



## Eletroquímica de solos como indicadora de manejo e conservação de ecossistemas naturais e agrários<sup>(1)</sup>.

Marihus Altoé Baldotto<sup>(2)</sup>; Ary Carlos Xavier Velloso<sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do CNPq, da FAPERJ e da FAPEMIG.

<sup>(2)</sup> Professor; Universidade Federal de Viçosa; Florestal, Minas Gerais; E-mails: [marihus@ufv.br](mailto:marihus@ufv.br);

<sup>(3)</sup> Professor; Universidade Estadual do Norte Fluminense.

**RESUMO:** A química do solo vem estudando o comportamento da fração mineral dos solos tropicais intemperizados, incluindo a eletroquímica, o desenvolvimento de cargas e o fenômeno de adsorção. Devido ao amplo espectro a ser coberto no entendimento do comportamento da fração mineral, somado às dificuldades metodológicas, o estudo da complexa fração orgânica dos solos foi relativamente menos desenvolvido. A atual proposta revisita os primeiros trabalhos referentes à química de solos tropicais, buscando relacioná-los com dados de eletroquímica dos estoques de carbono do solo. O objetivo deste trabalho foi revisar aspectos de eletroquímica de solos, determinar e relacionar os pontos de carga zero, por diferentes métodos, os potenciais da dupla camada elétrica e a eletroquímica do húmus de solos modais brasileiros, em uma sequência típica de intemperismo, visando a gerar informações para o seu manejo e conservação. Os métodos de estimativa dos pontos de carga zero dos solos apresentam resultados variados, mas com a mesma tendência entre os solos. Há predomínio de cargas negativas em ambas as camadas dos solos estudados. As cargas negativas dos colóides estão diretamente associadas à disponibilidade de elétrons do húmus e ambas diminuem com o estágio de intemperismo do solo.

**Termos de indexação:** química do solo; matéria orgânica, ponto de carga zero.

### INTRODUÇÃO

A carga líquida total das partículas dos solos ( $\sigma_p$ ) pode ser positiva, zero ou negativa, segundo a equação 01:  $\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$  (Sposito, 2008). Nessa equação, as variáveis  $\sigma_0$ ,  $\sigma_H$ ,  $\sigma_{is}$  e  $\sigma_{os}$  representam as cargas permanentes, variável, advindas de complexos de superfícies por adsorção específica ("inner sphere") e não específica ("outer sphere"), respectivamente. Na equação 01,  $\sigma_p$  precisa ser balanceada, no caso de diferir de zero, por outro tipo de carga que resulte de íons da solução do solo que não estejam ligados a complexos de superfície, mas sejam adsorvidos pelas partículas do solo, isto é, íons da camada difusa ( $\sigma_D$ ) ou dupla camada elétrica (Stern, 1924;

Sposito, 2008). Esses íons da camada difusa movem-se livremente, na solução do solo, ao mesmo tempo permanecendo nas proximidades das superfícies das partículas para criarem uma carga de superfície efetiva, contrabalançando  $\sigma_p$  (Sposito, 2008).

Para a avaliação global dos constituintes do solo, o valor do Ponto de Carga Zero (PCZ) indica o pH no qual o balanço de cargas dos colóides do solo é nulo, isto é,  $\sigma_p = 0$ . Nesse valor de pH não existe carga líquida relativa aos íons adsorvidos na camada difusa (Sposito, 2008), ou seja,  $\sigma_p + \sigma_D = 0$ . Esse ponto de carga zero assinala a ausência de íons adsorvidos, movendo-se livremente na camada difusa e, também, representa a intensificação das forças entre as partículas responsáveis pelos fechos de coagulação. O PCZ desempenha, portanto, papel importante na formação de agregados e na retenção de íons adsorvidos, contra os efeitos da lixiviação, especialmente nos solos de carga variável (Sposito, 2008). O PCZ é um ponto de referência para se avaliar o sinal da carga líquida da superfície, no pH atual do solo, ou seja, se ela está carregada positivamente ( $\text{pH} < \text{PCZ}$ ), ou negativamente ( $\text{pH} > \text{PCZ}$ ).

Com o PCZ é possível determinar o potencial da dupla camada elétrica ( $\Psi_0$ , mV), pela equação simplificada de Nernst, descrita por Uehara & Gillman (1980), em que o PCZ pode ser estimado pelo PESN e o pH é medido em água. Os valores de PCZ e de  $\Psi_0$  têm diversas aplicações importantes, como as previsões sobre a tendência à floculação e à dispersão dos colóides do solo, o grau de intemperismo e a formação de complexos de superfície (Sposito, 2008).

Baldotto *et al.* (2010) estudaram a eletroquímica das substâncias húmicas, medindo sua capacidade de transferir elétrons, ou seja, geração de cargas negativas no solo. Para planejamento do aumento dos teores de carbono no solo (estabilização e sequestro), é necessário conhecer a relação entre a densidade de carga e seu sinal. Assim, são necessários estudos que relacionem propriedades termodinâmicas da matéria orgânica com a química de superfície dos solos, objetivando o entendimento dos mecanismos de interação entre os compartimentos orgânico e mineral e de



estabilização do húmus nos ecossistemas tropicais (Baldotto *et al.*, 2010).

O objetivo deste trabalho foi revisar aspectos de eletroquímica de solos, determinar e relacionar os pontos de carga zero por diferentes métodos, os potenciais da dupla camada elétrica e a eletroquímica do húmus de solos modais brasileiros em uma sequência típica de intemperismo, visando a gerar informações para o seu manejo e conservação.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Amostras

Foram amostradas as camadas superficial (0 a 20 cm) e subsuperficial (20 a 40 cm) de solos modais descritos durante a I Reunião de Classificação e Correlação de Solos (Embrapa, 1980), em diferentes estádios de intemperismo, classificados como (Embrapa, 2013): Chernossolo Argilúvico Órtico vértico, Chernossolo Rêndzico Saprolítico típico, Luvissoilo Crômico Pálico abrupto, Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e Latossolo Amarelo Coeso típico.

### Atributos dos solos e da matéria orgânica

Os atributos dos solos e da matéria orgânica, determinados e detalhadamente descritos em Baldotto *et al.* (2010), foram reunidos neste trabalho para relacioná-los aos pontos de carga zero e aos potenciais da dupla camada elétrica.

### Determinação do $\Delta pH$ e predição do ponto de carga zero

A determinação do  $\Delta pH$  foi obtida pela equação 02 ( $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$ ). As determinações do pH em água e em KCl foram realizadas, preparando-se suspensões de solo e água destilada e de solo e solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na relação solo: água ou solo :solução igual a 1:2,5, obtida pela adição de 25 mL de água ou de solução a 10 cm<sup>3</sup> de solo, seguida de agitação para completa homogeneização e formação da suspensão. Após 30 a 60 minutos, foi determinado o pH das suspensões. De posse dos dados de pH em KCl e em H<sub>2</sub>O, foi realizada a predição do PCZ pela equação 03 ( $PCZ = 2 \cdot pH_{KCl} - pH_{H_2O}$ ).

### Determinação experimental dos pontos de carga zero

Os pontos de carga zero estimados experimentalmente foram obtidos pelos métodos do ponto de efeito salino nulo (PESN) e do ponto de carga protônica líquida zero (PCPLZ), descritos conforme Sposito (2008).

A partir da estimativa experimental do PCZ pelo método do PESN, foi determinado o potencial da dupla camada elétrica ( $\Psi_o$ , mV), pela equação 04 ( $\Psi_o = 0,059 (PCZ - pH)$ ), empregando-se o valor de pH medido em água.

### Análises estatísticas

A análise dos dados fundamentou-se na estatística descritiva, por se tratar de amostras aleatórias simples (fatores aleatórios). Estimou-se a correlação linear de Pearson entre as variáveis estimadas para a eletroquímica do solo e da matéria orgânica (Steel & Torrie, 1980).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de PCZ, estimados experimentalmente (Figura 1) ou calculados, não foram concordantes (Tabela 1). Essas discrepâncias ocorreram, possivelmente, em função de a concentração de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> ser muito elevada.

Segundo Raij & Peech (1972), de forma geral, a presença de óxidos de ferro e de alumínio tendem a aumentar o PCZ, enquanto a presença de minerais de argila silicatada, com cargas negativas estruturais ou permanentes, tende a diminuir o PCZ. A presença de matéria orgânica, especialmente em solos tropicais muito imtemperezados, tende a reduzir o PCZ, pois seus grupos carboxílicos se dissociam em valores de pH mais baixos que o dos óxidos de ferro e de alumínio. Assim, o PCZ reflete a composição mineralógica e o conteúdo de matéria orgânica de um solo.

Todos os solos estudados apresentaram maior potencial da dupla camada elétrica na camada 0 a 20 cm. Os aumentos dos estoques, da composição de grupos funcionais doadores de carga da matéria orgânica dos solos (que foi muito diferente entre os solos modais) foram acompanhados por diminuição dos valores de PCZ e por mais negativos  $\Psi_o$  (Tabela 5). Esse efeito indica que a preservação e o aumento dos estoques de carbono são primeiro passo para a recuperação das propriedades dos Latossolos (aumentos de CTC e da disponibilidade de nutrientes, simultaneamente à diminuições da adsorção específica de P e da atividade tóxica do Al<sup>3+</sup>).

Os resultados permitiram agrupar os solos pela distância euclidiana (com base na verossimilhança), conforme a figura 2. Solos mais jovens, com maiores estoques de C e mais elevada CTC, permaneceram agrupados separadamente dos solos em mais avançado estágio de intemperismo.

Nesse sentido, os resultados deste trabalho convergem para a necessidade de incrementar a

### Potencial da dupla camada elétrica

qualidade e a quantidade das formas humificadas de carbono orgânico, nos solos tropicais, pois estes tendem às diminuições de CTC e de disponibilidade de bases e aos aumentos de adsorção de P e de acidez, fatores antagonísticos à fertilidade do solo. Infere-se, portanto, que além das tradicionais práticas de manejo e de conservação do solo, incluindo a integração de florestas à lavoura e à pecuária, desenvolvimento de novos fertilizantes, combinando fontes orgânicas, minerais e biológicas (Baldotto *et al.*, 2006), seja a alternativa fundamental para, ciclo após ciclo, inverter o processo de degradação de muitas áreas tropicais, como os solos antropogênicos, os quais são o registro de sucesso tecnológico de adubações orgânico-minerais, em sistemas agroflorestais.

## CONCLUSÕES

Os resultados possibilitaram concluir que os métodos de estimativa do ponto de carga zero (PCZ) apresentam a mesma tendência entre os solos, porém tendo magnitude de resultados variada, evidenciando que a interpretação do valor depende do método usado.

Todos os solos estudados mostram carga líquida negativa, em ambas as camadas amostradas, com menores valores de PCZ e mais negativos  $\Psi_0$  na camada superficial.

Os solos mais imtemperizados apresentam maiores valores de PCZ (tendência ao caráter mais eletropositivo), valores menos negativos de  $\Psi_0$  (menor densidade de carga negativa) e menor estoque de carbono.

Os valores estimados para o PCZ e para o  $\Psi_0$  relacionam-se, significativamente, com outros atributos físico-químicos fundamentais dos solos e, especialmente, com a eletroquímica da matéria orgânica dos solos, indicando sua forte participação na geração de cargas negativas (capacidade de transferir elétrons).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Faperj, à Fapemig e à Funarbe, pelos financiamentos aos projetos que resultaram no presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

BALDOTTO, M. A. Propriedades redox e grupos funcionais de ácidos húmicos. Tese de Doutorado. 2006. Universidade Estadual do Norte Fluminense "Darcy Ribeiro", Campos dos Goytacazes. 100p.

BALDOTTO, M. A.; CANELA, M. C.; CANELLAS, L. P.; DOBBS, L.B.; VELLOSO, A. C. X. Redox index of soil

carbon stability. Revista Brasileira de Ciências do Solo, 34: 1543-1551, 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. I Reunião de Classificação e Correlação de Solos. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 1980. 79p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 2013. 353p.

SPOSITO G. The chemistry of soils. 3.ed. New York: Oxford, 2008. 330p.

STEEL, R. G. D. & TORRIE, J. H. Principles and procedures of statistics. 2.ed. New York: Ed. McGraw-Hill, 1980. 633p.

UEHARA, G. & GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: II. Experimental. Soil Science Society America Journal, 44: 252-255, 1980.

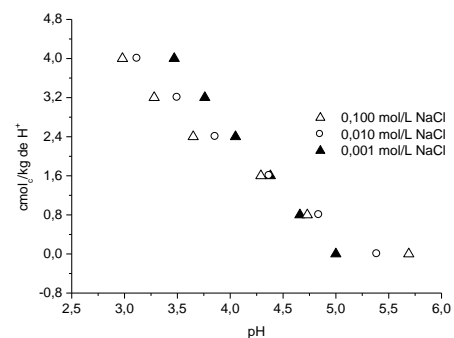


Figura 1. Adsorção de  $H^+$  e de  $OH^-$  de acordo com os valores de pH para as três curvas de titulação de 5 g de TFSA de um Chernossolo suspenso em 25 mL das diferentes concentrações de NaCl. O valor de pH no ponto de cruzamento das curvas é definido como o de efeito salino nulo (PESN = 4,35).

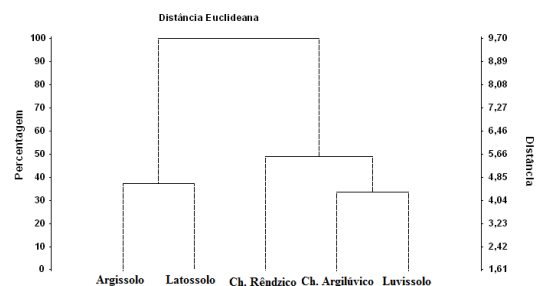


Figura 2. Dendrograma, utilizando a distância Euclidiana, obtido pela análise multivariada de todos os atributos dos solos amostrados apresentados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4.



**Tabela 1.** Valores de carbono orgânico (Corg), índice redox de estabilidade do carbono – *Redox Index of Carbono Stability* (RICS), pH em água e solução de KCl 1 mol/L,  $\Delta$ pH, Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN)- calculado e experimental, Ponto de Carga Protônica Líquida Zero (PCPLZ) e Potencial da Dupla Camada Elétrica ( $\Psi_0$ )

Amostra	Camada cm	Corg g kg <sup>-1</sup>	RICS <sup>(1)</sup> mol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>	pH		$\Delta$ pH <sup>(2)</sup>	PCZ (PESN)		PCPLZ	$\Psi_0$ <sup>(4)</sup> mV
				KCl	H <sub>2</sub> O		Equação <sup>(3)</sup>	Experimental		
Chernossolo Rêndzico	0-20	22,6	46,87	6,8	7,0	-0,20	6,60	4,26	4,31	-162
	20-40	19,1	42,16	6,9	7,2	-0,30	6,60	3,66	4,00	-209
Chernossolo Argilúvico	0-20	17,2	44,00	5,8	6,6	-0,80	5,00	3,25	5,15	-198
	20-40	7,9	41,23	5,9	6,5	-0,60	5,30	3,18	5,38	-196
Luvissolo Crômico	0-20	16,2	38,35	5,0	6,6	-1,60	3,40	3,58	5,17	-178
	20-40	5,1	33,12	5,1	6,5	-1,40	3,70	3,44	5,29	-181
Argissolo Vermelho -Amarelo	0-20	13,6	14,35	5,4	6,4	-1,00	4,40	4,35	5,30	-121
	20-40	3,0	16,32	5,2	6,2	-1,00	4,20	3,81	5,75	-141
Latosolo Amarelo	0-20	13,1	0,50	4,3	5,5	-1,20	3,10	3,84	5,35	-98
	20-40	3,0	0,06	4,8	5,6	-0,80	4,00	5,05	5,63	-21

<sup>(1)</sup> RICS = *Redox Index of Carbono Stability* (Baldotto et al., 2010); <sup>(2)</sup>  $\Delta$ pH = pH<sub>KCl</sub> - pH<sub>H2O</sub>; <sup>(3)</sup> PCZ = 2 . pH<sub>KCl</sub> - pH<sub>H2O</sub>; <sup>(4)</sup>  $\Psi_0$  = 0,059 (PCZ - pH), sendo o PCZ estimado pelo PESN e o pH medido em H<sub>2</sub>O.