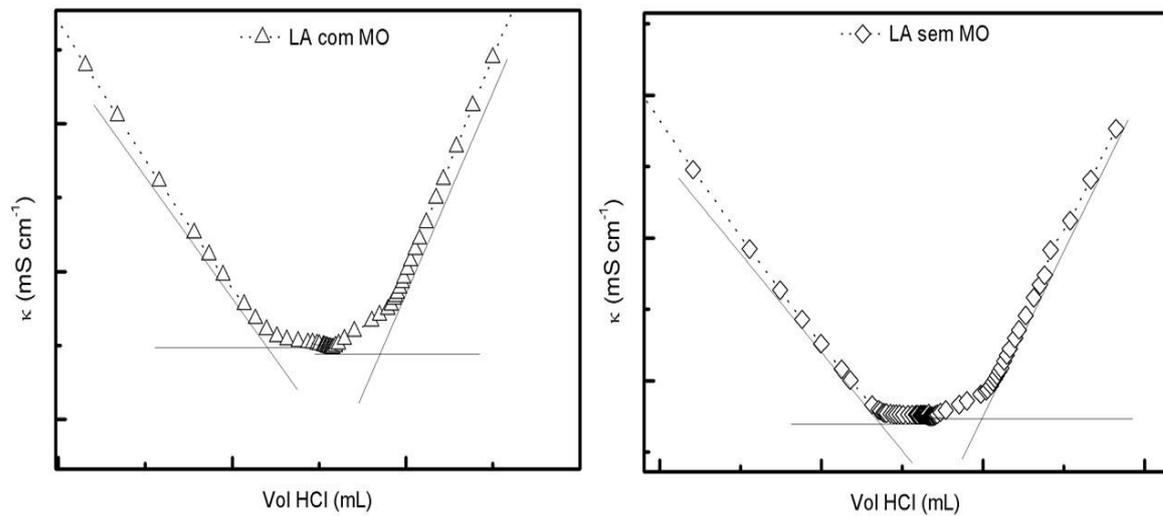


Figura 34. Titulação potenciométrica do Latossolo Amarelo com e sem MO.

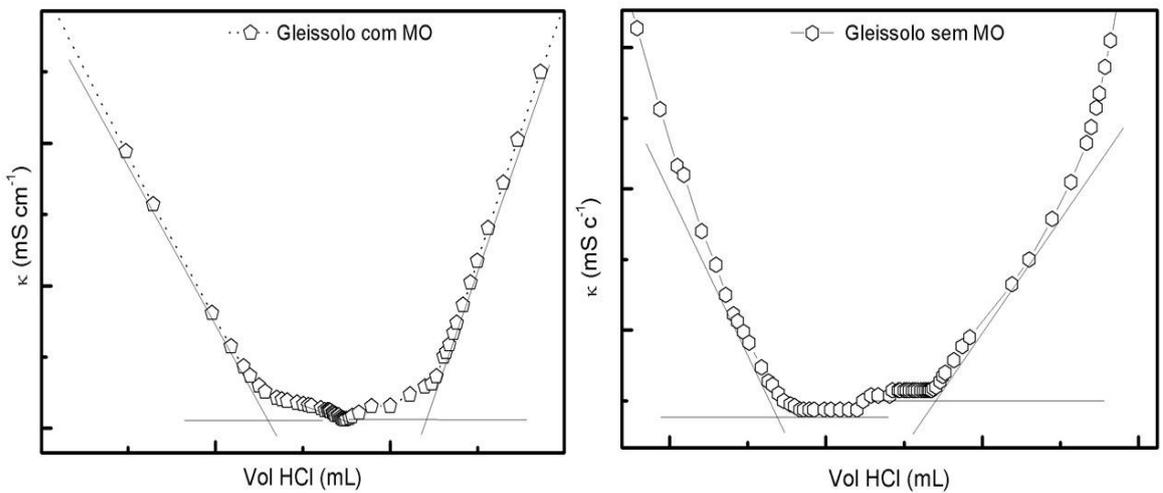


Figura 7. Titulação potenciométrica do Gleissolo com e sem MO.