

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA

**EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO SALINA
NA COAGULAÇÃO E DISPERSÃO DE LATOSSOLOS DO
DISTRITO FEDERAL**

LARA GUEDES DE AQUINO

Brasília, DF
Julho de 2016

LARA GUEDES DE AQUINO

**EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO SALINA
NA COAGULAÇÃO E DISPERSÃO DE LATOSSOLOS DO
DISTRITO FEDERAL**

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília-UnB, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheira Agrônoma.

Orientador: Prof. Dr. TAIRONE PAIVA LEÃO

**Brasília, DF
Julho de 2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

AQUINO, Lara Guedes de

“EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO SALINA NA COAGULAÇÃO E DISPERSÃO DE LATOSSOLOS DO DISTRITO FEDERAL”.

Orientação: Tairone Paiva Leão, Brasília 2016. 53 páginas. Monografia de Graduação (G) – Universidade de Brasília / Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2016.

1. Estabilidade coloidal 2. Latossolos 3. Concentração Crítica de Coagulação

I. LEÃO, T.P. II. Drº.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

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, 53 páginas. Monografia.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: LARA GUEDES DE AQUINO

Título da Monografia de Conclusão de Curso: Efeito do pH e da concentração salina na coagulação e dispersão de Latossolos do Distrito Federal

Grau: 3º**Ano:** 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta monografia de graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de graduação pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

LARA GUEDES DE AQUINO

CPF: 031.042.861-08

SQS 103, bloco B, apartamento 104, CEP: 70342 020, Asa Sul, DF. Brasil

(61) 98143 4033/ email: lara.aquino02@hotmail.com

LARA GUEDES DE AQUINO

**EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO SALINA
NA COAGULAÇÃO E DISPERSÃO DE LATOSSOLOS DO
DISTRITO FEDERAL**

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília-UnB, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheira Agrônoma.

Orientador: Prof. Dr. TAIRONE PAIVA LEÃO

BANCA EXAMINADORA:

Tairone Paiva Leão
Doutor, Universidade de Brasília (FAV/UnB)
Orientador / email: tleao@unb.br

Jader Galba Busato
Doutor, Universidade de Brasília (FAV/UnB)
(Examinador Interno)

Alex Fabiano Cortez Campos
Doutor, Universidade de Brasília (FUP/UnB)
(Examinador Externo)

DEDICATÓRIA

Para Kildery Reis, meu amigo-irmão, dedico esse trabalho. 'Cause I'll always remember you the same...happy as a new dawn, steady as the stars in the woods, with your head up and your heart strong.

*May the road rise up to meet you
May the wind be always at your back
May the sun shine warm upon your face
And the rain fall soft upon your fields
And until we meet again
May God hold you in the hollow of his hand*

Irish Blessing

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro agradecimento é verdadeiramente para o meu orientador, Tairone. Por toda a paciência, compreensão, profissionalismo, ajuda e elucidações, especialmente nessa etapa final do trabalho.

À equipe dos Laboratórios de Química e Matéria Orgânica do Solo, liderados pelos professores Jader Busato e Cícero Célio, agradeço pela permissão e ajuda nas atividades laboratoriais. Em especial a Alan Mól, pelas explicações e companhia e Luiz Santos e Lucas Melo, pela realização das análises de densidade de cargas dos solos.

Aos professores Jader Busato e Alex Campos, agradeço por terem aceitado o convite de participação na banca.

Para Alessandro Veloso, agradeço pela prestatividade sempre demonstrada e sugestões dadas.

Para minha amiga Mary, agradeço por sempre ter me incentivado a ser uma pessoa, aluna e futura profissional melhor. Obrigada por todos os cadernos, apostilas, xerox e materiais emprestados ao longo do curso!

À Loulou, amiga de sensibilidade ímpar, por ser um exemplo de aluna e profissional dedicada. Não tem como pensar na UnB e não lembrar de você.

Para a família CsF, em especial para a Jeni, Dani, Thu, Rach, Caca, Shell, Helenita, Ítala e Gui. Sou grata por pela nova visão que ganhei da vida acadêmica, pessoal e profissional com vocês. Foi e é lindo, gente.

Para a galera do BM, Léo, Mari, Barbarra, Cathe, Jas, Thata, Djane, Tai, Karen, Daniboy, Laroca, Maíra, Igor, Diego, Gui, Pedrão, Lucas, Erick, André e Ana Paula, obrigada por terem sido o melhor semestre que eu poderia entrar!

Para Selma Magiotto, professora e pessoa maravilhosa, por ter sempre me ouvido e ajudado com palavras e conselhos valiosos.

Para o Kil, simplesmente por ter me feito sentir confiante e especial (empoderada!) e por todos os momentos de troca únicos que passamos.

E por fim, para minha mãe, Magda, e meu irmão, Igor. Por tudo o que já passamos. Sem tirar, nem pôr. Obrigada pela paciência e tentativa de ajuda nos últimos tempos. Amo vocês!

AQUINO, LARA GUEDES DE. **Efeito do pH da solução e da concentração salina na coagulação e dispersão de Latossolos do Distrito Federal**. 2016. Monografia (Bacharelado em Agronomia). Universidade de Brasília – UnB.

RESUMO

Os Latossolos são solos altamente intemperizados que possuem vasta distribuição no território brasileiro, com boa representatividade no Distrito Federal (DF). O comportamento químico destes solos é condicionado pelo desenvolvimento e balanço de cargas nas superfícies de suas partículas coloidais. O estudo destas cargas possibilita o entendimento de diversos fenômenos físico-químicos que ocorrem nos solos. O objetivo desse trabalho foi investigar o efeito da variação do pH e da concentração salina no comportamento de coagulação e dispersão de dois solos altamente intemperizados do DF, um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Foram preparadas soluções dispersantes de NaOH nas concentrações de 1, 10 e 100 mmol L⁻¹ e 0,05 g/L de solo. As soluções dispersas eram obtidas por meio de agitação mecânica a 180 RPM por 3h e tiveram seu pH alterado para valores aproximados a 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12, por meio da adição de HCl. Após 24h, realizava-se a leitura da transmitância por espectrofotometria a um comprimento de onda de 420 nm. Para a concentração salina de 1 mmol L⁻¹, a variação de pH não alterou a condição coagulada das soluções, mas para as concentrações seguintes, a estabilidade coloidal foi afetada. Nos pHs 2-4, houve coagulação, seguida por dispersão em 4-6, novamente coagulação na faixa de pHs entre 6 e 8 e redispersão na faixa de 10 a 12.

Palavras-chave: Estabilidade coloidal, Solos altamente intemperizados, Concentração Crítica de Coagulação

ABSTRACT

Oxisols are highly weathered soils that have wide distribution in Brazilian territory, with good representation in Distrito Federal (DF). The chemical behavior of these soils is conditioned to the development and balance of charges on the surfaces of soil colloidal particles. The study of these charges allows the understanding of various physical and chemical phenomena that occur in soils. The aim of this study was to investigate the effect of pH variation and salt concentration in the coagulation and dispersion behavior of two highly weathered Oxisols (Ferralsols) of Distrito Federal. Dispersing NaOH solutions were prepared in the concentrations of 1, 10 and 100 mmol L⁻¹ and 0.05 g/L of soil. The dispersed solutions were obtained by mechanical agitation at 180 RPM for 3h, and had its pH changed to approximated values of 2, 4, 6, 7, 8, 10 and 12 by the addition of HCl. After 24 hours, the transmittance of the solutions was measured by spectrophotometry with a wavelength of 420 nm. For the salt concentration of 1 mmol L⁻¹, the pH change did not alter the coagulated condition of the solutions, but at the following concentrations, the colloidal stability was affected. At pH 2-4, there was coagulation, followed by dispersion in 4-6, again coagulation in pH range between 6 and 8 and redispersion in the range of 10 to 12.

Key-words: Colloidal stability, Highly weathered soils, Critical Coagulation Concentration

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação idealizada da estrutura da caulinita.....	16
Figura 2. Representação da vista lateral do processo de substituição isomórfica em um argilomineral 2:1.	19
Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de protonação ou deprotonação para a formação de carga superficial positiva ou negativa	20
Figura 4. Representação da dupla camada de Helmholtz.....	21
Figura 5. Representação geral do modelo da dupla camada elétrica de Stern.	23
Figura 6. Perfis esquemáticos da energia versus distância em uma interação DLVO. .	27
Figura 7. Localização da área de retirada das amostras de solo.	32
Figura 8. Perfis de um Latossolo Vermelho e um Latossolo Vermelho-Amarelo	33
Figura 9. Leitura da transmitância por espectrofotometria	34
Figura 10. Análise de difratometria de raio- x para o LV: (a) Aquecida a 500°C, (b) Concentração de óxidos de ferro e (c) Amostras normais.....	36
Figura 11. Análise de difratometria de raio- x para o LVA: (a) Aquecida a 500°C, (b) Concentração de óxidos de ferro e (c) Amostras normais.....	36
Figura 12. Transmitância em função do pH para a concentração de 1 mmol L ⁻¹ para o LV e LVA.....	39
Figura 13. Transmitância em função do pH para a concentração de 10 mmol L ⁻¹ para o LV e LVA.....	40
Figura 14. Transmitância em função do pH para a concentração de 100 mmol L ⁻¹ para o LV e LVA.....	42
Figura 15. Transmitância versus pH da solução para dados de todos os solos e repetições agrupados.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização química, física e mineralógica dos solos utilizados.....35

Tabela 2. Quantificação de cargas permanentes e variáveis dos solos utilizados.....38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Nanopartículas e importância das dispersões coloidais	14
2.2. Os coloides naturais.....	15
2.3. Mecanismos de geração de cargas em coloides naturais.....	18
2.4. A dupla camada elétrica	20
2.5. Caracterização das cargas superficiais por meio do balanço de cargas	23
2.6. Pontos de carga zero e suas representações.....	24
2.7. Aspectos gerais da estabilidade em sistemas coloidais	25
2.7.1. Concentração crítica de coagulação (CCC) e efeito do pH	28
2.7.2. Efeito da matéria orgânica	29
3. OBJETIVOS.....	31
3.1. Objetivo geral.....	31
3.2. Objetivos específicos.....	31
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1. Procedimentos de campo.....	32
4.2. Procedimentos em laboratório.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. Caracterização dos solos utilizados no experimento.....	35
5.2. Ensaio de coagulação.....	38
5.3. Possíveis aplicações e estudos futuros	44
6. CONCLUSÕES	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

Os Latossolos são solos típicos de regiões tropicais e equatoriais, sendo uma classe de evolução muito avançada, com atuação expressiva do processo de ferralitização, resultando em intemperização intensa dos minerais primários e mesmo secundários menos resistentes, e concentração relativa de argilominerais e óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Essa classe de solo possui horizonte diagnóstico B latossólico, que inclui, entre suas características, uma espessura mínima de 50 cm, presença de estrutura forte muito pequena a pequena granular, grande estabilidade de agregados, textura franco-arenosa ou mais fina e baixos teores de silte (EMBRAPA, 2013).

A classe dos Latossolos possui boa representatividade no Distrito Federal, onde 38,65% da área corresponde aos Latossolos Vermelhos (LV) e 15,83% aos Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA) (MOTTA et al., 2002). Na paisagem, estes solos costumam se desenvolver em relevo plano a suave ondulado (REATTO et al., 1998; KER, 2003; EMBRAPA, 2013), podendo ocorrer em áreas mais acidentadas, inclusive regiões montanhosas (EMBRAPA, 2013). As principais diferenças entre esses solos podem ser constatadas em sua cor (os LV possuem predominância de hematita, óxido de Fe de coloração avermelhada, enquanto os LVA, de goethita, óxido de coloração amarelada) e no desenvolvimento de horizontes concrecionários e litoplínticos nos LVA (GOMES et al., 2004).

Devido ao alto grau de intemperismo e por influência de sua mineralogia, os Latossolos possuem boas características físicas, como alta profundidade e permeabilidade e boa porosidade. No entanto, no que tange às características químicas, possuem algumas consideradas indesejáveis agronomicamente, como acidez, baixas saturação por bases e capacidade de troca catiônica (CTC), e ponto de carga zero (PCZ) elevado (FONTES et al., 2001; KER, 2003; OLIVEIRA et al., 2004; EMBRAPA, 2013).

A fração fina do solo pode ser considerada um sistema coloidal, uma vez que possui uma fase dispersa, constituída de partículas de dimensões entre 1 μm e 1 nm, e um meio de dispersão (ar e água). Essas partículas podem ser minerais, orgânicas ou organominerais e possuem como propriedade característica o fato de não se dissolverem prontamente em soluções aquosas, permanecendo como partículas sólidas identificáveis (SPOSITO, 2008). Outra característica de suma importância é a presença de cargas

elétricas em suas superfícies. O estudo de tais cargas é responsável pelo entendimento de diversos fenômenos físico-químicos que ocorrem nos solos e vem aumentando muito nos últimos anos, especialmente após o trabalho de 1972 de Rajj & Peech (FONTES et al., 2001).

As cargas elétricas superficiais das partículas coloidais do solo são divididas em estruturais (ou permanentes) e variáveis. As cargas permanentes são resultado de substituições isomórficas que ocorrem nas estruturas minerais e como consequência de falhas estruturais físicas e imperfeições internas (ESSINGTON, 2004). As cargas variáveis são geradas por meio da protonação ou deprotonação na superfície dos coloides do solo, sendo, portanto, dependentes do pH do meio (PARKS & BRUYN, 1962). Nos solos altamente intemperizados, as cargas são majoritariamente variáveis. Devido a essa característica anfotérica, desenvolveu-se um conceito muito utilizado no estudo da eletroquímica de superfície desses solos, o do ponto de carga zero (PCZ), a princípio definido como o pH no qual a carga líquida da superfície é reduzida a zero (SPOSITO, 2008).

Sistemas coloidais dispersos sofrem a ação de forças inerciais provenientes das moléculas do meio de dispersão (causando movimento Browniano), forças externas, como a gravidade, forças de cisalhamento e forças interpartículas (LEÃO et al., 2013). As interações interpartículas em coloides são influenciadas por diversos fatores, como força iônica da solução, temperatura e pH do meio (CAMPOS, 2005). Criada há mais de 60 anos por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, a teoria DLVO é a mais frequentemente utilizada no estudo da estabilidade de coloides carregados (CAMPOS, 2005). Essa teoria sugere que um sistema coloidal mantém sua estabilidade (se encontra disperso) se as forças de caráter repulsivo da dupla camada elétrica predominam sobre as forças atrativas de van der Waals. No entanto, se não houver uma repulsão suficientemente alta, o sistema se torna instável, e ocorre o fenômeno de coagulação.

Com base no exposto, tem-se como hipótese deste trabalho que o pH das soluções e a concentração salina afetam o comportamento de dispersão e coagulação de dois solos oxídicos e o objetivo foi investigar o efeito da variação do pH e da concentração salina no comportamento de coagulação e dispersão de dois solos altamente intemperizados do Distrito Federal, um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanopartículas e importância das dispersões coloidais

A definição mais simples de uma dispersão coloidal é a de um sistema composto por duas fases, em que uma fase, denominada de fase dispersa, encontra-se em uma segunda fase, o meio de dispersão (VINCENT, 2005). Os componentes da fase dispersa apresentam, pelo menos, uma de suas dimensões entre 1 μm e 1 nm. São, portanto, partículas maiores que a maior parte das moléculas, e, no entanto, pequenas demais para serem vistas com um microscópio óptico (BENEDITO, 2010).

Dispersões coloidais vêm sendo utilizadas pelo homem desde o primórdio das civilizações. Os pigmentos utilizados para a pintura das paredes das cavernas e dispersões de argila para fabricação de utensílios de cerâmica são exemplos de sistemas coloidais (JÚNIOR & VARANDA, 1999).

O início do estudo moderno desses materiais foi introduzido por Thomas Graham, em 1861, considerado posteriormente “o pai dos coloides” (JÚNIOR & VARANDA, 1999; BENEDITO, 2010). Em uma pesquisa sobre a difusão da matéria nos estados líquido e gasoso, Graham utilizou, entre outros materiais, a goma arábica, advindo daí o termo coloide, que, em grego, significa “cola”. Outro pesquisador que contribuiu significativamente para o avanço da química dos coloides foi o italiano Francesco Selmi, que entre 1845 e 1850 investigou o estudo sistemático de coloides inorgânicos, principalmente cloreto de prata, azul da Prússia e enxofre (JÚNIOR & VARANDA, 1999). Posteriormente, em 1917, o químico alemão Carl Wilhelm Wolfgang Ostwald escreveu o livro “O mundo das dimensões desprezadas”, em que se referia às partículas coloidais (VINCENT, 2005).

Os coloides estão inseridos rotineiramente em nosso cotidiano. Produtos de higiene pessoal como sabões, xampu, pasta de dente e desodorante aerossol são dispersões coloidais; produtos alimentícios como leite, manteiga, sorvete, geleias e maionese são apenas alguns exemplos de sistemas coloidais polidispersos (constituídos de partículas de tamanhos diferentes) que utilizamos (JÚNIOR & VARANDA, 1999; VINCENT, 2005).

Atualmente, os sistemas coloidais são objeto de estudo da denominada “Interface and Colloid Science” (BENEDITO, 2010), que está intrinsecamente ligada à nanociência e nanotecnologia. Conforme discutido por Campos (2005), estas áreas do

conhecimento não são mais promessa para o futuro, estando presentes no mercado mundial sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados, como microprocessadores, e nas tintas usadas em impressoras. Reconhecendo a importância da nanotecnologia, a Agência Brasileira de Desenvolvimento Tecnológico (ABDI, 2010), lançou uma cartilha sobre os panoramas e perspectivas do mercado brasileiro e mundial para essas tecnologias, com a previsão de que até 2015, esse mercado geraria cerca de um trilhão de dólares.

2.2. Os coloides naturais

Na natureza, os solos e as águas naturais contêm muitos materiais dispersos de dimensões coloidais. Estudos envolvendo esses materiais e a estabilidade coloidal têm sido feitos visando possíveis contribuições no tratamento de água potável, das águas residuais e em meios aquosos naturais (SMITH, 1919; VAN BENSCHOTEN & EDZWALD, 1990; LU et al., 1992; BAALOUSHA, 2008).

Nos solos, os principais constituintes da fração coloidal são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio) (SODRÉ et al., 2000). Embora alguns destes constituintes tenham dimensões superiores a 1µm, pode-se considerar que eles mantêm as propriedades características dos coloides.

Em solos de regiões temperadas, ainda não sujeitos a um estágio avançado de intemperismo, predominam as argilas silicatadas. Este grupo de argilas é constituído de duas unidades estruturais básicas, o tetraedro de sílica (formado por ligações de um átomo de Si a quatro átomos de oxigênio) e o octaedro de alumina (formado por um átomo de Al ligado a seis átomos de oxigênio). Estes tetraedros podem fazer ligações entre si, formando uma camada contínua, dando origem aos filossilicatos. Os octaedros podem se ligar de forma semelhante (NOVAIS & MELLO, 2007). Ainda segundo estes autores, as estruturas cristalográficas das argilas silicatadas são constituídas de camadas alternadas de tetraedros e octaedros, ligadas entre si por átomos de oxigênio comuns aos átomos de Si e de Al. O número de camadas tetraédricas para camadas octaédricas permite classificar essas argilas em dois grupos: as dos argilominerais 2:1 e 1:1. Destacam-se entre as argilas silicatadas as caulinitas, as montmorilonitas e as ilitas.

A caulinita é um importante exemplo de argilomineral 1:1, visto que é praticamente o único mineral silicatado presente em quantidade expressiva nos solos altamente intemperizados (FONTES et al., 2001). Esse mineral apresenta pequena

superfície específica e crescimento preferencial no plano X-Y (largura e comprimento) em relação ao eixo Z (espessura); como consequência, a caulinita pertence à classe dos filossilicatos e se apresenta na forma de placas (Figura 1). Além disso, suas camadas ligam-se por meio de pontes de hidrogênio, não permitindo a expansão do mineral e o acesso da solução do solo a essa região (MELO & WYPYCH, 2009).

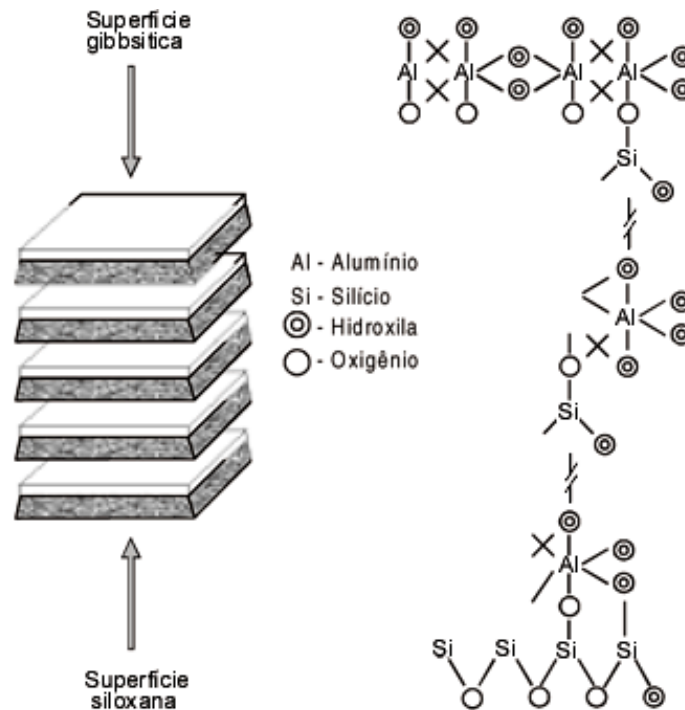


Figura 1. Representação idealizada da estrutura da caulinita (FONTES, 1996).

A montmorilonita e a illita são argilominerais do tipo 2:1, portanto, caracterizam-se por um arranjo de duas lâminas de tetraedro para uma de octaedro, ligadas rigidamente por átomos de hidrogênio. No entanto, nas illitas, essas unidades cristalográficas ligam-se entre si fortemente, normalmente por íons de potássio, enquanto que nas montmorilonitas essas ligações se dão por moléculas de H₂O e cátions da solução. Como consequência, há uma superfície total maior nesse mineral e sua expansão é possibilitada e maior que nas illitas (NOVAIS & MELLO, 2007).

Também constituintes coloidais dos solos, os óxidos e hidróxidos de Fe e Al têm bastante importância nos solos tropicais, pois frequentemente são predominantes na fração argila destes solos, juntamente com a caulinita. Os óxidos são resultado da combinação do oxigênio com metais e metalóides, enquanto que os hidróxidos são caracterizados pela presença de OH como elemento principal (ZANARDO & JÚNIOR,

2009). De acordo com Schwertmann & Taylor (1989), os óxidos de ferro são os mais abundantes óxidos metálicos presentes nos solos naturais, sendo o segundo grupo de minerais presentes em solos tropicais altamente intemperizados. Entre os oxi-hidróxidos de ferro, destacam-se a goethita e a hematita, e entre os de alumínio, a gibbsita.

A goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) confere aos solos uma coloração amarelada, característica dos LVA, por exemplo. Estruturalmente, ela consiste em planos de átomos de oxigênio e hidroxila em empacotamento denso hexagonal ao longo do eixo X com os íons Fe^{3+} ocupando 2/3 dos sítios octaedrais e arranjados em correntes duplas ao longo do eixo Z (FONTES et al., 2001).

A hematita (Fe_2O_3) é o segundo óxido de Fe mais abundante na natureza (SAMBATTI et al., 2002; COSTA & BIGHAM, 2009). Sua estrutura consiste em planos de átomos de oxigênio em empacotamento denso hexagonal em sequência ao longo do eixo cristalográfico Z. Íons Fe^{3+} ocupam 2/3 dos espaços octaedrais, onde cada Fe é rodeado por seis oxigênios, e cada oxigênio é compartilhado por quatro íons de Fe^{3+} . (FONTES et al., 2001). É responsável pela coloração avermelhada do solo, característica dos LV.

Em comparação aos óxidos de Fe, existem menos estudos lidando com os óxidos de Al. No entanto, sabe-se que eles apresentam elevada área superficial específica (100 a $220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (KÄMPF et al., 2009). A gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é formada pelo empilhamento de dois planos de hidroxila em empacotamento denso como íon Al^{3+} . O Al aparece em 2/3 dos espaços octaedrais e são distribuídos formando anéis hexagonais (FONTES et al., 2001).

Por fim, os materiais orgânicos constituem o último grupo dos coloides naturais do solo. A matéria orgânica do solo (MOS) é composta por diferentes frações em diferentes estágios de decomposição, compostos humificados e materiais carbonizados, associados ou não à fração mineral, além dos organismos vivos como raízes e os constituintes da fauna edáfica (ROSCOE & MACHADO, 2002). A MOS se associa facilmente com os minerais da fração argila (OADES et al., 1987). Essa associação é dependente das propriedades das superfícies externas dos minerais, já que a maioria das moléculas orgânicas são grandes demais para ocupar as entrecamadas dos filossilicatos (SCHULTEN & LEINWEBER, 2000). Dessa forma, a natureza anfótera dos grupos funcionais na superfície dos oxi-hidróxidos de Fe e Al devem interagir fortemente com os grupos carboxílicos no material orgânico (OADES et al., 1987).

2.3 Mecanismos de geração de cargas em coloides naturais

Indiscutivelmente, o estudo das cargas elétricas superficiais das partículas é um tema central na ciência dos coloides (CAMPOS, 2005). Para os coloides do solo, esse estudo é de fundamental importância, já que a maioria das reações eletroquímicas ocorre na superfície das partículas (CUNHA et al., 2014). Além disso, o entendimento e quantificação das cargas do solo são essenciais para explicar diversos fenômenos físico-químicos que ocorrem nesse ambiente (FONTES et al., 2001) e o comportamento dos coloides naturais na solução do solo (UEHARA, 1988).

Nos solos tropicais, a caracterização das cargas dos coloides está intimamente ligada às suas propriedades químicas, como alta acidez e PCZ, baixa capacidade de troca catiônica (CTC), baixa reserva de nutrientes, e adsorção específica de fosfatos, influenciando a fertilidade e nutrição de plantas, a recomendação do manejo desses solos (FONTES et al., 2001; WEBER et al., 2005) e o estudo de sua evolução (UEHARA, 1988).

As superfícies das partículas do solo, tanto as minerais quanto orgânicas, são altamente reativas. Essa reatividade é primariamente circunscrita às partículas da fração argila, e são resultantes da influência combinada de superfícies reativas dos grupos funcionais e uma alta superfície específica (ESSINGTON, 2004). Existem dois grupos distintos de cargas que podem se desenvolver na superfície das partículas minerais do solo: as cargas estruturais ou permanentes e as variáveis. As cargas permanentes surgem a partir de falhas estruturais físicas nos minerais, como resultado de imperfeições internas. São produto de substituições iônicas isomórficas (Figura 2) e se manifestam em qualquer pH de solo (SPOSITO, 2008). Essas cargas se desenvolvem no mineral no processo de cristalização do magma líquido ou por precipitação em soluções supersaturadas; nos minerais secundários, ocorrem pela herança de minerais primários ou na sua formação no solo (ESSINGTON, 2004). As cargas estruturais são típicas de argilominerais 2:1.

Em teoria, as cargas permanentes podem ser tanto de caráter negativo como positivo, porém normalmente a substituição ocorre entre um íon estrutural de maior valência por um de menor (Si^{4+} dos tetraedros estruturais por Al^{3+} , assim como o Al^{3+} por outros cátions, principalmente por Mg^{2+} e Fe^{2+}), o que ocasiona excesso de carga negativa líquida na superfície do coloide (SPOSITO, 2008).

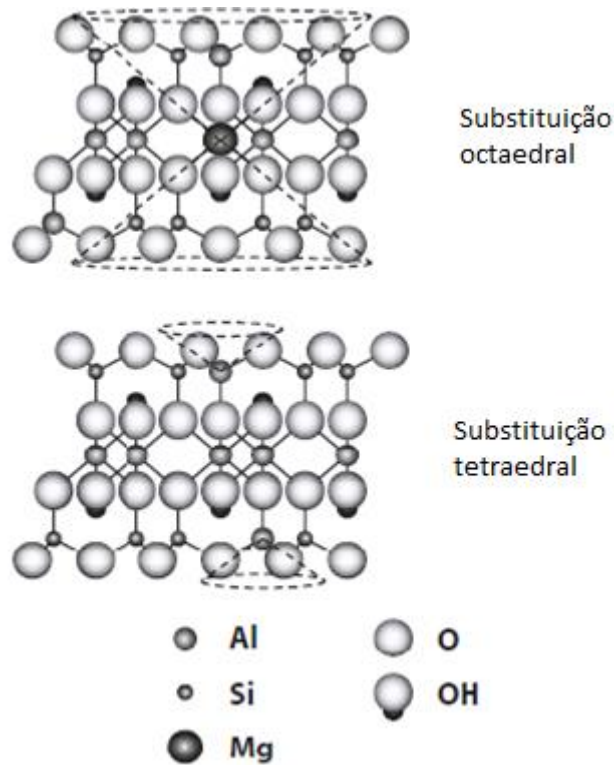


Figura 2. Representação da vista lateral do processo de substituição isomórfica em um argilomineral 2:1 (Adaptado de ESSINGTON, 2004).

Já as cargas variáveis dos coloides do solo sofrem influência combinada da superfície da partícula e do meio em que ele se encontra (ESSINGTON, 2004). Elas podem surgir a partir da ionização ou dissociação de grupos superficiais ou por adsorção de íons na superfície (CAMPOS, 2005).

No processo de adsorção, a carga líquida é determinada pelo íon que é adsorvido em excesso (Figura 3). Íons capazes de interferir na carga ao serem adsorvidos são chamados de íons determinantes de potencial. Nos solos altamente intemperizados, os principais íons determinantes de potencial são o H^+ e o OH^- , motivo pelo qual seus coloides são chamados de pH dependentes (FONTES et al., 2001).

mesma carga da superfície, os co-íons, podem existir em soluções imersas em eletrólitos (CAMPOS, 2005).

Segundo Campos (2005), muitas propriedades dos sistemas coloidais são afetadas pelo processo de formação da dupla camada elétrica, como ponto de carga nula (aqui tratado como ponto de carga zero), viscosidade e o mecanismo de geração de densidade superficial de carga nas partículas.

O primeiro modelo descrito na literatura para a dupla camada elétrica foi o de *Helmholtz*, que sugere que os contra-íons que contrabalançam a carga superficial estão fixos a uma distância da superfície correspondente ao raio do íon hidratado (RILEY, 2004) e em um plano paralelo (CAMPOS, 2005), o plano de Helmholtz (Figura 4).

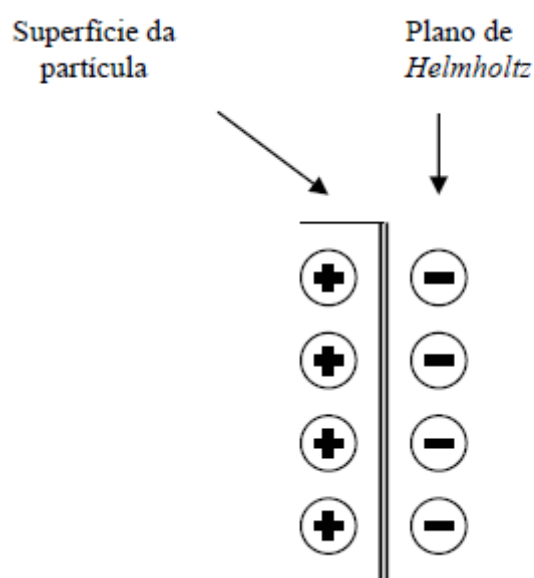


Figura 4. Representação da dupla camada de Helmholtz (CAMPOS, 2005)

Nesse modelo, não leva-se em conta que flutuações térmicas podem romper o plano paralelo de Helmholtz e dispersar os contra-íons, criando uma região difusa de cargas (CAMPOS, 2005). Gouy e Chapman propuseram um modelo que considerava a existência dessa região, denominada de camada difusa, em que os contra-íons que fazem o balanço das cargas superficiais estariam distribuídos (ESSINGTON, 2004; CAMPOS, 2005). No entanto, o modelo de Gouy-Chapman não é adequado para descrever realisticamente a relação entre a carga superficial e o potencial na superfície, em situações de altos potenciais superficiais, pois considera os íons como cargas pontuais, que podem se aproximar ilimitadamente da superfície (RAIJ & PEECH, 1972).

Para minimizar este problema, Stern propôs um modelo combinando as teorias de Helmholtz e Gouy-Chapman, e que não mais considerava os íons como cargas pontuais (RILEY, 2005). No modelo de Stern, a distribuição de cargas é dividida em duas regiões: uma primeira região, compacta, mais curta e próxima à superfície, influenciada pelo tamanho de grupos superficiais carregados e contra-íons transientes, chamada de camada de Stern; e uma segunda, uma região difusa, cuja extensão é determinada pelo chamado comprimento de Debye e que depende principalmente da força iônica e da temperatura do meio (CAMPOS, 2005). Essa região é a camada difusa, ou camada de Gouy.

Quando existem íons na solução que possuem uma afinidade química com a superfície da partícula (ocorrendo adsorção específica), há a necessidade de subdivisão da camada de Stern em outras duas camadas (DELGADO et al., 2005). Dessa forma, dentro da camada compacta, pode haver, ainda, duas regiões: uma que inclui os contra-íons especificamente adsorvidos à superfície, a camada interna de Helmholtz, delimitada pelo plano interno de Helmholtz (IHP, do inglês *Inner Helmholtz Plane*), e outra que contempla os contra-íons com suas respectivas camadas de hidratação, denominada de camada externa de Helmholtz e delimitada pelo plano externo de Helmholtz (OHP, *Outer Helmholtz Plane*) (CAMPOS, 2005; DELGADO et al., 2005; RILEY, 2005), cuja interação com a superfície da partícula ocorre puramente por ação das forças eletrostáticas (DELGADO et al., 2005). O OHP seria a seção de contato entre essa última camada e a camada difusa (CAMPOS, 2005).

Segundo esse modelo, existiria ainda uma região de contato teórico entre a camada de Stern e a camada difusa, denominada plano de cisalhamento. O plano de cisalhamento se localizaria bem próximo ao plano externo de Helmholtz (OHP), embora ambos os planos sejam abstrações teóricas da realidade. Esse plano é interpretado como uma fronteira entre os fluídos hidrodinamicamente móveis e imóveis (DELGADO et al., 2005). A carga nessa fronteira é chamada de potencial zeta (ζ) (STUMM & MORGAN, 1970). Esse potencial fornece uma indicação da possível estabilidade do sistema coloidal. Se as partículas em suspensão possuem um alto valor de ζ (positivo ou negativo), a tendência será de se manter a estabilidade do sistema. Por outro lado, se o valor for baixo, haverá a tendência à agregação das partículas.

Dessa forma, chega-se ao modelo atual de representação da dupla camada elétrica, que pode ser ilustrado por meio figura a seguir (Figura 5):

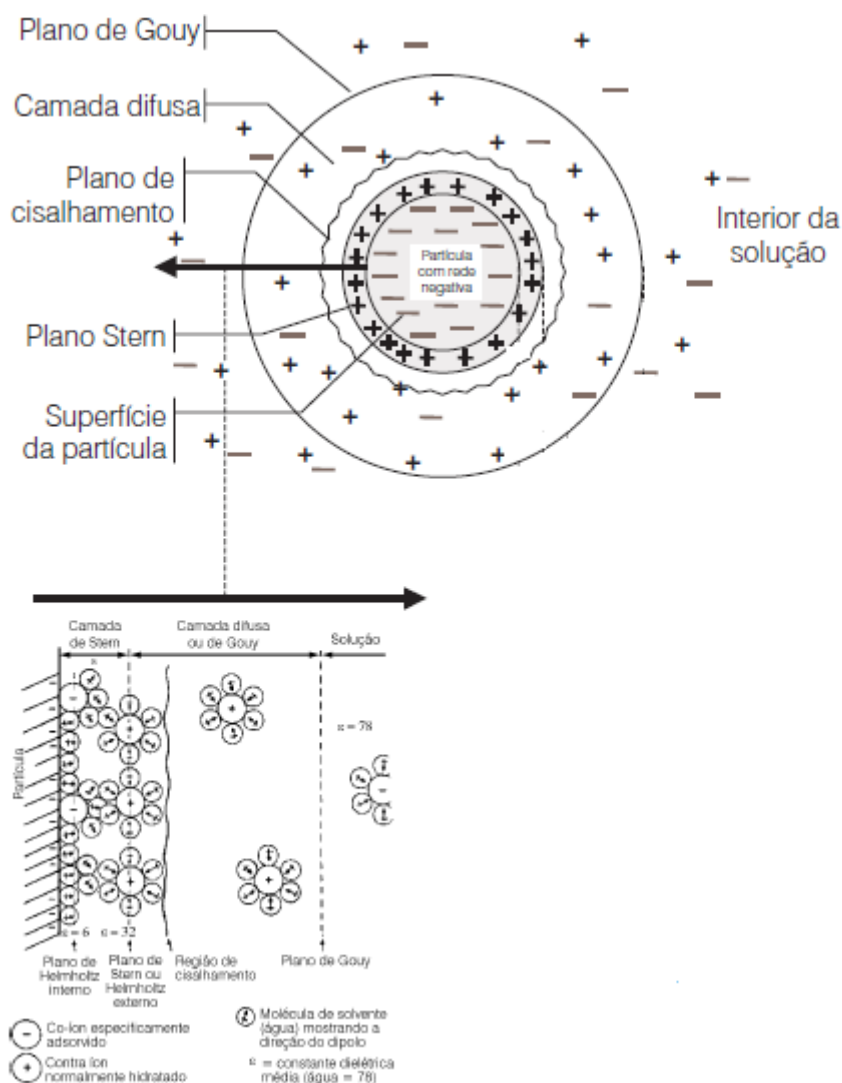


Figura 5. Representação geral do modelo da dupla camada elétrica de Stern (JUNIOR & VARANDA, 1999).

2.5. Caracterização das cargas superficiais por meio do balanço de cargas

Garrison Sposito, pesquisador da Universidade de Berkeley, na Califórnia, desenvolveu uma lei geral de conservação das cargas das nanopartículas coloidais do solo que não exige modelo químico de superfície, como a teoria da dupla camada elétrica (FONTES et al., 2001). Esse balanço de cargas pode ser aplicado a qualquer tipo de solo, tanto os de predominância de cargas estruturais (solos temperados), tanto os solos altamente intemperizados dos trópicos, com predominância de cargas dependentes de pH (FONTES et al., 2001) A equação é descrita a seguir:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad [3]$$

Em que σ_p corresponde à carga líquida total das partículas do solo, que pode ser positiva, negativa ou nula; σ_0 é a carga estrutural ou permanente (já descrita na seção 2.3); σ_H é a carga protônica líquida, definida para unidade de massa de qualquer partícula carregada como a diferença entre mols de prótons e mols de hidroxila complexados por grupos funcionais de superfície. Portanto, prótons e íons hidróxidos adsorvidos na parte difusa da dupla camada não são incluídos nessa definição. σ_H é influenciada por grupos funcionais da fração húmica do solo, das bordas dos minerais de argila e dos oxi-hidróxidos, sendo, portanto, um atributo dependente do pH do solo; σ_{is} é a carga líquida dos complexos da esfera interna (*inner sphere*), originada por adsorção específica, ou seja, quando a ligação covalente depende significativamente de configurações particulares dos elétrons do grupo funcional superficial e do íon complexado (SPOSITO, 2008); σ_{os} corresponde à carga dos complexos da esfera externa (*outer sphere*), originados por adsorção não específica, em que existe uma fraca dependência da configuração particular do elétron e do grupo funcional (SPOSITO, 2008).

2.6. Pontos de carga zero e suas representações

Devido ao caráter anfótero dos solos tropicais altamente intemperizados, pode-se determinar um ponto de carga zero (PCZ), o parâmetro mais importante para descrever os fenômenos decorrentes da dupla camada elétrica em solos de interfaces reversíveis (RAIJ, 1973). No entanto, na literatura há relativa ambiguidade em relação a esse conceito e existem diferentes representações deste ponto.

Ainda seguindo o modelo do balanço de cargas proposto por Sposito (2008), o ponto de carga zero seria definido como o ponto em que $\sigma_p = 0$ (Equação 3); o ponto de carga zero protônica líquida (PCZPL) seria o ponto em que $\sigma_H = 0$; o ponto de carga zero líquida (PCZL), é definido quando $\Delta q = 0$, sendo $\Delta q = \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_D$. Por sua vez, σ_D é definido como a densidade de carga difusa, desenvolvida pelos íons na parte difusa da dupla camada. Haveria ainda um ponto de efeito salino nulo (PESN), estabelecido no ponto de interseção entre duas curvas de σ_H versus pH ou duas curvas de Δq versus pH; ou ainda, o valor de pH em que a concentração salina da solução, em uma suspensão solo:solução não tem efeito na carga superficial das partículas do solo (SPOSITO, 1989).

Uma das definições mais utilizadas do PCZ foi desenvolvida por Parks & Bruyn (1962), em que se estabelece o ponto de carga zero como o valor de pH no qual a carga superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero e será determinado por um valor particular de atividade dos íons determinantes de potencial na fase sólida. Ainda segundo esses autores, o PCZ corresponde ao ponto de mínima solubilidade do mineral e máxima aglomeração das partículas.

Muito utilizado na ciência dos coloides, o ponto isoelétrico (PIE) é um conceito também ambíguo na ciência do solo. Singh & Uehara (1998), por exemplo, o definem como o valor de pH em que ζ é zero, mesma definição apresentada por Appel et al. (2003) para o PCZ. Para Parks & Bruyn (1962), os conceitos são distintos, sendo o PIE o valor de pH em que o somatório dos produtos das valências dos cátions por suas respectivas atividades na solução é igual ao somatório dos produtos das valências dos ânions por suas respectivas atividades. Essa definição é a mesma considerada por Campos (2005), em que PIE é o pH no qual os sítios superficiais positivos e negativos apresentam a mesma concentração, havendo ainda um ponto de carga nula (PCN), definido como o pH no qual a concentração de sítios superficiais carregados é praticamente nula.

2.7. Aspectos gerais da estabilidade em sistemas coloidais

Um sistema coloidal é considerado disperso se nenhum rearranjo significativo das partículas que o compõe ocorrer em um pequeno intervalo de tempo (de 2 a 24h) (SPOSITO, 2008). Em outras palavras, se as partículas se encontram dispersas na solução, o sistema é dito estável; porém, se elas se encontrarem floculadas ou coaguladas, o sistema é considerado instável. Segundo a IUPAC, a formação de agregados compactos é chamada de coagulação (sendo agregado definido como um grupo de partículas por meio de qualquer mecanismo) e floculação é quando uma cadeia de agregados fracamente unida, que pode ou não se separar, é formada (EVERETT, 1972).

Sistemas coloidais dispersos sofrem a ação de forças inerciais provenientes das moléculas do meio de dispersão (causando movimento Browniano), forças externas, como a gravidade e forças de cisalhamento, forças interpartículas (LEÃO et al., 2013) e efeitos de tensão interfacial (VINCENT, 2005).

A teoria mais comumente empregada no estudo da estabilidade das suspensões coloidais é a teoria DLVO, desenvolvida na década de 1940 por Derjaguin, Landau,

Verwey e Overbeek (CAMPOS, 2005). Essa teoria estabelece que a estabilidade de uma partícula em solução depende da energia potencial total, que é resultante da soma das energias de atração e repulsão (JÚNIOR & VARANDA). As interações entre partículas ocorrem por meio de um potencial de par, que inclui as forças atrativa de van de Waals e repulsiva eletrostática, gerada pela superposição das duplas camadas difusas das partículas (CAMPOS, 2005), conforme elas se aproximam umas das outras com energia cinética decorrente do movimento Browniano (LEÃO et al., 2013).

A Figura 6 mostra que dependendo da concentração de eletrólito em solução (força iônica), temperatura e densidade de carga superficial (potencial) algumas situações distintas de interação e estabilidade podem ocorrer.

Em superfícies altamente carregadas em um sistema diluído (que apresenta, conseqüentemente, grande comprimento de Debye) predominam as forças de repulsão de longo alcance, que formam um pico em determinada distância, a barreira de energia. Quando duas partículas colidem, para que haja alguma instabilidade no sistema (floculação ou coagulação), deve haver energia cinética suficiente para superar essa barreira. A altura da barreira de energia determina o acesso aos denominados mínimo primário e secundário (CAMPOS, 2005) e o quão resistente o sistema é a uma coagulação efetiva (ZETA-METER, 1993).

Se a força iônica da solução é aumentada ou a temperatura do meio diminuída, há a formação do mínimo secundário, antes da barreira de energia. A energia potencial mínima no contato com a barreira é o mínimo primário. Quando se forma um mínimo secundário raso, as partículas do sistema tornam-se cineticamente estáveis, já que não possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e atingirem o mínimo primário. Nesse caso, elas se mantêm dispersas e não têm tendência a se agregar (ISRAELACHVILI, 2011).

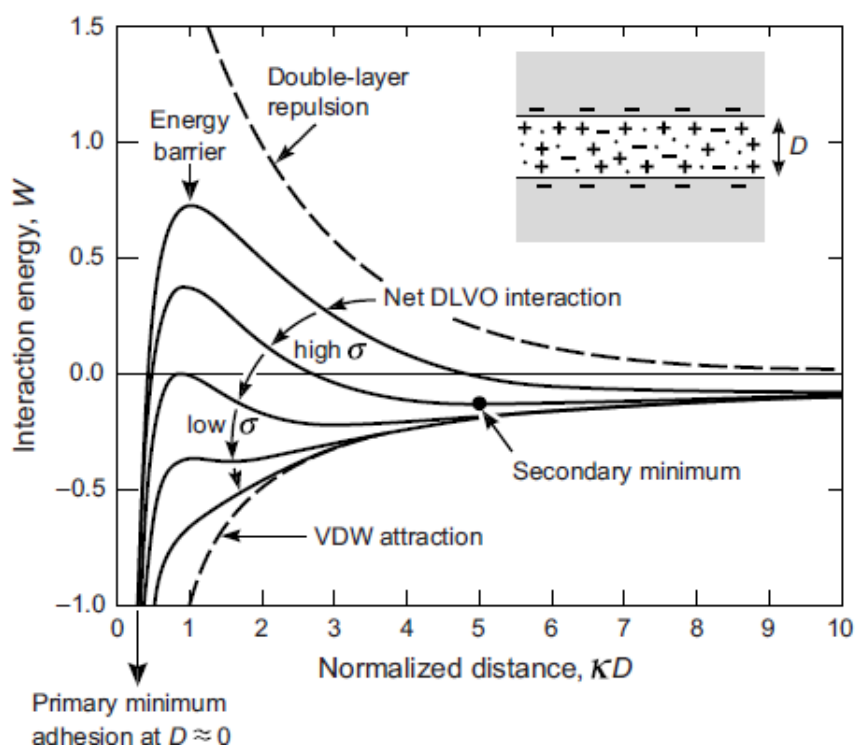


Figura 6. Perfis esquemáticos da energia versus distância em uma interação DLVO (ISRAELACHVILI, 2011).

Em superfícies menos carregadas e em uma solução mais concentrada, ou ainda, diminuindo-se mais sensivelmente a temperatura do meio (CAMPOS, 2005), a barreira de energia diminuirá, com a formação de um mínimo secundário mais profundo. Isto leva a uma agregação mais lenta das partículas, conhecida como floculação (ISRAELACHVILI, 2011). Acima de uma concentração específica de eletrólitos, a concentração crítica de coagulação (CCC), ou abaixo de uma determinada carga ou potencial, a barreira de energia cai abaixo de zero, e as partículas então sofrem coagulação rápida e irreversível, que leva ao mínimo primário (CAMPOS, 2005; ISRAELACHVILI, 2011). Quando a carga superficial se aproxima de zero, a interação entre duas superfícies se dá exclusivamente pelas forças de van der Waals e as partículas se atraem e coagulam mesmo a grandes separações (CAMPOS, 2005; ISRAELACHVILI, 2011).

Por meio do exposto até aqui, foi possível perceber a influência da temperatura e da força iônica da solução na estabilidade de um sistema coloidal. Esses fatores estão relacionados ao comprimento de Debye (D_L), parâmetro que delimita a espessura da parte difusa da dupla camada. Desse modo, uma redução na temperatura do meio e/ou um aumento na força iônica diminui o D_L (CAMPOS, 2005), favorecendo os processos

de agregação e a instabilidade da solução. Outro fator que influencia o comprimento de Debye é a valência do contra-íon. A forma como esse fator e a concentração de eletrólitos interagem com o D_L pode ser percebida por meio da equação de *Hardy-Schultz* (ESSINGTON, 2004):

$$k^{-1} = 3.042 (10^{-10}) / ZI^{0.5} \quad [4]$$

onde k^{-1} é o inverso do comprimento de Debye, Z é a valência do contra-íon e I é a força iônica. Logo, o D_L é inversamente proporcional à valência do contra-íon e à raiz quadrada da concentração de eletrólitos em solução.

Além da compressão da dupla camada, a coagulação pode ser induzida ou aumentada por meio da neutralização das cargas, causada pela adsorção de coagulantes de carga positiva na superfície do coloide; por meio da formação de “pontes”, quando os coagulantes formam filamentos ou fibras nas quais as partículas se aderem e por aprisionamento de coloides, quando estes são levados da solução por um arranjo de flocos de maior dimensão (ZETA-METER, 1993).

Além disso, o tamanho da partícula tem influência na estabilidade de uma dispersão coloidal. Tanto as forças atrativas quanto as repulsivas são proporcionais ao raio da partícula. Uma partícula de maior raio leva a um aumento da barreira de energia, ou seja, a estabilidade eletrostática aumenta com o aumento do raio da partícula. Para partículas pequenas (< 100 nm de raio), o mínimo primário é diretamente proporcional ao raio. No entanto, para partículas maiores, o aumento da altura do mínimo primário se dá a taxas mais lentas (EASTMAN, 2004).

2.7.1 Concentração crítica de coagulação (CCC) e efeito do pH

A concentração crítica de coagulação é um conceito muito utilizado na ciência coloidal para estimar o efeito da força iônica de um eletrólito em particular na estabilidade de um sistema coloidal (GARCÍA-GARCÍA et al., 2007). Assim sendo, a CCC pode ser definida como a concentração mínima de um eletrólito requerida para causar floculação de uma dada suspensão coloidal em um determinado tempo (VAN OLPHEN, 1977). Os métodos utilizados para a determinação da CCC incluem os baseados em propriedades ópticas, como espectrofotometria e absorção de luz em

turbidez; inspeção visual; métodos reológicos e contagem por ultramicroscópio (GARCÍA-GARCÍA et al., 2007).

Em solos altamente intemperizados, mudanças de pH implicam em variação no sinal e no número de cargas superficiais dos colóides, e, portanto, a natureza das forças de atração e repulsão e a CCC também irão variar (LEÃO et al., 2013). Suarez et al. (1984) encontraram um aumento na dispersão de solos compostos predominantemente por caulinita e montmorilonita conforme se aumentava o pH. Os autores atribuíram esse efeito à presença de minerais de carga variável e matéria orgânica nos solos: em pH baixo, os materiais eram carregados positivamente e ligados às faces negativas dos filossilicatos; em pH alto, eles sofriam reversão de cargas, aumentando a quantidade de cargas negativas e, portanto, aumentando a dispersão. Resultado análogo foi encontrado por Goldberg et al. (1991), que obtiveram um aumento da CCC com o aumento do pH e da taxa de adsorção de Na^+ . Esses autores concluíram ainda que há uma variação na dependência do pH da CCC nos minerais, sendo maior para a caulinita, em relação a montmorilonita, devido à maior quantidade de cargas dependentes de pH desses minerais.

Lu et al. (1991) encontraram uma boa correlação entre o pH de coagulação de diversos minerais e o PCZ. Analogamente, Goldberg & Glaubig (1987) e Ramos & McBride (1996), estudando o comportamento de floculação de caulinita/montmorilonita e goethita, respectivamente, tiveram como resultado uma rápida coagulação desses minerais na região próxima ao seus PCZs. A explicação é que nessa região há menor densidade de cargas, e assim, é razoável que uma menor quantidade de sais seja requerida para flocular as partículas. Em outras palavras, a CCC das dispersões se deu na faixa ao redor do PCZ.

2.7.2. Efeito da matéria orgânica

A influência da matéria orgânica na estabilidade de dispersões coloidais vem sendo estudada, tanto em sistemas naturais como em sistemas artificiais desenvolvidos em laboratório. Ramos & McBride (1996) observaram que um aumento do carbono orgânico dissolvido levou a uma diminuição na floculação de goethita, na presença de uma crescente concentração de Na^+ . Penner & Lagaly (2000) observaram uma contribuição dos cátions orgânicos no aumento na coagulação em soluções de concentrações mais elevadas de NaOH. Baalousha (2008) estudou a influência da

matéria orgânica natural do rio Suwannee, no Reino Unido, na dispersão de óxidos de ferro e no comportamento das cargas superficiais e agregação desses óxidos, confirmando o papel da presença ou ausência de matéria orgânica, bem como de sua concentração, nesses mecanismos. Para Leão et al. (2013), a matéria orgânica afetou o comportamento de coagulação ou dispersão de soluções coloidais de duas formas: em baixas concentrações de NaOH (1 mmol L^{-1}), a presença de matéria orgânica aumentou a dispersão, enquanto que em altas concentrações de NaOH a coagulação foi aumentada.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Investigar o efeito da variação do pH e da concentração salina no comportamento de coagulação e dispersão de dois solos altamente intemperizados do Distrito Federal, um Latossolo Vermelho (LV) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

3.2. Objetivos específicos

- i) Investigar o efeito da variação do pH na dispersão e coagulação de dois Latossolos do Distrito Federal.
- ii) Investigar o efeito de três concentrações de NaOH na estabilidade coloidal em resposta à variação do pH.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Procedimentos de campo

Amostras indeformadas do horizonte Bw de dois perfis de solos foram retiradas da Fazenda Água Limpa, área de campo experimental da Universidade de Brasília (UnB) (Figura 7). Ao todo, a fazenda possui 42,36 km² e se localiza na área de proteção ambiental (APA) da Bacia do Gama e Cabeça de Veado, no Distrito Federal, sendo 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.

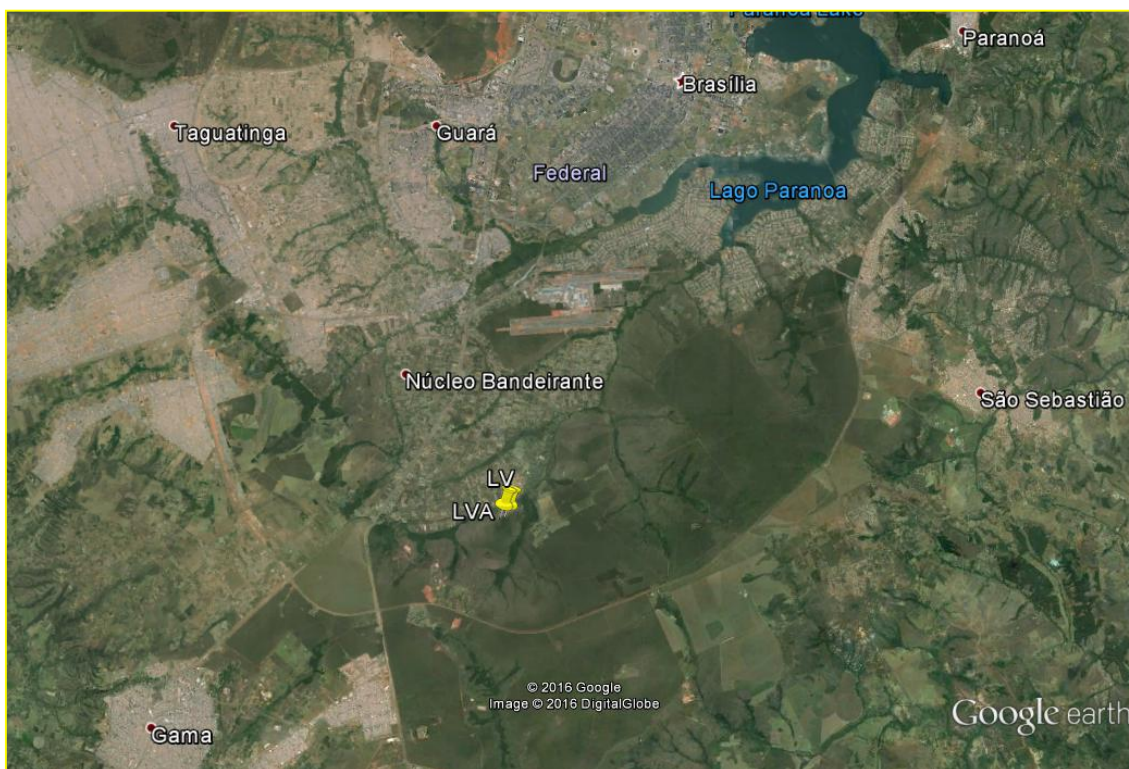


Figura 7. Localização da área de retirada das amostras de solo.

Os solos se encontravam sob áreas de Cerrado nativo, e foram classificados como Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho-Amarelo (EMBRAPA, 2013), sendo ambos correspondentes ao *very-fine Typic Haplustox* do sistema americano (LEÃO et al., 2013) (Figura 8).



Figura 8. Perfis de um Latossolo Vermelho (à esquerda) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (à direita).

4.2. Procedimentos em laboratório

Soluções dispersantes foram preparadas em três concentrações de hidróxido de sódio (NaOH): 1, 10 e 100 mmol L⁻¹, com base em uma etapa anterior deste trabalho, em que se constatou que estas concentrações estão abaixo da CCC. A estas soluções, de volume correspondente a 0,05 g/L, adicionou-se 0,025 g de solo seco ao ar e peneirado em malha de 2 mm, de modo que a concentração final de solo em cada solução era de 0,05 g/L. As soluções dispersas foram obtidas após agitação mecânica horizontal por 3h, a 180 rotações por minuto (RPM).

Estas soluções tiveram seu pH alterado para valores aproximados a 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12, por meio da adição de ácido clorídrico (HCl), na concentração de 1 mol/L (100%) e diluições a 10, 1 e 0,1%. Além desses pontos de pH, outros valores foram feitos na tentativa de se esclarecer o comportamento dos solos, especialmente na faixa ácida, entre 2 e 7. Em seguida, sofriram agitação manual por 30 s e eram armazenadas em câmara de germinação a 20°C, em uma tentativa de estabelecer-se um controle termodinâmico do sistema. Após 24h, as transmitâncias das soluções foram medidas com o auxílio de um espectrofotômetro (Figura 9), utilizando um procedimento adaptado de Goldberg & Glaubig (1987), Goldberg et al. (1991) e Ramos & McBride

(1996). O terço superior das dispersões coloidais foi pipetado em cubetas de 3 mL do espectrofotômetro. Utilizou-se o comprimento de onda de 420 nm, conforme Goldberg & Glaubig (1987). Todos esses procedimentos foram realizados em triplicata, entre os meses de maio e outubro de 2014, nos Laboratórios de Física, Química e Matéria Orgânica do Solo da Universidade de Brasília.

A quantificação de cargas estruturais e permanentes foi realizada pelo método da adsorção de Césio, conforme Anderson & Sposito (1991). Esse método possibilita a determinação da carga estrutural permanente com medição simultânea da carga variável, em conjunto com a adsorção de cátions e ânions. A medição da carga permanente baseia-se na seletividade que o íon Cs^+ tem com as argilas 2:1, em função da formação de complexos de esfera interna nos poros ditrigonais das superfícies siloxanas desses minerais (ANDERSON & SPOSITO, 1991). A determinação consiste em uma saturação do solo com uma solução de concentração conhecida de CsCl , com posterior secagem das amostras em estufa para aumentar a seletividade do Cs^+ no sistema. É então promovida a troca iônica do Cs^+ retido com o Li^+ (LiCl) para remoção do Cs^+ nos grupos funcionais de superfície, como as hidroxilas. Por último, remove-se o Cs^+ adsorvido por troca com NH_4^+ , que possui elevada capacidade de penetrar nos poros ditrigonais das superfícies siloxanas (ANDERSON & SPOSITO, 1991).

Os dados foram avaliados por meio de análises gráficas, uma vez que o delineamento experimental não permitiu a execução de testes de comparação de médias. Para visualização da tendência geral dos dados foi realizada a interpolação por *Splines* no procedimento *proc transreg* do programa SAS[®].



Figura 9. Leitura da transmitância por espectrofotometria.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos solos utilizados no experimento

A caracterização química, física e mineralógica dos solos empregados neste trabalho é apresentada na Tabela 1 e nas Figuras 10 e 11.

Tabela 1. Caracterização química, física e mineralógica dos solos utilizados no experimento (LEÃO et al., 2013)

Componente	LV	LVA
Argila, g kg ⁻¹	817,00	666,00
Silte, g kg ⁻¹	89,00	206,00
Areia, g kg ⁻¹	94,00	129,00
Área superficial específica, m ² g ⁻¹	52,3	49,7
pH (H ₂ O, razão 1:2.5)	5,2	5,2
Potássio mmol _c dm ⁻³	0,3	0,8
Cálcio, mmol _c dm ⁻³	ald	ald
Magnésio, mmol _c dm ⁻³	ald	ald
(H + Al ³⁺) mmol _c dm ⁻³	28,1	31,0
SB, mmol _c dm ⁻³	1,4	2,5
CTC, mmol _c dm ⁻³	29,5	33,5
Saturação por base, %	5,0	7,0
CO, g kg ⁻¹	9,4	16,6
PCZ pH	4,1	3,8
Gibbsita, g kg ⁻¹	305,7	296,2
Goethita, g kg ⁻¹	123,5	139,9
Caulinita, g kg ⁻¹	260,9	-
Ilita, g kg ⁻¹	-	83,8
SiO ₂ , g kg ⁻¹	164,6	228,9
Al ₂ O ₃ , g kg ⁻¹	434,5	380,0
Fe ₂ O ₃ , g kg ⁻¹	143,8	145,1

SB = Soma de bases, CTC = capacidade de troca de cátions, CO = carbono orgânico, PCZ = ponto de carga zero, Silte e argila (Método do Hidrômetro padrão); Areia (Peneiramento); Área superficial específica (BET-multiponto); Carbono orgânico (Método de Walkley-Black); ald = abaixo do limite de detecção; Soma de bases = (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺); Capacidade de troca de cátions = (H + Al³⁺) + SB; Ponto de carga zero (Titulação potenciométrica); Gibbsita, goethita, caulinita e ilita (Análise térmica TDA-TG); Ilita no LVA corresponde a ilita + caulinita, com predominância de ilita seguindo os resultados da difratometria de raios-X (XRD); SiO₂, Al₂O₃, eFe₂O₃ (Fluorescência de raios-X)

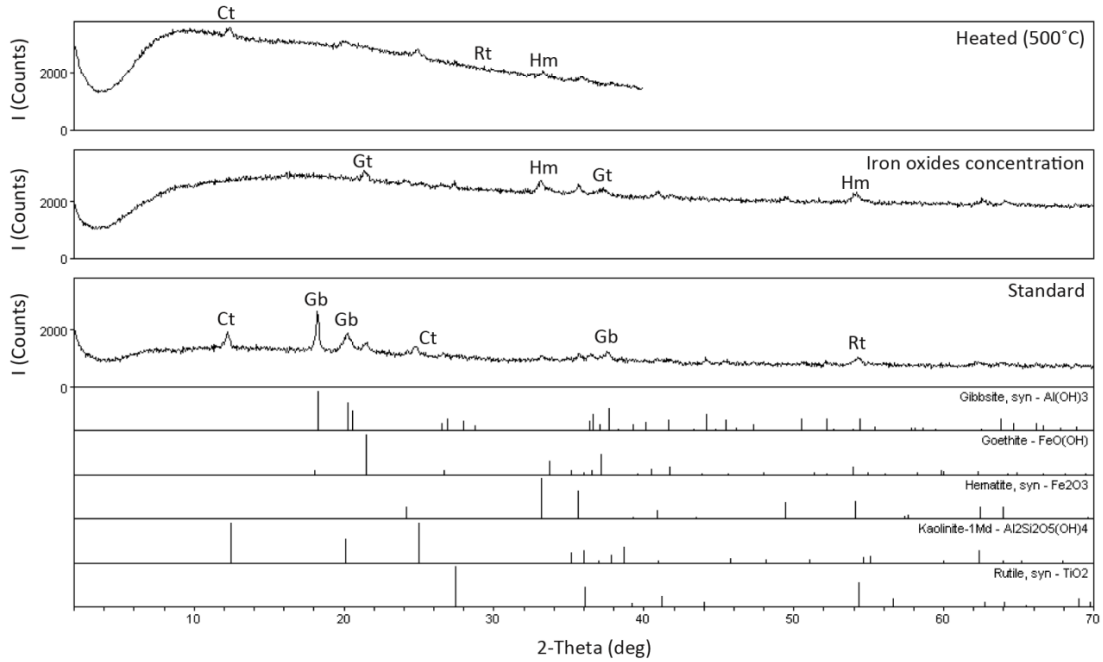


Figura 10. Análise de difratometria de raios-X para o LV: (a) Aquecida a 500°C, (b) Concentração de óxidos de ferro e (c) Amostras normais (CAMPOS, 2009).

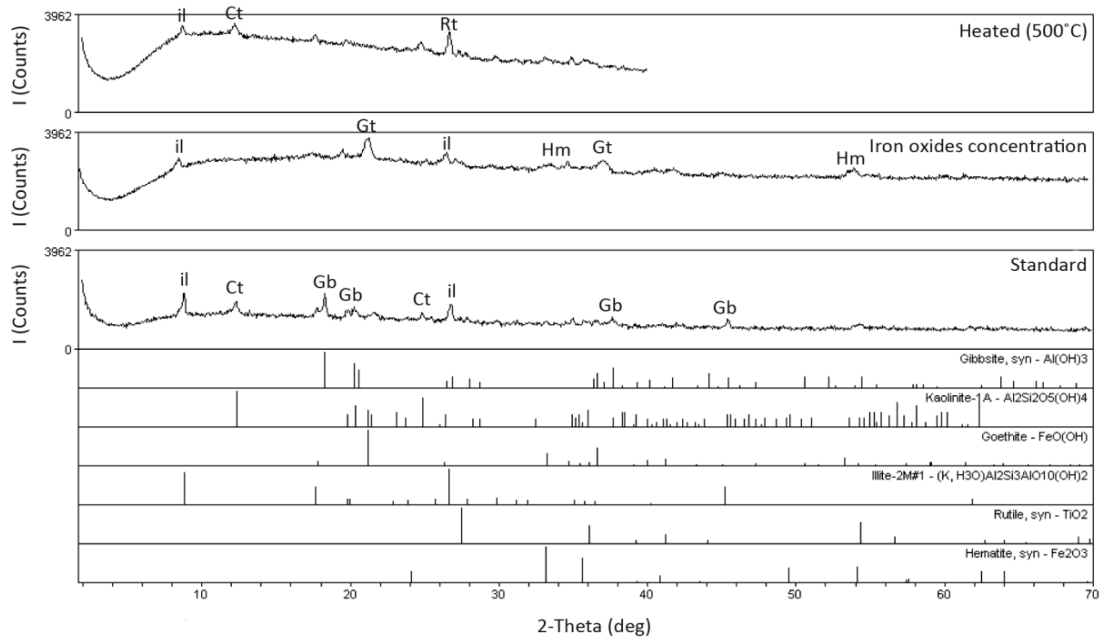


Figura 11. Análise de difratometria de raios-X para o LVA: (a) Aquecida a 500°C, (b) Concentração de óxidos de ferro e (c) Amostras normais (CAMPOS, 2009).

A distribuição granulométrica dos horizontes oxídicos dos Latossolos apresenta, em geral, alto valor de argila e baixos valores de areia e silte, embora frequentemente a fração silte seja superestimada, devido à formação de microagregados (DONAGEMMA et al., 2003). Conforme o esperado, tanto o LV quanto o LVA apresentaram alto valor de argila, com maior valor no LV; no entanto, o teor de carbono orgânico (CO) do LVA foi superior ao LV. Ambos os fatos podem ser explicados por meio da posição topográfica em que os perfis de solo se encontravam e de suas drenagens. O LV encontra-se em local mais elevado na paisagem, sendo bem drenado e mais avermelhado, indicando atividade aeróbia mais intensa e maior intemperismo e decomposição da matéria orgânica (LEÃO et al., 2013). O maior teor em argila deste solo, em comparação ao LVA, também pode ser justificado por seu maior grau de intemperismo. O LVA é localizado em uma posição topográfica mais baixa, possuindo horizonte concrecionário abaixo do horizonte oxídico, o que limita a infiltração de água e favorece a acumulação de matéria orgânica, além de interferir parcialmente no intemperismo dos minerais, o que corrobora com os conteúdos mais elevados de silte e areia encontrados neste solo (LEÃO et al., 2013).

Os dois solos possuíam pH ácido em condições naturais (5,2), apresentando elevada acidez potencial ($H + Al^{3+}$), baixa soma de bases (SB), baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (Tabela 1), todas as características em acordo com as comumente apresentadas pelos Latossolos.

Ambos os solos são formados principalmente por gibbsita, goethita e hematita, sendo a gibbsita predominante (Tabela 1, Figuras 10 e 11). Em comparação com o LV, o LVA apresentou maior teor de goethita, em acordo com sua coloração mais amarelada e sua posição no relevo. Segundo Costa & Bigham (2009), esse mineral ocorre em relevos que facilitam o acúmulo de água e se acumula em solos mais jovens.

Embora o método da análise térmica TDA-TG não tenha diferenciado ilita e caulinita no LVA, houve constatação individual dos dois minerais quando se utilizou a difratometria de raios-X. Em relação ao LV, o LVA apresentou conteúdos de caulinita e hematita mais baixos (Figuras 10 e 11), como pode ser confirmado por uma coloração mais avermelhada do LV. O teor de ilita tem uma significativa contribuição para a mineralogia do LVA, evidenciando menor grau de intemperismo (LEÃO et al., 2013).

Para ambos os solos, a densidade de cargas variáveis foi significativamente superior às cargas permanentes, representando 87,43% e 84,3% da carga total do LV e

LVA, respectivamente (Tabela 2). Este resultado está em acordo com o esperado para solos altamente intemperizados, constituídos principalmente por caulinita (argilomineral do tipo 1:1) e oxi-hidróxidos de Fe e Al. A pequena quantidade de cargas permanentes (12,57% para o LV e 15,7% para o LVA) é devido à presença de minerais 2:1, porém recebe, possivelmente, contribuição dos minerais 1:1.

Tabela 2. Quantificação de cargas permanentes e variáveis dos solos utilizados

Densidade de Carga	LV	LVA
CP, mmol _c kg ⁻¹	3,66 ± 1,83	3,79 ± 1,35
CV, mmol _c kg ⁻¹	25,46 ± 5,19	20,35 ± 5,73

CP= Cargas permanentes, CV= Cargas variáveis (Método da adsorção de céσιο) Média e desvio padrão

Os valores de densidade de cargas encontrados, em que mais de 80% das cargas dos solos são variáveis, corroboram para uma explicação dos resultados do presente trabalho em termos de alterações na superfície dos óxidos com a adição de sais, baseada na protonação e deprotonação de grupos superficiais e adsorção de outros íons e contra-íons. A influência dos argilominerais 2:1 é secundária, devido à sua pequena porcentagem nos solos estudados, bem como a do carbono orgânico (e, conseqüentemente, da matéria orgânica), já que as amostras de solo foram retiradas do horizonte subsuperficial Bw, onde a quantidade desse material é pequena (Tabela 1).

5.2. Ensaio de coagulação

Os valores de transmitância obtidos por meio de espectrofotometria para cada uma das três concentrações de NaOH e em três repetições são apresentadas a seguir. Como a retirada das alíquotas para a utilização nas cubetas do espectrofotômetro foi realizada na parte superior das soluções, elevados valores de transmitância indicam coagulação no sistema, enquanto que baixos valores demonstram a presença de partículas em suspensão, e, assim, dispersão no sistema.

Em linhas gerais, para a solução dispersante de concentração 1 mmol L⁻¹, não houve alteração sensível nos valores de transmitância com a variação de pH, mantendo-se altos e indicando coagulação para os dois solos (Figura 12). Embora a partir do pH 6 tenha havido uma queda na transmitância, esta continuou elevada e o sistema permaneceu considerado coagulado. Não houve diferença clara entre o comportamento dos dois solos.

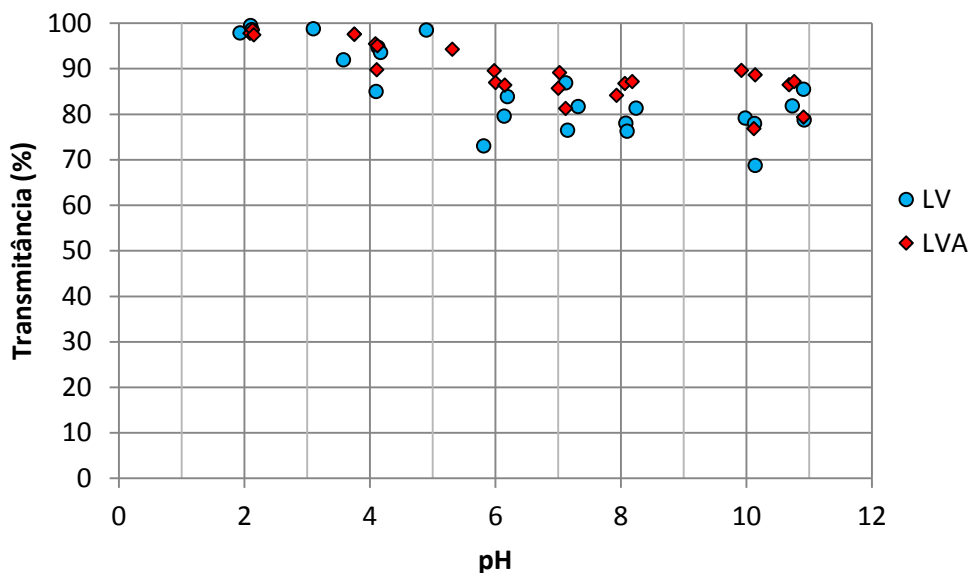


Figura 12. Transmitância em função do pH para a concentração de 1 mmol L^{-1} para o LV e LVA.

O horizonte Bw dos Latossolos possui, geralmente, uma estrutura microagregada muito forte, associada à interação entre os oxi-hidróxidos de Fe e Al, minerais de argila e matéria orgânica (LEÃO et al., 2013). Possivelmente, a baixa concentração de NaOH e HCl no sistema não foi suficiente para causar uma alteração sensível no potencial superficial dos oxi-hidróxidos. É possível que mesmo havendo deprotonação dos sítios OH^- nos valores de pH mais elevados e acima dos pontos de carga zero dos minerais, concentração de Na^+ foi insuficiente para gerar a dispersão do sistema. O Na^+ em concentrações adequadas atua como agente dispersante por causar aumento da espessura da dupla camada e pelo seu raio hidratado relativamente alto, causando individualização das partículas de argila (LEÃO et al., 2013).

Além disso, em solos altamente intemperizados, frequentemente o alumínio está prontamente disponível (LEÃO et al., 2013) e pode ser adsorvido na superfície mineral. De acordo com a série liotrópica, o Al^{3+} é preferencialmente adsorvido em relação ao Na^+ . Como o comprimento de Debye é inversamente proporcional à valência do contra-íon, se este for o Al^{3+} , haverá uma diminuição no D_L , e conseqüentemente, coagulação do sistema. Nesse sentido, uma baixa concentração de NaOH, como a de 1 mmol L^{-1} , não é suficiente para alterar o estado de agregação natural do solo e provocar dispersão. O comportamento de coagulação induzido pelo alumínio também foi observado por

Goldberg & Glaubig (1987) e por Ramos & McBride (1996), que o consideraram “um agente de agregação muito efetivo”.

Nas soluções dispersantes de valor intermediário de 10 mmol L^{-1} , a influência do pH no comportamento de dispersão e coagulação do sistema foi bastante perceptível (Figura 13). Pode-se distinguir quatro estados, dois floculados/coagulados e dois dispersos. Inicialmente, na faixa aproximada entre os pHs 2 e 4, a leitura de transmitância foi elevada, caracterizando a existência de coagulação no sistema. Em seguida, na região entre os pHs 4 e 6, houve uma dispersão; na faixa entre os pHs 6 e 8, os sistemas apresentaram-se novamente coagulados, como indicado por valores elevados de transmitância. Por fim, em valores aproximados aos pHs 10 e 12, para ambos os solos houve dispersão bastante pronunciada, evidenciada por baixa transmitância. Os estados dispersos foram mais acentuados no LV, em comparação ao LVA.

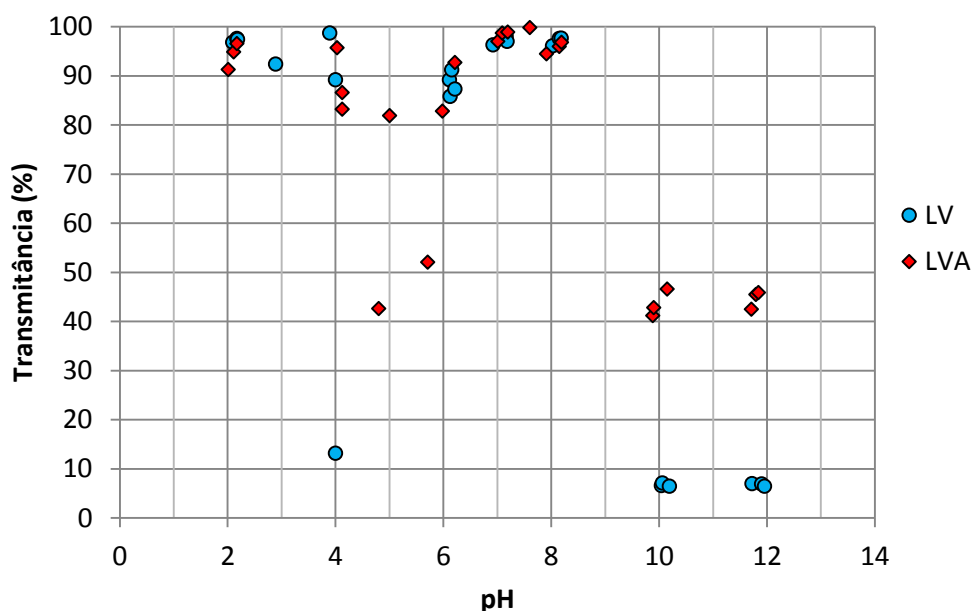


Figura 13. Transmitância em função do pH para a concentração de 10 mmol L^{-1} para o LV e LVA.

A maior concentração salina em solução (força iônica) alterou a estabilidade das dispersões coloidais. Na faixa ácida entre os pHs 2 e 4, com a elevada concentração de HCl em solução, os sítios superficiais eram ocupados por H^+ , sendo o Cl^- o contra-íon predominantemente adsorvido na camada de Stern. Dessa maneira, de forma análoga ao

comportamento das soluções de 1 mmol L⁻¹, não houve alteração no sistema, prevalecendo a coagulação entre as partículas.

A dispersão brusca da solução nos pHs entre 4 e 6 possivelmente está relacionada ao ponto de carga zero dos solos. O valor do PCZ na Tabela 1 foi determinado pelo método da interseção das curvas de titulação e é possível que métodos como a eletroforese ou a medida do ζ poderiam dar uma medida mais precisa do real PCZ destes solos e, portanto ajudar a elucidar esse fenômeno. A dispersão brusca pode estar relacionada à inversão de sinal do potencial de superfície naquela faixa de pHs ou à coagulação seletiva dos constituintes do solo. No entanto estas hipóteses requerem análises mais sofisticadas não disponíveis nos laboratórios da FAV durante a execução do trabalho.

Uma possível explicação para a região coagulada entre as faixas de pH de 6 a 8 é devido à aproximação do ponto de carga zero (PCZ) dos óxidos, região em que a carga líquida na superfície é nula. De acordo com Sahai & Sverjenski (1997), o PCZ da hematita é de 8,5, da gibbsita é de 8,9 e da goethita é de 9,0. Dessa forma, conforme se foi aproximando desses valores de pH, a densidade de cargas positivas foi gradualmente diminuindo, gerando a coagulação do sistema. Essa hipótese é corroborada por trabalhos de Goldberg & Glaubig (1987), Goldberg et al. (1991) e Ramos & McBride (1996), em que óxidos de alumínio e ferro sofreram coagulação em regiões próximas aos seus PCZs.

Na faixa de pH entre 10 e 12, a concentração de NaOH em solução é bastante elevada, e a carga líquida na superfície dos óxidos é negativa, pois os sítios superficiais estão deprotonados. Dessa maneira, gerou-se a adsorção de Na⁺ como contra-íon predominante, e seu grande raio hidratado promove um aumento do comprimento de Debye e extensão da dupla camada difusa, gerando uma brusca dispersão no sistema.

A dispersão mais acentuada do LV em relação ao LVA pode ser explicada em parte por sua densidade de cargas variáveis mais elevada. Isso se justifica por este solo estar em uma posição na paisagem com melhor drenagem, o que favoreceu um intemperismo mais intenso e, portanto um maior acúmulo de óxidos com superfícies com cargas variáveis. A maior presença de óxidos de ferro e alumínio está ligada a condições de intemperismo mais intenso, o que é justificado pelos modelos teóricos de formação do solo conforme discutido por Toledo et al. (2008).

Para a concentração de 100 mmol L^{-1} , repetiu-se o mesmo padrão de comportamento observado para a concentração de 10 mmol L^{-1} , com a formação de duas regiões coaguladas e duas regiões dispersas nas mesmas faixas de pH, apesar de essas dispersões terem sido menos intensas que na concentração de 10 mmol L^{-1} (como indicado por maiores valores comparados de transmitância) (Figura 14).

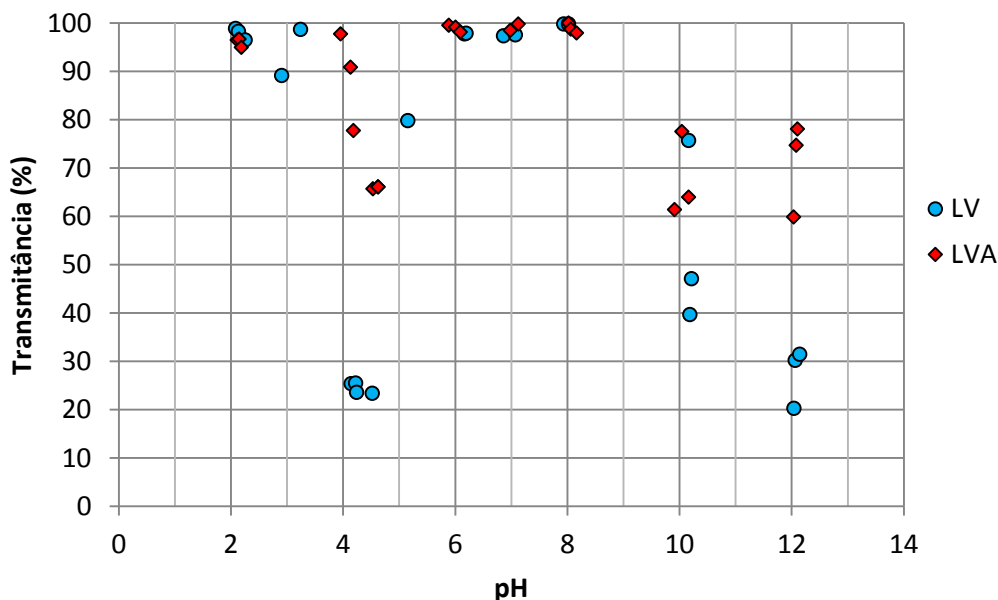


Figura 14. Transmitância em função do pH para a concentração de 100 mmol L^{-1} para o LV e LVA.

Na concentração de 100 mmol L^{-1} , a dispersão menos acentuada na faixa de pH entre 10 e 12 pode ser explicada em termos da concentração crítica de coagulação (CCC). Essa força iônica possivelmente já está acima da CCC, ou seja, há um excesso de Na^+ nas soluções, que se acumula na camada de Stern e diminui o comprimento de Debye, provocando uma compressão da dupla camada. Devido a isso, a distância entre as partículas diminui, e a quantidade de colisões com energia suficiente para romper a barreira de energia e conduzir ao mínimo primário aumentam, provocando a coagulação de parte das partículas que estava em suspensão.

A Figura 15 mostra um agrupamento dos dados para os dois solos e todas as concentrações estudadas neste trabalho. Neste gráfico foram inclusas repetições realizadas em testes complementares para tentativa de detalhamento de regiões em pHs próximos do PCZ do solo. A interpolação *Splines* realizada no procedimento *proc transreg* do programa SAS[®] reflete a tendência dos resultados encontrados. É possível

observar que, inicialmente, entre os pHs 2 e 4, houve coagulação no sistema, com pequena diferença dos valores de transmitância obtidos. Em seguida, aproximadamente entre os pHs de 4 e 6, há uma queda na transmitância e tendência à dispersão da solução; no entanto, nos pontos aproximados ao pH 5, observa-se uma elevação na transmitância. A região que se encontra nos pHs de 6 a 8 é caracterizada por elevados valores de transmitância, com tendência praticamente horizontal na linha de ajuste, caracterizando coagulação do sistema. Entre pH 10 e 12 houve uma tendência à dispersão, especialmente em pH 12.

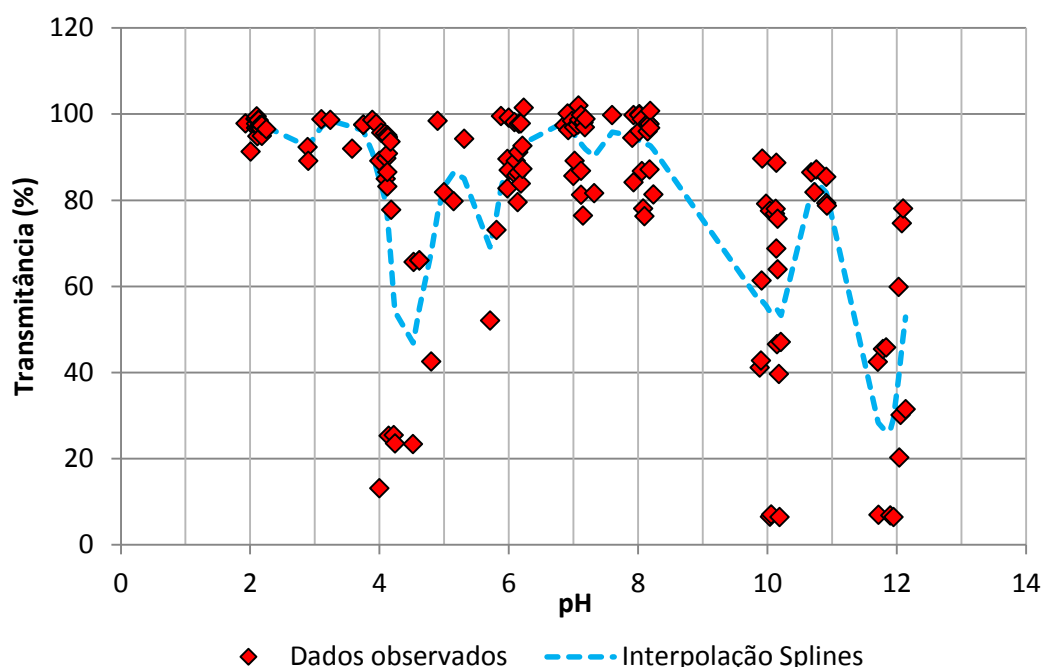


Figura 15. Transmitância versus pH da solução para dados de todos os solos e repetições agrupados.

As diferenças dos pontos de pH obtidas nas repetições de mesma concentração no presente trabalho podem ser parcialmente explicadas pela incerteza na obtenção desses pontos. O ajuste para encontrar cada ponto de pH escolhido foi realizado manualmente, e, embora tenha havido um rigor para se manter os valores o mais próximo possível ao ponto desejado, o controle não foi absoluto, haja visto que a adição de HCl foi realizada por um experimentador. Tal fato também não permitiu que fossem realizadas análises estatísticas de diferenças médias entre as repetições.

Outra questão relativa ao método utilizado no experimento foi relacionada ao controle do pH durante a execução do mesmo. Maior exatidão e reprodutibilidade

poderiam ser obtidas utilizando-se soluções tamponantes adequadas de modo a obter valores fixos de pH para todas as repetições (TOURINHO et al., 2002). Outro ponto interessantes seria aliar as medidas de transmitância à medidas de eletroforese e ζ (CHOROVER et al., 1997; HE et al., 2008), não disponíveis no laboratório na ocasião da condução dos experimentos. Essas medidas auxiliariam na determinação do potencial de superfície e no ponto de carga zero dos materiais, o que ajudaria de forma fundamental o entendimento dos dados obtidos.

Em estudos que utilizam argilas sintéticas, como os de Ramos & McBride (1996) e Goldberg et al. (1991) a interpretação dos resultados obtidos é mais simples, no sentido de que o comportamento de apenas um ou poucos componentes é avaliada, além de as argilas serem muito mais estáveis. O solo é um sistema extremamente complexo, formado por materiais conhecidos e desconhecidos, de diferentes dimensões, PCZs, CCCs e grupos superficiais. Nesse sentido, muitos processos (alguns inclusive ainda não elucidados) ocorrem concomitantemente em soluções coloidais de solo, influenciando a coagulação e dispersão desses sistemas de maneira não prevista.

5.3. Possíveis aplicações e estudos futuros

Este trabalho pode contribuir para a determinação de um novo método de quantificação dos PCZs dos solos, levando em conta a influência separada dos óxidos, matéria orgânica e outros componentes e a especificidade dos minerais do solo (FONTES et al., 2001), o que pode ser útil na recomendação do manejo desses solos, em especial para a calagem, que tem relação direta com uma mudança de pH e condição protonada e deprotonada das partículas de cargas pH dependentes dos solos.

Além disso, as suspensões estáveis podem levar à erosão e iluviação, bem como assoreamento dos rios, pois as partículas que penetram no solo por percolação continuam móveis (SPOSITO, 2008). Este estudo pode então trazer uma contribuição na área de conservação do solo e da água.

Torna-se necessária a continuação dessa pesquisa para maiores elucidções. A utilização de um menor intervalo entre os pontos amostrados de pH, especialmente na faixa de 4 a 6, de soluções tamponantes e medidas de eletroforese pode ser realizada para que se consiga atingir um maior grau de entendimento acerca dos fenômenos que regem a estabilidade dos coloides carregados do solo, possibilitando, dessa forma, uma contribuição para a literatura nessa área.

6. CONCLUSÕES

- i) A concentração salina de 1 mmol L^{-1} não foi suficiente para desfazer a condição de agregação do solo, resultando em um estado coagulado constante dos sistemas coloidais com a variação do pH.
- ii) A variação de pH não exerceu influência no comportamento de coagulação e dispersão dos solos para uma baixa força iônica.
- iii) Para concentrações salinas mais elevadas, de 10 e 100 mmol L^{-1} , uma variação de pH de 2 a 12 alterou a estabilidade coloidal.
- iv) Na faixa de pH entre 2 e 4, houve coagulação das soluções, seguida de dispersão entre 4 e 6; nos pHs de 6 a 8 houve novamente coagulação, precedendo uma redispersão entre a faixa de pH de 10 e 12, para as concentrações salinas de 10 e 100 mmol L^{-1} .
- v) A dispersão menos acentuada na força iônica de 100 mmol L^{-1} em comparação a de 10 mmol L^{-1} correlaciona-se ao fato de que esta concentração já está acima da CCC do Na^+ .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEND, S.& LAGALY, G. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. **Applied Clay Science**, 16:201–227, 2000.

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Tecnológico. Cartilha sobre Nanotecnologia. Disponível em <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Panorama%20de%20Nanotecnologia.pdf>>. Acesso em 20 de Junho 2016. Brasília: ABDI, 2010.

ANDERSON, S.J. & SPOSITO, G. Cesium adsorption methods for measuring accessible structural surface charge. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.55, p.1569-1576, 1991.

APPEL, C., MA., L.K. ; RHUE, R.D. ; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, 113:77–93. 2003.

BAALOUSHA, M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. **Science of the total environment**. 407: 2093-2101, 2008.

BENEDITO, L.E.C. **Elaboração, caracterização físico-química e condução elétrica AC em colóides magnéticos do tipo EDL-FM à base de ferrita de cobalto**. 2010. 83 p. Dissertação (Mestrado) Universidade de Brasília, Brasília.

CAMPOS, A.F.C. **Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica**. 2005. 211 p. Tese (Doutorado) Universidade de Brasília, Brasília.

CAMPOS, P.M. **Influência físico-hídrica nos atributos diagnósticos em Latossolos do Distrito Federal**. 2009. 75 p. Dissertação (Mestrado) Universidade de Brasília, Brasília-DF.

CHOROVER, J.; ZHANG, J.; AMISTADI, M.K.; BUFFLE, J. Comparison of hematite coagulation by charge screening and phosphate adsorption: differences in aggregate structure. **Clays and Clay Minerals**. Vol. 45, No. 5, 690-708, 1997.

COSTA, A.C. S. & BIGHAM, J.M. Óxidos de Ferro. In: MELO, V.F; ALLEONI, L.R.F (Eds). **Química e mineralogia do solo, Parte I- Conceitos Básicos**. Viçosa: SBCS, 2009, p. 505-572.

CUNHA, J.C. ; RUIZ, H.A. ; FREIRE, M.B.G.S. ; ALVAREZ, V.H. ; FERNANDES, R.B.A. Quantification of permanent and variable charges in reference soils of the state of Pernambuco, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 38:1162-1169, 2014.

DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; FONTES, M. P. F.; KER, J. C. & SCHAEFER, C. E. G. R. Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27:765-772, 2003.

DELGADO, A.V.; GONZALEZ-CABALLERO, F.; HUNTER, R.J.; KOOPAL, L.K.; LYKLEMA, J. **Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena (IUPAC Technical Report)**. Pure Applied Chemistry., Vol. 77, No. 10, pp. 1753–1805, 2005.

EASTMAN, J. Introduction to colloidal dispersions. In: CONGROVE, T.(Editor). **Colloid science: Principles, methods and applications**. Oxford: Blackwell Publisher, 2005. p 36-49.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ªed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa em Solos. 2013. 353 p.

ESSINGTON, M.E. **Soil and water chemistry - an integrative approach**. Boca Raton : CRC Press LLC. 2004. 553 p.

EVERETT, D.H. **Manual of symbols and terminology for physico chemical quantities and units**, Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Pure Applied Chemistry. 31:577–638. 1972.

FONTES, M.P.F. Carga elétrica superficial de partículas do solo. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13., Águas de Lindóia, 1996. **Palestras**. Águas de Lindóia: Sociedade Latinoamericana de Ciência do Solo,1996. (CD-ROM).

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; 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.

GARCÍA-GARCÍA, S.; WOLD, S.; JONSSON, M. Kinetic determination of critical coagulation concentrations for sodium and calcium montmorillonite colloids in NaCl and CaCl₂ aqueous solutions. **Journal of Colloid Interface Science**. 315:512–519, 2007.

GOLDBERG, S. & GLAUBIG, R. A. Effect of saturating cation, pH, and aluminum and iron oxide on the flocculation of kaolinite and montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, 35:220-227, 1987.

GOLDBERG,S.; FORSTER, H.S.; HEICK, E.L. Flocculation of illite/kaolinite and illite/montmorillonite mixtures as affected by sodium adsorption ratio and pH. **Clays and Clay Minerals**, 39:375-380, 1991.

GOMES, J.B.V.; CURI, N.; SCHULZE, D.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; KER, J.C.; MOTA, P.E.F. Mineralogia, morfologia e análise microscópica de solos do Bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.679-694, 2004.

HE, T.; WAN, J.; TOKUNAGA, T. Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. **Journal of Nanoparticles Research**, 10:321–332, 2008.

ISRAELACHVILI, J. **Intermolecular and surface forces**. 3ed. Santa Bárbara: Academic Press. 2011. 706 p.

JUNIOR, M.J. & VARANDA, L.C. **O Mundo dos Colóides**. Química Nova na Escola, Nº 9. 1999.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V.F; ALLEONI, L.R.F. (Eds). **Química e mineralogia do solo, Parte I- Conceitos Básicos**. Viçosa: SBCS, 2009, p. 505-572.

KER, J.C. **Latosolos do Brasil: Uma revisão**. Genomos, Minas Gerais, v.5, n.1, p. 17-40, 2003.

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

LU, S.C., SONG, S.X.; DAI, Z.F. Dispersion of fine mineral particles in water. **Advanced Powder Technology**. 3:89–96, 1992.

MELO, V.F. & WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Eds). **Química e mineralogia do solo, Parte I- Conceitos Básicos**. Viçosa: SBCS, 2009, p. 427-504.

MOTTA, P.E.F.; CARVALHO FILHO, A. de.; KER, J.C.; PEREIRA, N.R.; CARVALHO JUNIOR, W.; BLANCANEUX, P. Relações solo superfície geomórfica e evolução da paisagem em uma área do Planalto Central Brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, p.869-878, 2002.

NOVAIS, R.F.; MELLO, J.W.V. Relação solo-planta. In: ALVAREZ V., V.H, BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p. 133-170.

OADES, J.M. An introduction to organic matter in mineral soils. In: DIXON, J.B.E.; WEED, S.B.; (Eds). **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 89-160.

OLIVEIRA, G. C.; JUNIOR, M. S. D.; RESCK, D. V. S.; CURI, N. R. Caracterização química e físico-hídrica de um Latossolo Vermelho após vinte anos de manejo e cultivo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28:327-336, 2004.

PARKS, G.A. & BRUYN, P.L. The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Chemistry**. 66:967–973. 1962.

PENNER, D. & LAGALY, G. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. **Clays and Clay Minerals**. 48:246– 255, 2000.

RAIJ, B. VAN. Determinação do Ponto de Carga Zero em solos. **Bragantia**, v.32, p.337-347, 1973.

RAIJ, B. VAN. & PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. **Soil science american proceedings**, v.36, 587-593, 1972.

RAMOS, A.C.H.& McBRIDE, M.B. Goethite dispersibility in solutions of variable ionic strength and soluble organic matter content. **Clays and Clay Minerals**, 44:286–296, 1996.

REATTO, J.R.C.; SPERA, S.T.; SANO, S.M.; ALMEIDA, S.P. ed. **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, p.47-86, 1998.

RILEY, J. Introduction to colloidal dispersions. In: CONGROVE, T.(Editor). **Colloid science: Principles, methods and applications**. Oxford: Blackwell Publisher. 2005. p 14-35.

ROSCOE, R..& MACHADO, P.L.O.A. **Fracionamento físico do solo em estudos da matéria orgânica**. Embrapa Solos, 2002.

SAHAI, N. & SVERJENSKI, D.A. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 61, No. 14, 2801-2826, 1997.

SAMBATTI, J.A.; COSTA, A.C.S.; MUNIZ, A. S.; SENGIK, E.; JUNIOR, I.G.M.; BIGHAM, J.M. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 26:117-124, 2002.

SCHULTEN, H.R. & LEINWEBER, P. New insights into organic mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. **Biology and Fertility of Soils**, v.30, p.399-432, 2000.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron Oxides. Minerals in soil environments. Madison. **Soil Science Society of America Book Series**, p.379-438, 1989.

SINGH, U.& UEHARA, G. Electrochemistry of the double layer:principles and applications to soils. In: SPARKS, D.L. (Ed.) **Soil physical chemistry**. 2.ed. Boca Raton: CRC, 1998. p.1-46

SMITH, O.M. The coagulation of Clay suspensions and silic acid. **Water supply paper**. No. 236. p. 460-472, 1919.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, Vol. 24, No. 3, 324-330, 2001.

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

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

STUMM, W. & MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. Wiley-Interscience, 1970. New York.

SUAREZ, D. L.; RHOADES, J. D.; LAVADO, R.; GRIEVE, C. M. Effect of pH on saturated hydraulic conductivity and soil dispersion: **Soil Science Society of America Journal**, 48:50-55, 1984.

TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B; MELFI, A.J. Da rocha ao solo: intemperismo e pedogênese. In: TEIXEIRA, W. ; FAIRCHILD, T. R. ; TOLEDO, M. C. M. ; TAIOLI, F.(Eds). **Decifrando a Terra**. 2ª Ed. São Paulo: Companhia Editora nacional, 2009, p. 210-239.

TOURINHO, F.A. ; CAMPOS, A.F.C. ; AQUINO, R. ; LARA, M.C.F.L. ; DA SILVA, G.J. ; DEPEYROT, J. Surface Charge Density Determination in Electric Double Layered Magnetic Fluids. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 32, no. 2B, 2002.

UEHARA, G. Acric properties and their significance to soil classification. IN: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. Proceedings. Rio de Janeiro, Embrapa/SNLCS, 1988, p. 19-22.

VAN BENSCHOTEN, I.E & EDZWALD, J.K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. **Water Research**. Vol. 24, No. 12, pp. 1519-1526, 1990.

VAN OLPHEN, E. **Introduction to clay colloid chemistry**. New York: Interscience, 1963, 301p.

VINCENT, B. Introduction to colloidal dispersions. In: CONGROVE, T.(Editor).**Colloid science: Principles, methods and applications**. Oxford: Blackwell Publisher. 2005. p 1-13.

WEBER, O. L. S., CHITOLINA, J. C., CAMARGO, O. A., ALLEONI, L. R. F. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29:867-873, 2005.

ZANARDO, A; JÚNIOR, J.M. Conceitos básicos em mineralogia. In: MELO, V.F; ALLEONI, L.R.F. (Eds). **Química e mineralogia do solo, Parte I- Conceitos Básicos**. Viçosa: SBCS, 2009, p. 73-149.

ZETA-METER. Everything you wanted to know about coagulation and flocculation. Disponível em :<<http://www.zeta-meter.com/downloads.htm>>. Acesso em 15 de Maio de 2016. Zeta-Meter, Inc., Staunton, VA. 1993.