

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU**

**INTERAÇÕES DE ALGUNS ÁCIDOS ORGÂNICOS COM MINERAIS E
UM LATOSSOLO VERMELHO**

CASSIA FERNANDA DOMINGUES BASSAN

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutora em Agronomia – Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU
Abril – 2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**INTERAÇÕES DE ALGUNS ÁCIDOS ORGÂNICOS COM MINERAIS E
UM LATOSSOLO VERMELHO**

CASSIA FERNANDA DOMINGUES BASSAN

Orientador: Prof. Livre Docente Ademércio Antonio Paccola
Co-orientador: Prof. D^{or} Pedro de Magalhães Padilha

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutora em Agronomia – Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU
Abril – 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E
TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - FCA
UNESP - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

B317i Bassan, Cássia Fernanda Domingues, 1964-
Interação de alguns ácidos orgânicos com minerais e
um latossolo vermelho / Cássia Fernanda Domingues Bassan.
-- Botucatu : [s.n.], 2004.
ix, 85 f. : il. color., gráfs., tabs.

Tese (doutorado) -- Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrônomicas.
Orientador: Ademércio Antonio Paccola
Co-orientador: Pedro de Magalhães Padilha.
Inclui bibliografia.

1. Solos. 2. Matéria orgânica. 3. Ácidos orgânicos.
4. Ácido húmico. I. Paccola, Ademércio Antonio. II.
Padilha, Pedro de Magalhães. III. Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu).
Faculdade de Ciências Agrônomicas. IV. Título.

Palavras-chave: Minerais.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CAMPUS DE BOTUCATU

UNESP - F.C.A. - Campus de Botucatu
Serv. Tec. Biblioteca e Documentação
Solicitante
Processo nº
Preço
Dados
Pertinente
Data

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: INTERAÇÕES DE ALGUNS ÁCIDOS ORGÂNICOS COM MINERAIS E UM LATOSSOLO VERMELHO.

ALUNA: CASSIA FERNANDA DOMINGUES BASSAN

ORIENTADOR: PROF. DR. ADEMÉRCIO ANTONIO PACCOLA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. PEDRO DE MAGALHÃES PADILHA

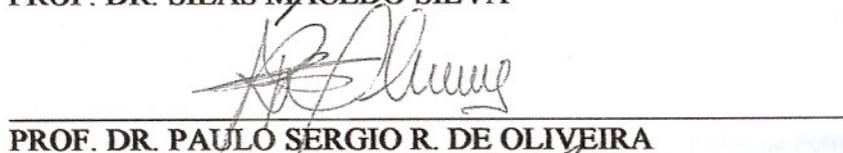
Aprovado pela Comissão Examinadora:



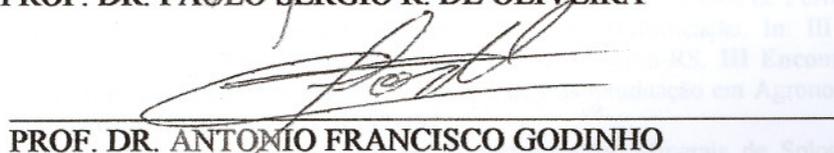
PROF. DR. ADEMÉRCIO ANTONIO PACCOLA



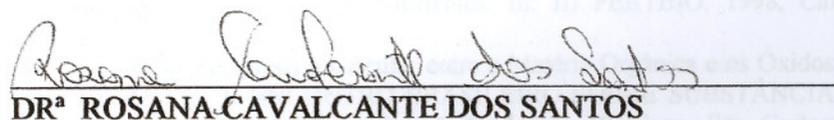
PROF. DR. SILAS MACEDO SILVA



PROF. DR. PAULO SERGIO R. DE OLIVEIRA



PROF. DR. ANTONIO FRANCISCO GODINHO



DR^a ROSANA CAVALCANTE DOS SANTOS

Data da Realização: 22 de abril de 2004.

BIOGRAFIA DO AUTOR

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Cassia Fernanda Domingues Bassan CPF: 05510426802

Nascimento: 06/04/1964, Valentim Gentil/SP – Brasil.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2000 – 2004 Doutorado em Agronomia (Energia na Agricultura) [Botucatu].
Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Interações de alguns ácidos orgânicos com minerais e um latossolo vermelho. Ano de obtenção: 2004.

Orientador: Ademércio Antonio Paccola.

1997 – 1999 Mestrado em Agronomia (Energia na Agricultura) [Botucatu].
Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Interações entre óxidos de ferro e manganês, argilas e solo com alguns ácidos orgânicos intermediários na humificação. Ano de obtenção: 1999.

Orientador: Ademércio Antonio Paccola.

1988 - 1989 Especialização em Bioquímica. (Carga horária: 360h). Universidade de Marília, UNIMAR, São Paulo, Brasil. Título: Defesas das células. Ano de finalização: 1989.

1983 - 1986 Graduação em Ciências Físicas e Biológicas/Habilit. em Biologia.
Faculdade de Ciências e Letras de Votuporanga, FACLE, São Paulo, Brasil.

3 ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Universidade de Marília - UNIMAR

Vínculo: professor, Enquadramento funcional: Professor titular, Carga horária: 32.

2/1989 – Atual Disciplinas ministradas: Química e Bioquímica; Química Geral e Analítica; Química orgânica; Bioquímica; Biofísica; Biologia e Zoologia.

Universidade Paulista - UNIP

Vínculo: Professor, Enquadramento funcional: Professor titular, Carga horária: 4.

2/1999-8/1999 Disciplina ministrada: Botânica.

Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal de Garça - FAEF

Vínculo: Professor, Enquadramento funcional: Professor titular, Carga horária: 3.

2/1994 - 12/1995 Disciplina ministrada: Nutrição Plantas.

4 PRÊMIOS E TÍTULOS

1994 Troféu Regional Destaque 1994 - Professora Homenageada no Centro-oeste Paulista, Destaques Profissionais do Centro-oeste Paulista.

5 TRABALHOS RESUMIDOS EM EVENTOS

- BASSAN, C. F. D.; PACCOLA, A. A.; PADILHA, P. M.. Interações de Óxidos de Ferro e Manganês, Argilas e Solo com Alguns Ácidos Orgânicos Intermediários na Humificação. In: III ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 1999, Santa Maria-RS. **III Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas**. Santa Maria - RS: Programa de Pós-Graduação em Agronomia; Depto de Solos: Grupo Brasileiro da SISH, 1999. v.1, p.192-192.
- PACCOLA, A. A. et al. Ação Microbiológica nas Transformações Mineraias de Solos com Óxidos Metálicos e sua Influência na Liberação de Nutrientes. In: III FERTBIO, 1998, Caxambú-MG. **III FERTBIO**. 1998. v.1, p.316-316.
- PACCOLA, A. A. et al. Ação Recíproca e Circular entre a Matéria Orgânica e os Óxidos Metálicos em Solos dos Trópicos Úmidos. In: II ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 1997, São Carlos. **II Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas**. São Carlos: EMBRAPA-CNPDA, 1997. v.1, p.121-122.
- BASSAN, C. F. D. et al. Avaliação do Desenvolvimento Inicial de (*Phaseolus Vulgaris* L.) c.v. carioca em meio de soluções de cádmio. In: I SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIMAR, 1997, Marília-SP. **I Simpósio de Iniciação Científica da UNIMAR**. Marília-SP: UNIMAR, 1997. v.1, p.18-18.

Minha gratidão ao Criador pela oportunidade de aprender, estudar, pesquisar e compartilhar um pouco do que aprendi.

Agradeço aos meus familiares, ao meu orientador, aos meus amigos docentes e discentes pelo apoio prestado.

A UNESP, campus Fazenda Lageado e campus de Rubião Junior – departamentos de Agricultura, recursos naturais e de química, e a todos professores e funcionários que me auxiliaram nesta pesquisa.

A UNIMAR – Universidade de Marília, Faculdade de Ciências Agrárias, pelo apoio e incentivo.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, auxiliaram-me nesta jornada.

A minha Mãe que me dividiu com os estudos eu dedico este trabalho e meu carinho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	1
SUMMARY.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Minerais de argila.....	8
2.1.1 Argilas caulínicas.....	9
2.1.2 Argilas montimoriloníticas.....	10
2.2 Minerais de ferro.....	11
2.2.1 Fatores que afetam a disponibilidade do ferro.....	11
2.3 Minerais de manganês.....	12
2.4 Características dos solos oxídicos com cargas variáveis ocorrentes nas regiões intertropicais úmidas.....	14
2.5 Mineralogia e a capacidade de troca iônica dos solos.....	15
2.6 Relações de atividades iônicas nos solos.....	16
2.7 O solo como fornecedor de nutrientes.....	18
2.8 Relação solo-pH.....	26
2.9 Biomassa do solo.....	27
2.10 Estrutura do solo.....	28
2.11 Interações de alguns íons com a matéria orgânica de solos.....	29
2.12 Ácidos orgânicos.....	32
2.13 Substâncias húmicas.....	34
2.14 Efeitos da matéria orgânica sobre as propriedades físico-químicas do solo.....	37
2.14.1 Superfície específica e índice de pH.....	38
2.14.2 Interações substâncias húmicas-metal.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Amostras e reagentes.....	42
3.1.1 Materiais e equipamentos.....	43

3.2 Métodos.....	43
3.2.1 Preparo das amostras.....	43
3.3 Determinações.....	45
3.3.1 Difractometria de raios – X (XRD).....	45
3.3.2 Determinações das concentrações dos íons Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, V, Cr, Mo, Mn Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, B, Al, Si, Sn, Pb, P, As, S, e Se extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, por ICP.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Difractometria de raios-X (XRD).....	46
4.2 Determinações das concentrações dos íons Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, V, Cr, Mo, Mn Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, B, Al, Si, Sn, Pb, P, As, S, e Se extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, por ICP.....	51
5 CONCLUSÕES.....	77
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figuras	página
1. Análise difratométrica do mineral manganita (distância basal Å X intensidade cps).....	47
2. Análise difratométrica do mineral hematita (distância basal Å X intensidade cps).....	47
3. Análise difratométrica do mineral pirolusita (distância basal Å X intensidade cps).....	48
4. Análise difratométrica do mineral caolinita (distância basal Å X intensidade cps).....	48
5. Análise difratométrica do mineral goethita (distância basal Å X intensidade cps).....	49
6. Análise difratométrica do mineral bentonita (distância basal Å X intensidade cps).....	49
7. Análise difratométrica do mineral magnetita (distância basal Å X intensidade cps).....	50
8. Análise difratométrica de solo LV (distância basal Å X intensidade cps).....	50
9. Concentrações de Na (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	54
10. Concentrações de K (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	55
11. Concentrações de Mg (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	57
12. Concentrações de Ca (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	58
13. Concentrações de Ba (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	59
14. Concentrações de Cr (mg Kg ⁻¹) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.....	61
15. Concentrações de Mn (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	62
16. Concentrações de Fe (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	64
17. Concentrações de Co (mg Kg ⁻¹) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.....	65
18. Concentrações de Ni (mg Kg ⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	66

19. Concentrações de Cu (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	67
20. Concentrações de Zn (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	68
21. Concentrações de Hg (mg Kg^{-1}) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.....	69
22. Concentrações de B (mg Kg^{-1}) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.....	70
23. Concentrações de Al (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	71
24. Concentrações de Si (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	72
25. Concentrações de Sn (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	73
26. Concentrações de P (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	74
27. Concentrações de S (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	75

LISTA DE QUADROS

Quadros	Página
1. Massa de mineral e volume de ácido orgânico utilizado em cada sistema.....	44
2. concentrações (mg Kg ⁻¹) de sódio (Na) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	54
3. concentrações (mg Kg ⁻¹) de potássio (K) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	55
4. concentrações (mg Kg ⁻¹) de magnésio (Mg) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	56
5. concentrações (mg Kg ⁻¹) de cálcio (Ca) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	58
6. concentrações (mg Kg ⁻¹) de bário (Ba) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	59
7. concentrações (mg Kg ⁻¹) de crômio (Cr) presentes nos extratos de ácidos orgânicos, determinadas por ICP.....	60
8. concentrações (mg Kg ⁻¹) de manganês (Mn) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	62
9. concentrações (mg Kg ⁻¹) de ferro (Fe) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	63
10. concentrações (mg Kg ⁻¹) de cobalto (Co) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	65
11. concentrações (mg Kg ⁻¹) de níquel (Ni) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	66
12. concentrações (mg Kg ⁻¹) de cobre (Cu) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	67
13. concentrações (mg Kg ⁻¹) de zinco (Zn) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	68
14. concentrações (mg Kg ⁻¹) de mercúrio (Hg) presentes nos extratos de ácidos orgânicos, determinadas por ICP.....	69

15. concentrações (mg Kg ⁻¹) de boro (B) presentes nos extratos de ácidos orgânicos, determinadas por ICP.....	70
16. concentrações (mg Kg ⁻¹) de alumínio (Al) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	71
17. concentrações (mg Kg ⁻¹) de silício (Si) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	72
18. concentrações (mg Kg ⁻¹) de estanho (Sn) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	73
19. concentrações (mg Kg ⁻¹) de fósforo (P) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	74
20. concentrações (mg Kg ⁻¹) de enxofre (S) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.....	75

INTERAÇÕES DE ALGUNS ÁCIDOS ORGÂNICOS COM MINERAIS E UM LATOSSOLO VERMELHO. Botucatu, 2004. 85 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Autora: Cássia Fernanda Domingues Bassan.

Orientador: Prof. Livre Docente Ademércio Antonio Paccola.

Co-orientador: Prof. Livre Docente Pedro de Magalhães Padilha.

RESUMO

Determinadas culturas apresentam especificidade na assimilação de alguns íons, que se encontram ou não de formas disponíveis no solo. Os minerais têm papel fundamental na presença desses elementos que, muitas vezes, são oriundos dos processos de meteorização das rochas juntamente com a decomposição da matéria orgânica. Este trabalho teve por objetivo estudar a extração e/ou solubilização de alguns elementos químicos presentes nos minerais estudados e num latossolo vermelho, pela ação de alguns ácidos orgânicos produzidos a partir da decomposição da matéria ligno-celulósica, através da ação microbiana, esperando contribuir de alguma forma na compreensão dos mecanismos de fertilidade do solo e, conseqüentemente, na nutrição mineral de plantas. Os minerais utilizados foram: manganita [MnO(OH)], hematita (Fe₂O₃), pirolusita (MnO₂), caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄], goethita (HFeO₂), bentonita [Na₃(Al,Mg)₂ 2(Si₄O₁₀)(OH)₂.H₂O] e magnetita(Fe₃O₄), que comumente ocorrem em regiões intertropicais úmidas e um Latossolo Vermelho (LV), de textura arenosa que, representa mais de 20% da área do Estado de São Paulo. Os minerais e o LV foram triturados e peneirados em malha de 0,05mm, separadamente. Depois de examinados quanto a sua estrutura por Difractometria de Raios-X (XRD), 1g desses minerais e LV foram acondicionado, separadamente, em frascos de vidro. Algumas amostras foram tratadas somente com água destilada e outras com solução 0,02 mol.L⁻¹ dos seguintes ácidos: acético, butírico, cítrico, fênico, láctico, málico, oxálico, propiônico e tânico, separadamente, durante 53 dias, com agitações semanais e condições aeróbias. Após a digestão das amostras, foram determinadas as concentrações de lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, bário, vanádio, crômio, molibdênio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio, boro, alumínio, silício, estanho, chumbo, fósforo, arsênio, enxofre e selênio nas soluções sobrenadantes dos sistemas experimentais, por

Inductively Coupled Plasma (ICP), procurando-se avaliar a quantidade desses íons extraídos e/ou solubilizados pelos ácidos orgânicos dos minerais e solo estudados.

*Os resultados obtidos sugerem que ocorreu, na maioria dos sistemas, a quelatização dos íons metálicos, pelas moléculas orgânicas, propondo a formação de um sal dos respectivos minerais. *Observou-se especificidade de extração ou solubilização dos diferentes elementos químicos estudados, pelos diversos ácidos orgânicos, sendo que os ácidos que se mostraram mais eficazes foram os que apresentam duas ou mais carboxilas, a presença de hidroxila e cadeia carbônica maior, como o málico, oxálico, cítrico, tânico e láctico, que apresentam maior número de hidrogênios ionizáveis. *Os dados obtidos mostram também a presença de diversos elementos químicos associados aos minerais, elementos esses estranhos a sua composição fundamental encontrando-se de forma co-precipitada, ocluída ou adsorvida à superfície. *Alguns elementos como o Cr, Co, Ni, Cu, Zn, B, e macronutriente como o S e K foram extraídos ou solubilizados em quantidades-traço nas soluções de ácidos orgânicos e água, o que demonstra a necessidade de adição destes elementos ao solo para algumas culturas, principalmente S e K. *Minerais primários possuem teores variáveis de sódio, porém na rede cristalina da bentonita o sódio pode aparecer em altas concentrações em relação aos demais minerais. *As diversas situações de cultivos agrícolas e suas matérias orgânicas características levam à geração de ácidos orgânicos durante a decomposição das mesmas, levando a liberação do cálcio, bem como de outros nutrientes de maneira diversa. *Provavelmente há substituição de Mn e Fe pelo Ba nos minerais pirolusita, manganita e magnetita. *Os resultados obtidos mostram que o manganês é um elemento altamente perigoso pela sua toxicidade às plantas podendo atingir nível muito alto na solução, apesar de ser um elemento essencial. *Quantidades de crômio significativas podem ser liberadas na presença dos ácidos cítrico, málico e butírico. *Pode haver substituição isomórfica de Zn pelo manganês na manganita, pelo Al na bentonita e pelo Fe na magnetita.

Palavras chave: solo, matéria orgânica, ácidos húmicos, ácidos orgânicos e minerais.

INTERACTIONS OF SOME ORGANIC ACIDS WITH MINERALS AND A RED LATOSOIL. Botucatu, 2004. 85 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: Cassia Fernanda Domingues Bassan.

Adviser: Prof. Liberate Educational Ademércio Antonio Paccola.

Co-advisor: Prof. Liberate Educational Pedro de Magalhães Padilha.

SUMMARY

Certain cultures present especification in the assimilation of some ions, that are or not in available ways in the soil. The minerals have fundamental paper in the presence of those elements that, a lot of times, they are together originating from of the processes of meteorization of the rocks with the decomposition of the organic matter. This work had for objective to study the extraction and/or solubilization of some present chemical elements in the studied minerals and in a red latosoil, for the action of some organic acids produced starting from the decomposition of the matter ligno-cellulousic, through the microbial action, hoping to contribute in some way in the understanding of the mechanisms of fertility of the soil and, consequently, in the mineral nutrition of plants. The used minerals were: manganite [$\text{MnO}(\text{OH})$], hematite (Fe_2O_3), pirolusite (MnO_2), caolinite [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], goethite (HFeO_2), bentonite [$\text{Na}_3(\text{Al,Mg})_2 2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] e magnetite (Fe_3O_4), that commonly happen in areas humid intertropicals and a red latosoil, of sandy texture that, it represents more that 20% of the area of the State of Saint Paulo. The minerals and LV were triturated and drizzled in 0,05mm mesh, separately. After having examined with relationship your structure for Difratometric of Ray-X (XRD), 1g of those minerals and LV were conditioned, separately, in glass flasks. Some samples were only treated with distilled water and other with solution $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ of the following acids: acetic, butyric, citric, carbolic, lactic, malic, oxalic, propionic and tannic, separately, for 53 days, with weekly agitations and conditions aerobics. After the digestion of the samples, they were certain the litio concentrations, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, vanadium, cromium, molibdenium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, boron, aluminum, silicio, tin, lead, match, arsenio, sulfur and selenio in the solutions superswing of

the experimental systems, by Inductively Coupled Plasma (ICP), trying to evaluate the amount of those ions extracted and/or solubilized for the organic acids of the minerals and soil studied. *The obtained results suggest that it happened, in most of the systems, the quelatization of the metallic ions, for the organic molecules, proposing the formation of a salt of the respective minerals. *It was observed extraction especification or solubilization of the different studied chemical elements, for the different organic acids, and the acids that were shown more effective they were the ones that they present two or more carboxi, the hidroxi presence and larger carbonic chain, as the malic, oxalico, citric, tanic and lactic, that present larger hydrogens number you ionized. *The obtained data also show the presence of several chemical elements associated to the minerals, elements those strange ones your fundamental composition meeting in a co-precipitate way, occluded or adsorvida to the surface. *Some elements as Cr, Co, Ni, As, Zn, B, and macronutritious as S and K were extracted or solubilizados in amount-line in the solutions of organic acids and water, what demonstrates the addition need of these elements to the soil for some cultures, mainly S and K. *Primary minerals possess variable tenors of sodium, however in the crystalline net of the bentonite the sodium can appear in discharges concentrations in relation to the other minerals. *The several situations of agricultural cultivations and your characteristic organic matters take to the generation of organic acids during the decomposition of the same ones, taking the liberation of the calcium, as well as of other nutrients in a several way. *There are probably substitution of Mn and Faith for the Nanny in the minerals pirolusita, manganita and magnetite. *The obtained results show that the manganese is highly an element dangerous for your toxicidade to the plants could reach level very loud in the solution, in spite of being an essential element. *Amounts of significant cromio can be liberated in the presence of the citric acids, malic and butiric. *It can have substitution isomorpha of Zn for manganese in the manganite, by Al in the bentonite and for Faith in the magnetite.

Keywords: soil, organic matter, humic acids, organic acids e minerals.

1. INTRODUÇÃO

A porção externa e superficial da crosta terrestre é formada por vários tipos de corpos rochosos. O Brasil, com solos característicos das regiões intertropicais úmidas que se encontram intensamente intemperizados apresenta, comumente, minerais como a caolinita, manganita, pirolusita, hematita, goethita, bentonita, magnetita.

Os minerais estão sujeitos à condições ambientais que alteram progressivamente a sua forma física (desintegração), permitindo assim, a circulação de água e agentes químicos, podendo também sofrer alterações de sua composição química (decomposição).

Os ácidos orgânicos formados pela decomposição de resíduos vegetais, em alguns casos, podem auxiliar os processos químicos de meteorização, juntamente com outros fatores químicos como o aparecimento de certos minerais secundários, oriundos da alteração dos minerais originais e o aparecimento de outros produtos por precipitação de soluções que contêm materiais decorrentes da meteorização.

Silicatos como feldspatos, micas e minerais ferromagnesianos são mais sensíveis a estes processos químicos, juntamente com a variação da temperatura, presença de água e do gás carbônico, favorecendo a reações de oxi-redução. Outros agentes como algas unicelulares, bactérias, fungos filiformes que vegetam inseridos em finas diaclases, secretando

produtos químicos ativos, podem contribuir nesses processos. A matéria coloidal do solo é formada por teores variáveis de argila e matéria orgânica, formando o complexo argila-húmus. As bactérias também participam ativamente na transformação da matéria mineral.

A presente pesquisa teve como objetivo o estudo da complexão de alguns ácidos orgânicos, produzidos a partir da decomposição da matéria ligno-celulósica através da ação microbiana, com alguns íons presentes nos minerais estudados e no LV, esperando contribuir de alguma forma na compreensão da fertilidade do solo e nutrição mineral de plantas. É bastante comum, atualmente, uma corrente de adeptos à agricultura orgânica como forma de cultivo exclusivo sem adição de “químicos” acreditando na possibilidade de sustentabilidade agrícola. Este trabalho buscou verificar os níveis de nutrientes como reservas liberáveis nos principais minerais dos solos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Ao longo dos anos o homem busca explicar os fenômenos observados em si e na natureza que o cerca, visando a compreensão, melhoramento e domínio do sistema do qual é parte integrante.

A ciência foi fragmentada em áreas de conhecimento, podendo assim penetrar com maior intensidade estudos relacionados à determinada área. Atualmente, é visível a necessidade da interrelação de várias áreas, visando a troca de informações, possibilitando a solidificação de uma nova postura científica. Apesar do notório avanço das ciências, o solo das regiões tropicais úmidas, como ocorre no Brasil, ainda é pouco estudado com respeito às suas propriedades físico-químicas específicas. Antes sim, encontramos na literatura trabalhos direcionados ao comportamento dos solos de outras regiões e, conseqüentemente, com características comportamentais provavelmente distintas (PACCOLA, 1997).

2.1 Minerais de argila.

Os minerais de argila são amplamente utilizados na agricultura, indústria e engenharia. Na agricultura, a compreensão dos minerais de argila é de fundamental importância para a definição das práticas agrícolas, do manejo e conservação do solo, abrangendo estudos no mundo todo. Porém, com respeito às regiões intertropicais úmidas, estudo realizado em torno das argilas, ainda é muito limitado quanto à compreensão das reações químicas e físico-químicas dos solos destas regiões. Intensos processos de oxi-redução a que foram e continuam sendo submetidos os solos e especialmente as regiões que foram contempladas com os extensos derrames de eruptivas básicas, pela quantidade de ferro e manganês presentes nessas rochas. Mesmo áreas geológicas próximas que receberam contribuições significativas dessas rochas através dos seguidos processos de erosão e deposição que as formações resultantes sofreram. Assim os óxidos de ferro e manganês presentes em solos brasileiros, representam frações importantes nas propriedades químicas e físico-químicas desses solos, ainda que em pequenas proporções, pois várias vezes o grau de dispersão em que se encontram recobrem as superfícies dos minerais de argila silicatados, emprestando-lhes as suas propriedades de superfície (PACCOLA, 1981).

Cairns-Smith (1985), sugeriu que os minerais de argila podem ser tratados como genes de cristais onde, devido ao fato dos minerais de argila crescerem ou se replicarem, novos crescimentos algumas vezes apresentam defeitos. Pode-se dizer que existe evolução nesse sistema inorgânico.

Hartman (1975, 1982), pesquisou a respeito dos caminhos pelos quais moléculas orgânicas complexas podem ser catalisadas sobre as superfícies dos minerais de argilas, enquanto estão sendo adsorvidas numa configuração determinada por padrões e defeitos.

Segundo Kirch (1972), numa classificação geral, as argilas podem se agrupar em silicatadas, também chamadas de minerais de argila e argilominerais, e as formadas por “óxidos hidratados”, de ferro e de alumínio, principalmente. As argilas silicatadas são constituídas, basicamente, por tetraedros de sílica e octaedros de alumina arranjados de modo a formarem camadas planas. Estas se justapõem formando, no cristal, as

camadas de sílica e de alumina. Quando uma camada de sílica se associa a uma de alumina formando, assim, uma unidade estrutural, o mineral diz-se do tipo 1:1. Pertencem a este grupo as argilas cauliníticas. Outras vezes, as camadas de sílica e de alumina se associam de modo que esta fica entre duas daquela. Formam-se argilas do tipo 2:1 às quais pertencem as do grupo da montmorilonita e da illita.

2.1.1 Argilas cauliníticas.

Segundo Mello (1989), argilas cauliníticas são formadas por uma camada plana de tetraedros de sílica e outra octaédrica de alumina, com átomos de oxigênio comuns às duas camadas.

De acordo com Born e Damasceno (1970), durante a formação das caulinitas ocorrem, raramente, substituições de átomos tetravalentes de silício por outros de menor valência, sobretudo alumínio, resultando que o mineral, sob o ponto de vista elétrico, fica negativamente carregado. E como não há alteração na forma do cristal, o processo recebe o nome de substituição isomorfa ou isomórfica, o que também vem explicar a sua refratariedade e baixa capacidade de dupla troca. No grupo da caulinita podemos encontrar argilas minerais como a diquita, nacrita, anauxita e halloysita. O principal processo que resulta no aparecimento de cargas negativas na superfície desta argila é a dissociação de H^+ dos grupos OH^- expostos nas arestas quebradas da mesma. Microfotografias de caulinitas revelam cristais laminares de dimensão média entre 0,5 – 1,0 μm , geralmente com formas regulares pseudo-hexagonais, porém algumas espécies têm formas irregulares. Mas, certas caulinitas há em que, o diâmetro dos seus cristais individuais, pode ser bastante inferior ou superior àqueles valores. Para que o mineral permaneça eletrostaticamente neutro, ele atrai e retém cátions à sua superfície; são os chamados cátions trocáveis, que podem ser substituídos por outros cátions e são disponíveis às plantas. A caulinita é de ocorrência ampla, sendo o principal constituinte do caulim ou argila. É derivada dos silicatos de Al, particularmente do feldspato. Como produto comum da decomposição de rochas, encontra-se nos solos e, sendo

transportada pela água, deposita-se, sob forma de camadas de argila, misturada com quartzo e outros minerais, nos lagos, e outros.

É o complexo coloidal constituído de material mineral e orgânico que, juntamente com os fragmentos de rochas e minerais, constituem os solos, diferenciando-o assim dos depósitos geológicos, sendo considerada a parte dinâmica do solo. A caulinita forma-se em regiões com abundante precipitação, boa drenagem e com solos ácidos. A meteorização é mais acelerada quando as águas percolantes são ácidas, se elas forem ligeiramente ácidas, apenas a sílica da caulinita é removida em solução, enquanto a alumina permanece como bauxita. A acidez pode ser oriunda de ácidos minerais, ácido carbônico ou ácidos orgânicos - húmicos e fúlvicos (GOMES, 1988).

2.1.2 Argilas montmoriloníticas.

São formadas por uma camada octaédrica de alumina presa entre duas camadas tetraédricas de sílica, com átomos de oxigênio comuns às camadas de alumina e sílica. As montmorilonitas retêm maior número de cátions trocáveis que as caulinitas por igual peso de ambas, devido ao maior número de substituições isomórfas nas camadas tetraédricas de sílica (principalmente Si^{+4} por Al^{+3}) e porque, neste caso, também ocorrem substituições isomórfas na camada octaédrica onde o alumínio, trivalente, pode ser substituído sobre tudo por magnésio, que é bivalente. A retenção de íons trocáveis pela montmorilonita também se dá devido à ionização de íons H^+ dos grupos OH^- expostos das arestas quebradas. Neste caso, porém, esse processo é muito menos importante. As substituições isomórfas são responsáveis por cerca de 80% do total de íons adsorvidos. As argilas montmoriloníticas têm a propriedade de expansão e contração de grades por umidecimento e secagem: por umidecimento, há penetração de água entre as unidades estruturais da argila e ela se expande; secando, se contrai. Por isso, os solos que contêm grandes quantidades dessas argilas, por dessecação, após período úmido, apresentam rachaduras na superfície (MELLO, 1989).

2.2. Minerais de Ferro.

O ferro encontra-se no solo em quantidades apreciáveis nos minerais primários, como nos ferromagnesianos e na biotita; nos acessórios como ilmenita (FeTiO_3), magnetita (Fe_3O_4) e pirita (FeS_2); nos minerais secundários, como nos óxidos hidratados (limonita – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; turgita – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e goetita – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Aparece ainda em compostos orgânicos (humatos de Fe), em sais, como fosfato e em quantidades pequenas, como íon trocável e na solução. O Fe é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre (cerca de 5,1%), sendo superado apenas pelo oxigênio, pelo silício e pelo alumínio. Nos solos, entretanto, o seu teor pode sofrer variações extremas, desde o caso de solos pobres (geralmente arenosos e solos altamente intemperizados, sujeitos à intensa lixiviação) até os latossolos, ricos em ferro (EIRA e CARVALHO, 1970).

No Brasil, Schwertmann e Kampf (1985) e Barbosa et al. (1934) foram os pesquisadores pioneiros em estudos mais detalhados sobre óxidos de ferro sendo, entretanto apenas de natureza mineralógica referente a gênese dos solos.

2.2.1 Fatores que afetam a disponibilidade do ferro.

O ferro é absorvido nas formas ferrosa ou férrica e parece que não ocorrem deficiências consequentes de sua falta no solo, mas como consequência da não disponibilidade devida a diversos fatores, principalmente pH, aeração, interferência de outros elementos e matéria orgânica. Deficiências de ferro têm sido associadas a solos de pH elevado, sendo comuns em solos calcários ou alcalinos. “Resulta da conversão do Fe^{+2} a Fe^{+3} e subsequente precipitação como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ” A solubilidade do ferro no solo é, em grande parte, controlada pela solubilidade dos óxidos hidratados de Fe^{+3} . O Fe^{+3} inorgânico em solução varia com o pH e atinge um mínimo entre 6,5 e 8,0. As espécies hidrolíticas constituem a maior parte dos íons Fe^{+3} em solução. Acima de pH 8,0 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ é o íon predominante. O dímero $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ é menos abundante. A atividade dos íons de Fe^{+3} na solução do solo é difícil de se calcular em virtude da grande quantidade de ferro coloidal.

Acrescenta-se a isso a presença dos quelatos naturais nos solos. Se o Fe^{+3} é o íon que é ativamente acumulado pelas plantas, é fácil de se entender por que a absorção de ferro é reduzida em valores elevados de pH. A atividade do Fe^{+3} em solução decresce 1000 vezes para cada aumento de uma unidade de pH. Onde a drenagem e a aeração são boas predominam os compostos férricos e onde são más formam-se compostos ferrosos mais solúveis. Em adição aos efeitos do oxigênio sobre o estado de oxidação do Fe, deve-se acrescentar que certas bactérias são capazes de realizar a transformação do Fe^{+2} em Fe^{+3} . O ferro pode também ser precipitado com sulfeto. Ácidos orgânicos produzidos por microrganismos e o CO_2 libertado pelas raízes das plantas, podem contribuir para a solução do ferro precipitado (MALAVOLTA, 1980).

Os produtos finais da decomposição dos constituintes carbonáceos dos resíduos orgânicos, através de oxidações enzimáticas são: CO_2 , H_2O e energia. Proteínas e substâncias orgânicas nitrogenadas dão origem a aminoácidos pelo ataque de microrganismos, sendo uma parte do nitrogênio utilizada por eles para a constituição de seus próprios corpos. Parte das proteínas combinam-se com a lignina e outros compostos resistentes, tornando-se um constituinte do húmus, onde, então, é protegida, ao menos por algum tempo, da decomposição enzimática. Os aminoácidos formados podem ser decompostos em CO_2 , compostos amoniacais e outros produtos. Se as condições forem favoráveis, o amônio sofrerá nitrificação. A massa orgânica trabalhada pelos microrganismos se transforma, aos poucos, numa mistura de produtos parcialmente decompostos, células microbianas vivas e mortas e compostos resistentes, como gorduras, ceras, resinas e lignina, que se combinam com proteínas e substâncias nitrogenadas similares. Tecidos microbianos podem mesmo se tornar preponderantes, desde que bactérias, actinomicetos e fungos, estejam na presença de matéria orgânica, sendo favoráveis outras condições, se multiplicam rapidamente e grandes quantidades de tecidos complexos são sintetizados (MELLO, 1989).

2.3 Minerais de manganês.

Segundo Mello et al. (1983), o manganês encontra-se no solo como vários óxidos e hidróxidos. Os minerais mais comuns que contêm esse micronutriente são pirolusita (MnO_2), hausmanita (Mn_3O_4) e manganita (MnOOH). Aparece em muitos solos como MnSiO_3 e MnCO_3 . Ocorre ainda, em pequenas quantidades, como cátion trocável e na solução do solo, como também em diferentes combinações orgânicas. O íon Mn^{+2} é o que predomina em solução e seu teor decresce 100 vezes para cada unidade de pH que aumenta. O manganês ocorre no solo em 3 estados de valência: bivalente, Mn^{+2} , presente como cátion adsorvido ou na solução do solo, sendo essa a forma absorvida pelas culturas; trivalente, que se supõe aparecer como óxido altamente reativo, Mn_2O_3 e tetravalente, que existe como óxido muito inerte, MnO_2 . Acredita-se que essas três formas constituem um conjunto em equilíbrio dinâmico. De acordo com essa idéia, o manganês bivalente, trocável, está em equilíbrio com as formas tri e tetravalentes. As ocorrências das duas últimas são favorecidas pela elevação do pH e pelas condições oxidantes. O MnO_2 , de grande estabilidade, é a forma com que maior probabilidade se encontra em solos com pH superior a 8,0. O manganês trivalente ocorre, em geral, perto da neutralidade, enquanto que o bivalente predomina nos terrenos ácidos. Acredita-se que o Mn_2O_3 se decompõe dando origem a MnO_2 e MnO . Achou as seguintes variações dos teores de Mn em solos paulista: Mn total: 0,35 – 7,99 e.mg/100g de terra; manganês trocável: de traços – 0,17 e.mg/100g de terra. A mesma autora demonstra que o máximo de manganês trocável ocorre a 41,22% de saturação em cálcio e magnésio.

Se a toxidez de manganês for devido à acidez do solo, a calagem é indicada para o controle da mesma. Depois do ferro, o manganês é o micronutriente geralmente mais abundante no solo, ocorrendo em forma solúvel, trocável e insolúvel. Assim como o cobre, o manganês também é adsorvido fortemente pela matéria orgânica, formando complexos insolúveis e estáveis, podendo causar às culturas sintomas de deficiência do micronutriente, principalmente em solos com pH próximo da neutralidade; a maior disponibilidade de manganês ocorre em condições de acidez; assim, a calagem exagerada pode causar deficiência de manganês. O manganês está relacionado com o ferro: sendo mais elevado o teor de ferro no solo, haverá deficiência de manganês; se, ao contrário, for maior o conteúdo de manganês, a deficiência será de ferro. A carência de manganês no solo pode ser devido a uma real deficiência ou por condições desfavoráveis à disponibilidade deste

micronutriente, como a competição de absorção com o ferro, o pH neutro ou alcalino, o encharcamento do solo, promovendo a solubilização e a lavagem, alternada com excessiva aeração, condição propícia para sua rápida oxidação. A adubação orgânica concorre para melhorar essas condições desfavoráveis, podendo a toxidez por manganês ser controlada pela cobertura morta ou “mulch”, a qual protege o solo evitando perdas de água pelo sol e vento; a maior umidade do solo protege-o da desidratação, aumentando a concentração dos hidróxidos, primeiro passo para a fixação do manganês. Solos ricos em matéria orgânica e que sofreram queimada na superfície, tornando-se neutros ou alcalinos pelo efeito das cinzas, pode apresentar deficiência de manganês devido à elevada capacidade de oxidação originada, alterando o elemento em manganoso para mangânico, óxido inerte (MALAVOLTA, 1980).

2.4 Características dos solos oxídicos com cargas variáveis ocorrentes nas regiões intertropicais úmidas.

O solo como todo sistema, contempla comportamentos dependentes das ações e reações a que está sujeito, quer seja por fatores de intemperismo, monitoramento agrícola ou ainda por distúrbios gerados pelo próprio homem. Contudo, as propriedades específicas dos solos de determinadas regiões são de fundamental importância para a compreensão de seus diferentes comportamentos. As cargas de superfície dos solos das regiões intertropicais úmidas são de fundamental importância no seu comportamento, merecendo a inclusão do mesmo num sistema de classificação internacional que vise seu comportamento específico em função de suas importantes propriedades (UEHARA e GILLMAN, 1980).

Várias substâncias adquirem determinada carga elétrica superficial quando em contato com um meio polar como, por exemplo, o aquoso. Os mecanismos de criação dessas cargas podem ser: substituições isomorfas da estrutura, ionização, adsorção de íons, dissolução de íons e forças atrativas de Van der Waals. No solo é possível se distinguir dois tipos de cargas, denominadas de coulombianas e não-coulombianas ou específicas.

Sendo que as coulombianas estão sempre presentes no solo enquanto as específicas podem ou não existir em determinado solo (JENSEN, 1975).

Segundo Uehara e Gillman (1980), as cargas de superfícies das partículas de minerais de argila do solo, ou são provenientes dos defeitos no interior da estrutura, sendo chamadas de cargas permanentes, ou são consequência da adsorção dos íons H^+ e OH^- determinada pelo potencial iônico, sendo neste caso denominadas de cargas dependentes de pH.

Devido à elevada predominância de cargas dependentes de pH em solos das regiões intertropicais úmidas, pode-se esperar um comportamento diferente daquele apresentado em solos de clima temperado com predominância de argilas do tipo 2:1, pois, as cargas permanentes apresentam alta afinidade para íons bivalentes, enquanto os dependentes de pH preferem íons monovalentes. A capacidade de troca catiônica (CTC) do solo é produzida por dois fatores, sendo eles, a superfície específica e a densidade de carga líquida dessa superfície (PIERI, 1976).

2.5 Mineralogia e a capacidade de troca iônica dos solos.

Segundo Lotti e Riffaldi (1978), Vários pesquisadores constataram que em solos bem drenados das regiões intertropicais úmidas, o mineral predominante na fração argila é a caolinita seguida da gibsit. Associados a esses dois minerais de argila encontram-se, invariavelmente, quantidades apreciáveis de óxidos de ferro, manganês, alumínio e sílica, amorfos e cristalinos.

A ciência do solo desenvolvida em regiões temperada leva em conta apenas o conceito de cargas permanentes nos dois sistemas de solo relacionado à sua fração argila: a) carga de superfície constante e b) potencial de superfície variável. Isso decorre, provavelmente, pela maioria das pesquisas mineralógicas terem sido conduzidas em solo da Europa e Estados Unidos, onde há evidências da dominância de minerais com cargas permanentes e com a preocupação de estudar espécies minerais, toda matéria orgânica, materiais amorfos, carbonatos livres e óxidos de ferro e alumínio, eram e ainda continuam

sendo, sistematicamente removidos da fração argila e considerados como contaminantes. (UEHARA e GUILMAN, 1980). Só recentemente as pesquisas com mineralogia de solos estão dando a devida atenção para essas frações que sistematicamente eram removidas nas análises mineralógicas. Nos últimos quinze anos, entretanto, um número significativo de trabalhos tem se referido aos óxidos de ferro e manganês, tanto no aspecto mineralógico quanto na sua interação com a matéria orgânica e com os nutrientes do solo (PACCOLA, 1997).

Segundo PACCOLA (1981), utilizando produtos de alteração hidrotermal sobre basaltos, em que a montronita aparece como principal mineral de argila, promoveu aumentos substanciais na capacidade de troca catiônica de um Latossolo Vermelho Escuro fase arenosa, e constatou que a matéria orgânica participa com 80% do poder de troca natural desses solos. De um modo geral a capacidade de troca catiônica desses solos são muito baixas, determinando muitas perdas por lixiviação.

Pieri (1976), demonstra a elevação da capacidade de troca catiônica do solo com a aplicação de óxidos de ferro e fosfatos, bem como a adição de matéria orgânica como agente melhorador dos solos.

2.6 Relações de atividades iônicas nos solos.

Edmeades e Judd (1980), encontraram também uma elevação da capacidade de troca catiônica em vários solos com a aplicação de calcário, ocorrendo, porém, uma conseqüente alteração nas características de seletividade dos colóides do solo, com o aumento da relação Ca/Mg e diminuição de potássio disponível.

A aplicação de calcário é frequente em solos brasileiros que são geralmente ácidos, tendo como finalidade corrigir o pH e fornecer Ca e Mg para os vegetais (IGUE et al, 1970; LEITE et al, 1970; MASCARENHAS et al, 1970). Entretanto alguns estudos mostram que o cálcio tem um efeito significativo no deslocamento do potássio, promovendo maior facilidade na lixiviação do íon (LEITE et al, 1970; TELLA FILHO e ROCHA, 1970).

As superfícies ativas da fração mineral criada pelo processo de formação dos solos são classificadas em duas categorias: a) superfícies de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio que apresentam forte afinidade por sílica solúvel e b) superfícies de minerais silicatados que fornecem sílica à solução do solo num processo de intemperismo (HERBILLON, A. J.; et al., 1977).

Os latossolos húmicos altamente intemperizados são normalmente pobres em sílica solúvel (ROSS et al., 1974).

A fixação de fosfatos pelos solos pode ser reduzida pela presença de compostos húmicos que formam, tanto com o fosfato como com os colóides do solo, complexos estáveis evitando a fixação do fósforo. Nos solos tropicais, onde a fração argila é constituída predominantemente por caolinita e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, a capacidade de troca catiônica é devida em grande parte pelos constituintes orgânicos do solo (ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LA FERTILITE DU SOL, 1975).

Segundo Gessa et al (1978) e Paccola (1981) a capacidade de troca de cátions de solos medida a diferentes pH, aumenta, principalmente no intervalo de pH 5 a 8. Em horizontes superficiais, a presença da matéria orgânica contribui, em parte, para o caráter ácido-fraco. Contudo, em sub-solos, são os colóides minerais os responsáveis pela capacidade tampão. Em certas condições, os sesquióxidos podem estar associados com a argila e os sítios de troca encontram-se bloqueados a pH baixo e intermediário, podendo tornar-se livres com a adição de bases.

As variações de umidade do solo alteram significativamente as relações iônicas da solução do solo. Especificamente para magnésio/cálcio ($\text{mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$) e $\text{Ca}^{+2}/\text{cátions totais}$, pode-se proporcionar condições adversas para o crescimento de algumas plantas se atingirem valores maiores que 1,0 para ambas, ou caírem abaixo de 0,1 para $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ e 0,15 para $\text{Ca}^{+2}/\text{cátions totais}$ (CARTER et al., 1979).

Paccola (1997); Bassan (1999), pesquisaram alguns minerais, principalmente de óxidos de ferro e manganês, suas interações químicas, principalmente com ácidos orgânicos provenientes da decomposição da matéria lignocelulósica, o que podemos chamar de fração húmica. Constataram a formação de complexos dos ácidos com íons metálicos presentes na estrutura mineral e a especificidade de alguns ácidos na complexação

de determinados íons presentes nos minerais. Contudo, há muito a ser esclarecido pelas ciências na correlação entre a mineralogia, química e fertilidade dos solos.

O Soil Taxonomy, que apresenta um sistema compreensivo de classificação destinado a acomodar todos os solos do mundo, foi publicado em 1975, após 25 anos de pesquisas pelo Soil Conservation Service of Department of Agriculture. Esta classificação habilitou os cientistas de solo a estudar os solos tropicais de uma maneira sistemática e, através destes estudos foi possível caracterizar os solos com argilas de baixa atividade (UEHARA e GLLMAN, 1980).

Segundo Moniz (1972), os óxidos de alumínio e de ferro, hidratados ou não, também fazem parte da fração coloidal do solo. São materiais mal cristalizados, porém não amorfos. Não se devem confundir com minerais de argila. Os óxidos de alumínio e de ferro ocorrem principalmente nas regiões tropicais e subtropicais, destacando-se entre os principais óxidos de ferro a goetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a hematita (Fe_2O_3). Os óxidos de ferro e alumínio também adsorvem cátions em forma trocável, porém em quantidades pequenas.

A fração coloidal do solo possui a propriedade de reter, em sua superfície, cátions na forma trocável. Nos solos ácidos obtêm-se uma boa estimativa da C.T.C. pela soma dos teores de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Al^{+3} trocável e H^+ total. Denomina-se “soma de bases trocáveis” de um solo, argila ou húmus, a soma dos teores de cátions permutáveis, exceto H^+ e Al^{+3} , que são elementos causadores da acidez do solo (DEMATTE, 1976).

2.7 O solo como fornecedor de nutrientes.

O solo consiste em um sistema de três fases, ou seja, de sólidos, de líquido e de uma mistura de gases. Na maioria dos solos, mesmo os denominados “solos minerais” as partículas minerais estão associadas de alguma forma à matéria orgânica ou húmus. Entre as partículas sólidas existem espaços ou poros que não se acham vazios; estão ocupadas por gases e por uma solução geralmente diluída, as soluções do solo; esta aparece como películas ao redor das partículas sólidas e ocupa os poros menores. O volume ocupado pelas três fases em um solo considerado ideal é aproximadamente: 50% pela fase sólida (45%

mineral + 5% matéria orgânica), 25% pela solução e 25% pelos gases. A participação de cada fase no volume total varia no espaço e no tempo; a água de irrigação ou da chuva desloca o ar; nos solos orgânicos a fração mineral é menor. Podendo também uma fase reagir com a outra, a solução dissolve mineral e matéria orgânica; estes dois podem absorver umidade; componentes da fase sólida podem sofrer processos de volatilização passando por isso a ocupar a parte do volume dos gases. A fase sólida, constituída pelas frações minerais e orgânicas, tem como características principais: reservatório de todos os nutrientes para a maioria das culturas (exceção: parte do N no caso das leguminosas e de algumas outras espécies) e superfície ativa que regula a concentração dos elementos na solução do solo. Nesta fase, os minerais primários têm a mesma composição do magma original e em geral aparecem na fração do solo como partículas de diâmetro maior que 2μ ; os secundários, com diâmetro médio, resultam das alterações estruturais e químicas que o meio provocou nos minerais primários no processo de formação de solo e que ainda podem ocorrer. Os óxidos podem ser de origem primária ou secundária, o que também pode ocorrer com os sais (MALAVOLTA, 1980).

Os principais óxidos são os de ferro e alumínio que existem em formas cristalinas (goethita, hematita, gibsitita e boemita) e amorfas. Quando hidratadas são muito importantes como agentes cementantes de partículas e como revestimentos de minerais secundários como as argilas, particularmente a caulinita das regiões tropicais. Esse revestimento pelos óxidos de ferro e alumínio fornece uma superfície relativa capaz de reter ânions como é o caso do fosfato. Com cátions parece acontecer o mesmo. Os principais sais são sulfatos e carbonatos de cálcio e magnésio; os carbonatos têm papel importante no poder tampão do solo (MALAVOLTA, 1980; PACCOLA, 1981).

A matéria orgânica do solo, possuindo em média 58% de C existe em parte como folhas e raízes mortas, em parte como produtos intermediários da decomposição como ácidos poliurônicos e, em parte, às vezes, como substâncias húmicas. Decompondo-se o húmus, perde-se a estrutura do solo, decompondo-se os restos vegetais, forma-se a estrutura durante a primeira fase de decomposição. O que possui força agregante neste caso, não é o húmus, mas o produto intermediário da decomposição bacteriana, os ácidos poliurônicos, um produto incolor e esbranquiçado, incapaz de “dar cor” ao solo, mas capaz de floculá-lo. Nos

solos tropicais uma concentração maior de húmus indica condições deficientes de decomposição, como clima frio, acidez elevada no solo, falta de umidade, etc. Há uma diferença muito grande entre matéria orgânica decomponível e matéria orgânica humificada. O húmus é um produto de decomposição parcial com posterior síntese. Quando formado em solo com pH acima de 5,6 é uma substância agregadora de grumos. Quando é decomposto, decompõem-se as ligas orgânicas entre as partículas do solo e, portanto, a estrutura biológica decai por se desmancharem os agregados maiores. O solo torna-se amorfo (BASSAN, 1999).

Materiais primários possuem teores variáveis de sódio (Na). Na rede cristalina da montmorilonita o elemento pode aparecer em altas concentrações em relação aos demais minerais do solo. No complexo de troca o teor de Na^+ geralmente é baixo, exceto nos solos das regiões áridas e semiáridas onde poderá contribuir com 25% ou mais do total de cátions trocáveis (MALAVOLTA, 1980).

A maior quantidade de potássio (K) é encontrada na litosfera (0,08 %), na forma de diferentes minerais (principalmente silicatos) entre os quais aparecem aqueles que, depois de beneficiado, vão originar os adubos potássicos. A ocorrência do potássio no solo se dá principalmente na forma de rede cristalina (90-98%); como K fixado (1-10%); trocável + solúvel (1-2%) e matéria orgânica (0,5-2%), estando essas formas em equilíbrio umas com as outras. Os principais minerais do solo que tem K como parte da rede cristalina são feldspatos, micas e argilas micáceas. É considerado disponível para as plantas o K^+ trocável e o K^+ da solução do solo. Admite-se que 45 ppm de K^+ no solo indiquem um conteúdo baixo para as plantas. As análises feitas em algumas regiões brasileiras mostraram as seguintes porcentagens de valores aquém desse limite em potássio nos solos brasileiros: Amazônia, 40; nordeste, 30; centro, 40 e sul, 10 (MALAVOTA, 1980).

O cálcio (Ca) ocorre no solo principalmente na forma de carbonatos, sulfatos e silicatos. O Ca^{2+} trocável nos solos, em geral, é o cátion dominante no complexo (65%), seguindo-se o Mg^{+2} (20%) e o potássio (5%), com 10% de H^+ . Os teores de Ca^{+2} solúvel na solução do solo são muito baixos nos solos das regiões tropicais, onde a saturação por alumínio é maior, podendo ocorrer falta de cálcio para as culturas mais exigentes. A composição da solução do solo, de acordo com Malavolta (1980), apresenta menor concentração de Ca disponível nos solos ácidos que em calcários.

O teor de cromo (Cr) nos solos em geral é menor do que 100 ppm. A maior parte do Cr total não é disponível, pois se encontra nos compostos insolúveis (óxidos combinados de Fe e Al) ou fortemente fixado pela argila e pela matéria orgânica. As plantas indicam necessitarem de quantidades pequenas desse elemento, onde o teor na matéria seca se encontra geralmente na faixa de 0,02-1 ppm. Mesmo em solução nutritiva, as plantas absorvem e transportam muito pouco cromo (MALAVOLTA, 1980).

O manganês (Mn) é o micronutriente mais abundante no solo depois do ferro. Nos solos brasileiros varia de 10 a 4000 ppm. O Mn ocorre no solo em três valências: +2, +3 e +4, as quais estão em equilíbrio cíclico que são favorecidas pelo pH mais elevado, porém, a redução química na presença de fenóis e Fe^{+2} é auxiliada por pH menor que 7. O baixo pH e a redução rápida de MnO_4 a Mn^{+2} cuja concentração na solução do solo pode atingir níveis tóxicos. Contudo, considera-se como disponível o Mn^{+2} trocável e o existente na solução do solo, que parece se encontrar em maior proporção como complexo solúvel com ácidos orgânicos. Este elemento é comumente encontrado em minerais como pirolusita, manganita e em óxidos de manganês e de ferro (MALAVOLTA, 1980).

O conteúdo total de FERRO (Fe) nos solos brasileiros varia entre 2 e 40%, calculado como Fe_2O_3 . Ocorre em minerais ferromagnesianos, em óxidos (como hematita e magnetita, por exemplo). Em minerais secundários pode ocorrer ferro na rede cristalina. Podendo formar quelados com ácidos fúlvicos e húmicos através dos grupos carboxílicos e fenólicos, bem como com outros compostos orgânicos solúveis, o que favorece o deslocamento do ferro. Ocorre em Fe trocável preso superficialmente à argila e à matéria orgânica. A concentração de ferro inorgânico solúveis [Fe^{+3} ; Fe^{+2} ; $Fe(OH)_2^+$ e $Fe(OH)^{2+}$] na solução do solo é muito baixa; a solubilidade do ferro diminui à medida que aumentam a aeração e o pH (MALAVOLTA, 1980).

Solos alcalinos ou calcários, altos teores de Fe e Mn, calagem excessiva e falta de umidade são condições para a carência de cobalto (MALAVOLTA, 1980).

O teor de níquel (Ni) nos solos geralmente é muito baixo – menos de 100 ppm. Entretanto, nos terrenos oriundos de rochas ígneas ultra básicas, particularmente de serpentinas (alta relação Mg/Ca), o teor pode ser 20-40 vezes maior, podendo ocorrer a

toxidez. A calagem e a adubação potássica conseguem diminuir a toxidez de Ni; a adubação fosfatada tem efeito oposto (MALAVOLTA, 1980).

O cobre (Cu), que no solo está quase que exclusivamente na forma cúprica Cu^{+2} , aparece em maior proporção adsorvido aos minerais da argila, aos hidróxidos de ferro e à matéria orgânica. Essas formas adsorvidas governam a concentração do Cu na solução, que geralmente apresenta uma concentração de 1×10^{-8} a 6×10^{-7} M e a quase totalidade do cobre solúvel está na forma de complexos com a matéria orgânica. A matéria orgânica forma complexo e quelados com o cobre através dos seus grupos carboxílicos e fenólicos (principalmente), bem como com seus grupos alcoólicos, enólicos, cetônicos, amínicos e imínicos. Os ácidos húmicos (solúveis em álcali e precipitáveis por ácidos) e fúlvicos (solúveis em ácidos) formam quelados muito estáveis com o cobre. Os teores de cobre nos solos brasileiros são de 1 a 126 ppm (total) e 0,1-10 ppm – solúvel em HCl diluído (MALAVOLTA, 1980).

De acordo com Malavolta (1980), a maior parte do zinco dos solos encontra-se na estrutura cristalina de minerais ferromagnesianos como augita, a hornblenda e a biotita: como o raio iônico do zinco⁺² é parecido do Fe^{+2} e Mg^{+2} , pode haver substituição isomórfica; o mesmo talvez ocorra em octaedros de Al das argilas (“fixação do Zn”). Uma alta proporção do Zn se encontra também em formas trocáveis na argila e na matéria orgânica; o elemento pode ser adsorvido nas formas Zn^{+2} , ZnOH^+ e ZnCl^+ ; estima-se que 30-60% do zinco adsorvido esteja preso ao Fe_2O_3 hidratado (hematita) e 20-45% à argila propriamente dita. A matéria orgânica, além dos sítios de troca, pode formar complexos e quelados menos estáveis que os estabelecidos com Al, Cu e Fe. A solução do solo possui zinco predominantemente como complexos orgânicos solúveis (cerca de 60% do total dissolvido); a concentração de Zn na solução do solo é muito baixa, da ordem de 10^{-8} a 10^{-6} M. Nos solos brasileiro varia entre 10 a 250 ppm (total) e 1-50 ppm (solúvel-HCl diluído).

Segundo Lacerda e Solomons (1998), o mercúrio (Hg) é o único metal líquido à temperatura ambiente. Esta característica, aliada à sua volatilidade e mais a propriedade de formar amálgama, justifica o interesse ambiental peculiar ao metal. Raramente é encontrado livre na natureza e geralmente está em rochas na forma de gotas. Combinado, aparece principalmente na forma HgS (cinábrio) e participa na crosta terrestre com 4 mg Kg^{-1} .

O elemento ocorre em três estados de oxidação: mercúrio metálico (Hg^0), íon mercurioso (Hg_2) e o íon mercúrico (Hg^{2+}). O íon mercurioso, formado pela dimerização de dois átomos de mercúrio depois de perderem dois elétrons cada um, é pouco comum. Todavia, o íon mercúrico é abundante. Além dos sais simples como o cloreto, nitrato e sulfato, o íon mercúrico liga-se covalentemente a radicais orgânicos originando uma série de compostos organometálicos, tendo como mais comuns os radicais alquila, fenila e metoxietila. O aporte de mercúrio para o ambiente aquático ocorre por via natural, devido ao efeito de interpéries sobre rochas ígneas e por via antropogênica, relacionada aos diversos empregos do mercúrio em suas diferentes formas de ocorrência.

A turmalina constitui o mineral primário mais significativo, representando cerca de 95% da reserva desse elemento em solos de regiões úmidas. É muito resistente, porém, ao intemperismo. Os sedimentos e folhelhos que contém boro (B) são de decomposição mais rápida. Considera-se, entretanto, que a fonte de boro mais importante para a planta é a matéria orgânica a qual, através da mineralização, libera-o para a solução do solo. Nos solos brasileiros os teores de B caem em geral dentro das faixas: disponível 0,06-0,5 ppm e total 30-60 ppm. Há uma correlação positiva entre boro disponível e o teor de matéria orgânica. Excesso de chuva lava o B do perfil do solo e a calagem excessiva reduz sua disponibilidade (MALAVOLTA, 1980).

Nos minerais secundários da fração argila do solo o alumínio (Al) é também muito abundante, fazendo parte da rede cristalina, como por exemplo, a caolinita apresenta 38-40% de Al_2O_3 e a bentonita 0-28%. Em solos de regiões tropicais é mais abundante que o silício. O Al é o principal responsável pela acidez do terreno, onde a água carregada de CO_2 provoca a decomposição dos aluminossilicatos liberando o Al em forma trocável. Em valores baixos de pH o alumínio encontra-se em forma trocável (MALAVOLTA, 1980).

Os solos das regiões temperadas apresentam um teor de silício, calculado como SiO_2 , que excede aos sexquíóxidos de Al e Fe, o contrário acontecendo nos solos das regiões tropicais (caolinita 45-48% de SiO_2 ; bentonita 42-55% e magnetita 0%), estando presentes em minerais primários e secundários, com resistência muito diferente ao intemperismo. A decomposição dos silicatos complexam silício na solução do solo na forma

de Si(OH)_4 , em pH abaixo de 9. A concentração desse ácido monossilícico em solução é governado pelo pH que, por sua vez, influencia sua adsorção aos óxidos de Fe e Al a qual diminui abaixo e acima do pH 9. A calagem elevando o pH a 6,0 faz com que caia a disponibilidade de Si. O Si nas condições de campo parece disponibilizar o P, provavelmente pela troca do fosfato fixado em sexquíóxidos pelo íon silicato. Os termofosfatos possuem sílica na sua composição, como, por exemplo, o termofosfato magnésiano apresenta 25% de SiO_2 . Silicatos de sódio e de cálcio tem sido empregados na adubação (para fornecer Si) ou para aumentar o pH do solo (MALAVOLTA, 1980).

Conforme estudos realizados por Malavolta (1980) e outros, a biosfera apresenta relativamente pouco P na sua composição elementar. As duas principais fontes de fósforo para as plantas são o solo e o adubo. Nas regiões tropicais e subtropicais, como acontece no Brasil, o P é o elemento cuja falta no solo mais frequentemente limita a produção, principalmente em culturas anuais; 90% das análises de solos feita no país apresentam baixos teores de P “disponível”, isto representa menos do que 10 ppm. No cerrado esse valor cai para 1 ppm. O adubo representa uma transferência do fósforo das jazidas (=litosfera) para o solo, considerado como parte da biosfera. Esse P tende a permanecer no solo devido à fixação ou vai para o mar. As reservas brasileiras de fósforo estão estimadas em cerca de 240 milhões de toneladas (calculadas como P_2O_5). Devido ao alto consumo de P empregado na adubação e a redução das reservas de rochas fosfatadas, há uma crescente preocupação no esgotamento das jazidas desse elemento. Por outro lado, sem adubação fosfatada não há produção necessária de alimentos e fibras e nenhum outro elemento pode substituí-lo nas funções que exerce na vida das plantas. No solo o P ocorre principalmente como: Pi fixado (fósforo inorgânico que pode se apresentar na forma de P fortemente absorvido; P ligado ao alumínio; fósforo na rede cristalina; P ligado ao ferro e fósforo ligado ao cálcio); Pi disponível (fósforo inorgânico que pode se apresentar como P fracamente absorvido e fósforo na solução do solo) e fósforo orgânico (fósforo de ácidos nucléicos, fosfolipídeos, fosfoinositol, etc).

A crosta terrestre encerra aproximadamente cerca de 0,11% de enxofre (S) e a rocha mãe constitui a fonte primeira desse elemento, fornecendo sulfetos metálicos aos quais, em solos bem arejados, se transformam rapidamente em sulfatos. A esse enxofre mineral junta-se o S orgânico proveniente de restos vegetais e animais e o da matéria orgânica

dos solos. Ainda pode ser adicionado ao enxofre dos solos o S precipitado da atmosfera, trazido pelas chuvas. Nos solos bem arejados o S aparece quase que exclusivamente como sulfato SO_4^{-2} , em condições anaeróbicas os sulfetos S_2^{-2} são a forma mais comum, em solos inundados pode reagir com H^+ produzindo $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ e o gás sulfídrico H_2S , por sua vez, poderá reagir com o Fe^{+2} dando sulfeto ferroso (FeS). Os sulfatos existem no solo em solução ou em combinações pouco solúveis com Fe e Al adsorvidos. A adsorção do SO_4^{-2} depende do teor de argila, do teor de matéria orgânica, da presença de hidróxido de ferro e de alumínio e do pH. Acredita-se que a adsorção do sulfato implique na substituição de OH dos hidróxidos e da argila. O aumento de pH (OH^-) poderia liberar SO_4^{-2} adsorvido, por isso a fixação do sulfato é maior em solos ácidos. Com relação aos compostos orgânicos de S ocorrentes no solo, sugere-se que possa, também, estar ligado em grande proporção a fenóis, base nitrogenada-colina, carboidratos e lipídeos, entre outras. A quantidade de S nos solos minerais vão de 0,02-0,2 %; nos solos orgânicos podem chegar a 1%. O S orgânico nos solos brasileiros representa 60-90% do total (MALAVOLTA, 1980).

Segundo Malavolta (1980), o molibdênio (Mo) é o menos abundante dos micronutrientes no solo e o menos exigido pelas culturas, sendo as mais exigentes crucíferas e leguminosas. No solo o Mo pode ocorrer preso na rede cristalina de minerais primários e secundários e é considerado não disponível; adsorvidos a óxidos hidratados de Fe e Al; na matéria orgânica e o Mo solúvel em água (baixa concentração, 2×10^{-8} a 8×10^{-8} M). Nos solos brasileiros o teor total de Mo varia entre 0,5 e 5 ppm e o disponível vai de 0,1-0,25 ppm. A carência de Mo é mais frequente em solos com baixo teor total e em solos ácidos ricos em F_2O_3 ou em matéria orgânica.

O cádmio (Cd) é adicionado ao solo em pequenas proporções como impurezas dos adubos fosfatados. Nos resíduos de esgotos são encontrados altos teores de Cd e outros “metais pesados” – 10 a 1500 ppm. As refinarias de zinco são tidas como a principal fonte de poluição do solo com Cd. Óleos lubrificantes e pneus de veículos também contribuem para a liberação de Cd para o meio. Teores tidos como normais nas plantas variam entre 0,1 e 1 ppm; efeitos tóxicos para o homem têm sido observados quando o teor nas plantas consumidas na alimentação excedem 3 ppm. Grande parte do Cd absorvido permanece nas raízes e a absorção é inibida por Ca^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} e H_2PO_4^- (MALAVOLTA, 1980).

Em solos agrícolas o conteúdo de chumbo (Pb) total varia entre 2-200 ppm, concentrando-se nas camadas superficiais. Em terrenos onde há jazida de Pb o conteúdo pode chegar a mais de 3000 ppm. A disponibilidade do Pb é baixa e é diminuída ainda mais pela calagem e pela adubação fosfatada (MALAVOLTA, 1980).

O selênio (Se) encontra-se em quantidades pequenas (menos de 100 ppm) em quase todos os materiais que compõem a crosta terrestre. As rochas ígneas (e, portanto, os solos que delas se originam) apresentam os teores mais baixos, provavelmente as altas temperaturas do magma devem favorecer a volatilização do Se. As rochas sedimentares, responsáveis pela formação da maioria das terras cultivadas, têm teores maiores. Daí a maior frequência de toxidez de Se em tais condições. O teor encontrado nos arenitos é variável e o Se geralmente se concentra em detritos orgânicos associados a essas rochas. Os calcários também apresentam comumente baixo teor de Se. Na maioria dos solos o conteúdo de Se é baixo, menor que 0,2 ppm. Solos ricos em Se são encontrados quase que exclusivamente em regiões áridas onde aparecem as plantas acumuladoras desse elemento. Em terras ácidas ou com pH perto da neutralidade o elemento está presente frequentemente como selenito podendo estar fixado ao ferro e formar complexos com a matéria orgânica. O selenato aparece, comumente, em solos alcalinos (MALAVOLTA, 1980).

Muitas vezes, organismos anaeróbios realizam, em solos ácidos, mal drenados, processos de redução, e o óxido férrico pode ser reduzido a formas ferrosas tóxicas às plantas. O problema pode ser solucionado pôr drenagem do solo e práticas que melhorem a aeração. Deficiência de Manganês também pode causar toxidez devido ao excesso de ferro (PACCOLA, 1997).

2.8 Relação solo- pH.

A Terra Roxa legítima tem uma estrutura tão estável que resiste a dezenas de anos de cultivo. Em zonas tropicais, a calagem somente beneficia a agregação de solos quando não contiver óxidos de ferro em maior quantidade (ELSWAYFI et al., 1970).

As atividades de todas as enzimas microbianas, aproximadamente 1.000 por célula, são dependentes do íon H^+ e, portanto, o pH dos solos as influenciam. O pH de um solo também governará a diversidade das espécies, e pode parecer surpreendente que existam relativamente poucos estudos acerca deste assunto. Neste aspecto, o grupo mais estudado é o dos actinomicetos produtores de antibióticos. *Streptomyces*, por ex., não pode crescer abaixo de pH 7,5, mas suas espécies são rotineiramente encontradas em solos ácidos de florestas. Isto ocorre porque resíduos vegetais ricos em nitrogênio são decompostos, para fornecer uma liberação localizada de NH_3 , e assim elevar o pH acima de 7,5 (WILLIAMS; MAYFIELD, 1971).

2.9 Biomassa do solo.

Comumente, a biomassa do solo e a maioria dos grupos individuais decrescem com a profundidade crescente do perfil do solo. Existem, naturalmente, exceções com certos organismos e em alguns solos como, pôr exemplo, turfas e solos de floresta, nos quais a manta superficial pode gerar acidez, aumentando deste modo a população de organismos ácido tolerantes. Os nutrientes inorgânicos e os substratos energéticos disponíveis estão presentes em quantidades maiores perto da superfície, sendo assim mais relevante, considerar os outros fatores químicos e físicos que governam a distribuição de microrganismos no solo (WHITE, 1979).

Independente do sistema de cultivo, os fatores químicos e físicos governam a atividade e o crescimento microbiano. No ambiente químico do solo, é necessários considerar a atividade da água, o pH, a qualidade e a quantidade de nutrientes orgânicos e inorgânicos e de gases, substâncias promotoras e inibidoras do crescimento e os potenciais de oxi-redução. Cada espécie microbiana apresentará um ótimo para cada fator químico ou físico, e seu crescimento, ou atividade, declinará para qualquer lado desse ótimo, governando sua contribuição para a população total (FOTH, 1978).

Estudando sobre a formação microbiana de óxidos de manganês Greene e Madgwick (1991), notaram que a oxidação microbiana de manganês se deu a

concentrações elevadas de Mn^{+2} (5g/L) em culturas bacterianas na presença de uma microalga. A estrutura do óxido produzido depende da cultura bacteriana. A microalga ácido-tolerante, *Chlamydomonas sp*, está envolvida na formação de (γ -MnOOH). Bactérias isoladas de associações com culturas desta alga crescidas em biorreatores arejado formam γ - MnO_2 , de Mn^{+2} a concentrações de 5 g L⁻¹ em aproximadamente 1 mês, rende 3,3 g de um óxido semipuro por litro. Culturas alga-bacterianas removem Mn^{+2} da solução. Enquanto a alga é um componente essencial da reação, *Pseudomonas sp*, foi a principal responsável pela formação de um precipitado de manganês. Estudos de difração de elétron identificaram manganita como um produto intermediário provável na formação desordenada de MnO_2 .

2.10 Estrutura do solo.

Os principais componentes do solo são a areia, o limo (silte) e a argila, cujo tamanho dessas partículas são, respectivamente, 50-2000 ou 2-50 μ m; <2 [diâmetro ou espessura (μ m)]. As partículas argilosas são freqüentemente de tamanho similar ao da célula bacteriana, embora ela possa ser muito menor. Pôr ex., bactérias 0,5-1,0 μ m; actinomicetos 1,0-1,5 μ m; fungos 0,3-10 μ m. Do mesmo modo que as bactérias, as argilas apresentam uma carga total eletronegativa. As principais argilas do solo são a caulinita, illita e montmorilonita, que têm cargas de cerca de 5, 20 e 100 miliequivalentes 100 g⁻¹ respectivamente. A carga se origina da dupla camada elétrica difusa de Gouy-Chapman. Uma vez que uma superfície tenha-se tornado carregada, ela atrairá íons de carga oposta, da fase aquosa circundante. Este processo contrapõe-se ao movimento térmico - originado da transformação, em trabalho, da energia cinética das partículas, a qual, pôr sua vez, se origina do calor absorvido do ambiente - dos contra-íons, que tende a distribuí-los uniformemente pôr toda a fase aquosa. Os efeitos da atração eletrostática e do movimento térmico sobre os contra-íons levam à formação de uma região próxima à superfície carregada, onde a concentração dos íons é maior que no restante da fase aquosa. A matéria orgânica, particularmente polissacarídeos que se originam das células, e matéria orgânica nativa do solo, como os ácidos húmicos, circunda as partículas e os microrganismos. Estes materiais fornecem as fontes de forças adesivas que podem também ser

carregadas (BERKELEY et al., 1980). Assim sendo, os microrganismos são provavelmente os principais determinantes da estrutura do solo.

Partículas de argila multilaminada também interagem com enzimas e substratos. A urease é incorporada em moléculas de matéria orgânica, sendo adsorvida na superfície externa das argilas. A uréia, sendo uma molécula pequena, pode difundir-se rapidamente para esses sítios, embora a proteína não o possa. O tamanho dos poros e sua continuidade são particularmente importantes na aeração do solo. Agregados do solo vistos por microscopia eletrônica de transmissão, têm alguns poros que são fechados e outros que são abertos (que permitem a difusão de gases). A presença de água também governa o grau de continuidade, no espaço do poro; à medida que a sucção ou tensão sobre o solo é aumentada, maior espaço gasoso é criado. O modo pelo qual as partículas do solo são reunidas para formar agregados, torrões ou fragmentos dá ao solo a sua estrutura (BERKELEY et al., 1980).

2.11 Interações de alguns íons com a matéria orgânica de solos.

Um estudo feito por Bassan e Paccola (1999), demonstra que alguns ácidos orgânicos são eficazes na solubilização dos minerais, formando possivelmente complexos com os íons metálicos presentes na estrutura do mineral, sendo esta complexação dependente da forma estrutural com que o íon metálico se encontra no mineral. A eficiência do ácido málico na complexação do manganês e do ácido cítrico na complexação do ferro sugerindo, assim, uma capacidade de retenção de íons eletropositivos em forma trocável mais elevada do que os ácidos com menos radicais carboxíla ou com grupos aldeídicos e fenólicos.

Kanaebel et al (1994), demonstrou que sob as condições de vida do solo, a mineralização microbiana de químicos orgânicos no solo é controlada em parte pela interação entre químicos e os constituintes do solo original (matriz). Estas interações afetaram ambos a liberação de CO₂ e a cinética de mineralização. Enquanto outros estudos demonstraram que os constituintes puros do solo podem adsorver e potencialmente afetar a subsequente degradação de químicos, a maioria destes estudos não foi executada sob condições de solução típica de solo, com solos intactos. Geralmente, a adsorção e desorção de

substância química, é examinada em soluções diluídas dos componentes do solo, que não representa soluções de solo típicas ou atividade da água no solo.

Righetto et al (1991), investigou o comportamento da adsorção de amerício, tório, netúnio, e plutônio em sistemas que continham alumínio ou sílica amorfos como modelo de partículas inorgânicas e colóides de ácido húmico isolados de uma argila rica em formação orgânica. Pode ser explicada a ação de seletividade de sorção dos íons em partículas de óxido minerais através do comportamento ácido-base de Lewis. Coordenação de superfície de ação de íons tri, tetra e pentavalentes com hidróxi ou óxidos minerais seguem a mesma tendência observada para formação complexa com íons hidróxidos em soluções aquosas. A competição seletiva com o uso de ácido húmico indicou que a extensão da adsorção depende das forças coordenadoras de ácido húmico na superfície e na solução.

Em seu estudo sobre a adsorção de cádmio pela kaolinita na presença de material orgânico, Haas e Horowitz (1986), concluíram que, em certas circunstâncias, ocorre o aumento de metal adsorvido em argilas através de ligantes orgânicos. Na constante adição de Cd: ligantes confirmaram que, para ácido algínico e ácido húmico, aumentou, enquanto para o ácido diamino etileno tetra-acético (EDTA) diminuiu o crescimento, indicando que o crescimento depende da formação de uma camada orgânica adsorvida na argila que serve como um ligante de fase sólida.

Kretzschmar e Sticher (1997), procuraram avaliar o papel potencial de colóides no transporte de contaminante de subsuperfície. Neste estudo, investigou-se a influência de ácido húmico adsorvido, concentração de solução de Ca, e metais traço (Cu, Pb) adsorvidos no transporte e deposição cinética de partículas coloidais de hematita em uma matriz de solo arenoso. A pH 5,7, hematita pura foi positivamente carregada e depositada rapidamente até mesmo a baixas concentrações eletrolíticas. A adsorção de ácido húmico pela hematita causou reversão de carga de superfície de positiva para negativa. Como resultado, taxas de deposição de colóides diminuíram. Taxa de deposição de hematita coberta com ácido húmico coloidal, aumentou fortemente com concentração crescente de Ca. Outros resultados mostraram que a estabilidade e mobilidade coloidal de ácido-húmico e óxidos de ferro são sensíveis à concentração de Ca^{+2} . Substituindo Ca por Cu ou Pb diminuiu a mobilidade eletroforética e mobilidade coloidal. Os resultados deste estudo demonstraram que a matéria

orgânica natural adsorvida e solução iônica têm um papel fundamental no controle da mobilidade de colóides no solo e em superfície de solos de aquíferos. Buscando explicar os efeitos dos ácidos húmicos na formação de intercamadas de Al em minerais de argila (montmorilonita), concluiu que na adição de altos níveis de ácido húmico, a presença de polímeros de hidróxi-alumínio aumentou a adsorção de húmico na argila. Sugeriu que algum ácido húmico adsorvido foi muito fortemente atraído no complexo hidróxi-Al-argila. Em análise termogravimétrica sugeriu que algum HA no complexo ficava aparentemente situado em intercamadas.

Através de Espectros de Mossbauer Bowen e Weed (1992), confirmaram a ausência de óxidos de Fe na goethita nos extratos de ácidos húmicos. As partículas de goethita eram 10 a 15 nm em diâmetro e quase equidimensional. Espectro infravermelho do complexo de ácido húmico-goethita indicou que o grupo de COOH estava na forma de sal, sugestionando ligação deste grupo à superfície de goethita. Adsorção de fosfato foi notadamente maior no complexo ácido húmico livre que na goethita, indicando competição para adsorção na goethita pelo ácido húmico. Aparentemente, a interação entre o ácido húmico e a goethita envolve troca de íons além de atração de Coulombe, e pode modificar significativamente as propriedades do óxido de Fe. Goethita microcristalina foi o único óxido de Fe a se associar com o ácido húmico nos materiais de solo estudados.

Estudando o efeito de pH na retenção de Cu, Pb, Zn e Cd pelas misturas de argila e ácido húmico, Hatton e Pickering (1980) concluíram que a quantidade de íons metálicos sorvidos pelos sólidos aumentou com a elevação do pH na gama de 3 para 6, e com misturas de argila-celulose ou ácido húmico-illita o aumento correspondeu à adição direta de valores de adsorção de substrato individuais. Quando amostras de ácido húmico eram misturadas com Na - kaolinite ou montmorilonita, havia alguma redução na adsorção, atribuível a interações do componente, e este efeito foi evidente na presença de íons Cu e Zn. Em meio alcalino havia competição entre a habilidade do material orgânico para formar humatos de metal solúvel e a tendência das argilas para reter fortemente as poucas espécies de hidróxi-metals solúveis formados a $\text{pH} > 6$. Na maioria dos sistemas de retenção estudados predominou a fase sólida. Na presença de ácido tânico havia regiões distintas de pH nas quais os íons metálicos formaram compostos de solubilidade limitada, com a máxima precipitação

no pH de 4,5 (Cu) a 7,0 (Cd). A introdução de suspensões de argila aumentou a quantidade de precipitado sorvido nestas regiões de pH. A quantidade de Cu, Pb, Zn ou Cd retidos através de suspensões misturadas variou notadamente com o pH, natureza da argila e a natureza química dos componentes orgânicos.

Estudando a dissolução de minerais de argila em ácidos orgânicos, Huang e Keller (1971), trabalharam com os ácidos aspártico, cítrico, salicílico, tartárico e tânico na concentração de 0,01M (representando os componentes de ácido húmico). Foram analisadas Aliquotas de solução centrifugada, até 102 dias de dissolução, para Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na e K. Silício dissolvido em soluções ácidas excedeu sua concentração em água destilada 2-35 vezes; e o Al, 3-500 vezes. Em água destilada, os minerais de argilas dissolvem melhor Si do que Al e em algumas soluções ácidas também. Demonstraram que o mineral kaolinita é melhor dissolvido em ácido cítrico e tânico.

A adição de ácido de fúlvico para suspensões de argila (kaolinita, illita ou montmorilonita) resultou num aumento de íons Cu, Pb, Cd e Zn em pH 3 a 6, devido à solubilidade limitada de um complexo metal-fulvato formado. Em valores de pH mais altos, íon de metal residual foi retido na solução, em vez de precipitar como espécies de hidróxidos. A quantidade de íon de metal em solução é dependente da quantidade de argila adicionada, quantidade de ácido orgânico presente numa menor faixa de pH (SLAVEK e PICKERING, 1981).

2.12 Ácidos orgânicos.

A matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos, consistem de uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade microbiana. Essa matéria é chamada de húmus, que pode ainda, ser dividida em substâncias húmicas e substâncias não-húmicas. A base da diferenciação é que as substâncias não húmicas são de natureza definida, como por exemplo aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, enquanto substâncias húmicas (SH) são de estrutura química não definida compondo um grupo de compostos heterogêneos (STEVENSON, 1982).

Em solos úmidos, entretanto, deve-se reconhecer que a fermentação bacteriana, produzindo ácidos orgânicos, pode provocar a queda do pH. Foi também demonstrado que estreptomicetos acidofílicos estão também envolvidos no processo de decomposição, e a amonificação resultante pode levar à atividade de neutrófilos (WILLIAMS e ROBINSON,1981).

Chandrasekaran e Yoshida (1973), demonstraram que os ácidos alifáticos que são voláteis no ar quente (acético, butírico e propiônico), são, provavelmente, fitotoxinas em solos, principalmente quando o solo se torna anaeróbio. Um dos primeiros estudos convincentes foi em solos filipinos, embora os ácidos tenham sido extraídos com ácido fosfônico e, portanto, podiam não ter estado livres. Posteriormente pesquisadores, utilizando extratos aquosos, os encontraram em estado livre nos solos, principalmente quando palha ou esterco fresco tinham sido adicionados ao solo. Isto não é surpreendente; os ácidos provavelmente teriam se formado durante a ação microbiana da celulose.

A fermentação anaeróbia da celulose na palha produz ácido acético em concentrações fitotóxicas. O ácido não se difunde para muito longe através da palha, sendo sua concentração reduzida à metade dentro de 1,5 cm, mas como os locais de produção e ação são adjacentes, isto é de pequena consequência. No entanto, se a palha for enterrada, a quantidade de substrato no leito das sementes é muito menor e, na verdade, os solos arados parecem sofrer relativamente pouco desta síndrome. Embora tanto os componentes solúveis em água como a celulose e hemicelulose prontamente disponíveis pareçam ser substratos críticos, normalmente eles desaparecem da palha em cerca de um mês. Se o tempo estiver úmido, um atraso na semeadura por sulcos pode, às vezes, minimizar o problema. Se o início do outono for seco e depois a chuva ocorrer imediatamente após a semeadura, resultando em aumento súbito da atividade fermentativa, pode ocorrer, então um prejuízo máximo à cultura. Em outras situações, em que os substratos não são degradados no outono, mas são retidos por todo o inverno, mesmo que a atividade microbiana seja vagarosa a uma temperatura mais baixa, mas estabilizada durante todo o inverno. Como a planta também está crescendo muito lentamente, ela está, novamente, vulnerável (LYNCH, 1978).

É, portanto, muito difícil prever precisamente quando ocorrerá o dano, embora o estado de decomposição da palha possa ser prontamente controlado através de

ensaio químico (HARPER e LYNCH, 1981). A decomposição dos resíduos de palha pelos fungos, os quais podem subsequentemente colonizar a semente e impedir sua germinação, pela competição por oxigênio.

Assim como a palha, os rizomas em decomposição contêm uma grande proporção de lignocelulose e, portanto, a produção de ácidos orgânicos toxinas forneceu uma explicação razoável (LYNCH et al, 1980). Os ácidos fenólicos foram produzidos também, mas em concentrações muito mais baixas do que as dos ácidos acético e butírico.

No entanto, como os ácidos são formados fermentativamente, seria mais provável que fossem produzidos no solo mais úmido. Assim, eles forneceria apenas uma explicação parcial para o dano observado. *Fusarium culmorum* foi muito comumente isolado dos rizomas em decomposição e o dano causado à planta seria compatível com os sintomas de podridão-do-pé, por *Fusarium*. Além disso, baixos potenciais hídricos do solo favorecem o *Fusarium*. Os ácidos orgânicos toxinas, que podem ser produzidos em bolsões anaeróbios do solo, em outras condições de aeração, também são produzidos neste caso e, provavelmente, também deprimem a planta. Nestas condições, o dano principal é causado pelo *Fusarium culmorum*, embora os dois fatores pareçam interagir (PENN e LYNCH, 1982).

O efeito dos ác. Orgânicos sobre o crescimento das raízes de plântulas, quando aplicados, na ocasião da sementeira, varia entre diferentes plantas, mas geralmente a fitotoxicidade ocorre em concentrações similares. Os ácidos alifáticos são mais fitotóxicos a pH baixo porque, nessas condições, são lipofílicos e solúveis nos componentes lipídicos das membranas da raiz (LYNCH, 1980). Isto ocorre porque os ác. Orgânicos são ácidos fracos e se dissociam da seguinte maneira:

O pKa do ácido acético, por ex., é 4,75 e, portanto, 86% do ác. estão não-dissociados a pH 4,0, enquanto a pH 6,0 apenas 5% estão não-dissociados. Assim, sob condições alcalinas, a fitotoxicidade é mínima, e isto abriu caminho para o controle de sua atividade (RUSSEL, 1994).

2.13 Substâncias húmicas

Apesar de vários estudos, a determinação da estrutura das substâncias húmicas, bem como a bioquímica de sua formação, constituem, ainda hoje, um dos aspectos pouco compreendidos da química do húmus. Vários trabalhos foram escritos sobre esses assuntos, dos quais destacam-se (STEVENSON, 1982).

Várias são as teorias sobre a formação das substâncias húmicas. A chamada teoria clássica propõe que as substâncias húmicas são ligninas modificadas, mas a maioria dos pesquisadores, acredita num mecanismo relacionado com a formação de quinonas. Malcolm (1990), afirma que a lignina não é o principal precursor de substâncias húmicas de solo. Além disso, mostra que há grandes diferenças estruturais entre substâncias húmicas de diferentes origens como, por exemplo, de solo, rios e mar.

A fração húmica, coloidal, age principalmente sobre as propriedades físicas e físico-químicas do solo, não sendo considerada a principal fonte de nutrientes para as plantas. A fração não-húmica, que está em decomposição, é a principal fornecedora de nutrientes para as plantas. O húmus também tem sido classificado em dois tipos diferentes: Húmus doce ou “mull”, quando com pouca matéria fibrosa e Húmus bruto ou “moor”, quando rico em matéria fibrosa mal decomposta. O húmus apresenta composição química variável de acordo com sua origem, o solo onde formaram-se, as plantas, o processo de decomposição que predominou e outros (KIEHL, 1985).

Como revisado por Stevenson (1982), o húmus do solo é dividido em 3 frações, com base na sua solubilidade e potencial de oxidação-redução: ácidos húmicos, que são solúveis em meio alcalino diluído, porém precipitam com a acidificação do meio; ácidos fúlvicos, que ainda permanecem solúveis com a acidificação do meio; humina, que não se solubiliza em meio alcalino ou ácido. Estas 3 frações se assemelham quimicamente, diferindo no peso molecular, no teor de alguns elementos e no conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio (CO_2H , OH , $\text{C}=\text{O}$) por unidade de peso. Características importantes dos compostos húmicos são a alta resistência à degradação microbiana, a capacidade de se complexar com íons metálicos e substâncias orgânicas não húmicas como, carboidratos, ácidos graxos, proteínas, pesticidas, herbicidas e outros, solúveis ou insolúveis em água e de interagir com minerais de argila no solo. A matéria orgânica, como um elemento de troca, funciona semelhante aos minerais de argila. Uma molécula de húmus tem, em sua periferia, radicais

ativos, fenólicos e carboxílicos que são fontes de prótons ao dissociarem-se, entretanto, a intensidade da acidez depende do componente radical da molécula. De forma geral, os grupos carboxílicos são mais fortes que os fenólicos e aldeídicos. Os radicais negativos $R-COO^-$ e $R-O^-$ são capazes de reter íons eletropositivos em forma trocável. O teor de C no húmus está relacionado com o existente nos tecidos vegetais, animais e microbianos que contribuíram para sua formação, sendo seu teor médio: C = 52% ; O = 33% ; H = 5% ; N = 5% e cinza (minerais) = 5%. A matéria orgânica humificada apresenta uma relação C/N em torno de 10/1 ($52/5=10/1$); semelhante a relação encontrada nas células microbianas que defragam o processo de transformação da matéria orgânica em húmus. Pôr outro lado, a produtividade do solo é dependente de 3 fatores; clima, propriedades físicas e propriedades químicas. O comportamento do húmus frente a esses fatores é o seguinte: a densidade aparente dos solos húmiferos é de $0,6$ à $0,8 \text{ g/cm}^3$ < que a de solos argilosos ($1,2$ a $1,4 \text{ g/cm}^3$) < que a de solos arenosos ($1,4$ a $1,6 \text{ g/cm}^3$), e ainda menor que a densidade da água ($1,0 \text{ g/cm}^3$) que, sendo mais leves do que ela, propicia: melhor condutibilidade hidráulica; torna o solo mais “solto”, digo, menos denso e melhora a estruturação do solo, sendo a estrutura o resultado da agregação das partículas primárias tal como areia, silte, argila e outros componentes do solo como matéria orgânica e calcário, originando massas distintas e formando agregados estáveis, propiciando arranjos com formas definidas, constituindo a estrutura do solo.

As principais fontes de micronutrientes para as plantas são os minerais e a matéria orgânica. Alguns desses elementos são tão pouco solúveis que, na ausência do húmus, apesar das mínimas quantidades que as plantas necessitam, podem causar sintomas de deficiência. Através de reações de troca ou de mecanismo de complexação ou de quelação, o húmus pode reter em formas disponíveis certos micronutrientes liberados dos minerais do solo ou da matéria orgânica em decomposição. A formação do quelado se deve a propriedade que certos compostos orgânicos apresentam em envolver um elemento metálico tornando-o pinçado ou quelado, que é uma forma de complexação; vem a ser o equilíbrio entre um íon metálico como o ferro, zinco, cobre ou manganês, e o agente complexante, caracterizado pela formação de mais de uma ligação entre o metal e a molécula do agente complexante; resultando numa estrutura cíclica, incorporando o íon metálico, porém, sem que ele tome parte na composição química do agente complexante. Os quelados metálicos são solúveis em água,

mas o elemento quelado não se ioniza nem se liberta para formar outros compostos quando em presença de agentes precipitantes, como os fosfatos e os hidróxidos; o aprisionamento se dá sem ocorrer reação, como acontece nos complexos químicos, e se faz com variáveis estabilidades. Os quelados da matéria orgânica, além de aprisionarem o metal em forma solúvel, podem em certos casos, serem eles próprios absorvidos pelas raízes, prosseguindo o metal daí para frente sem seu portador. Os quelados são excelentes fontes de micronutrientes disponíveis no sistema biológico. A matéria orgânica não é uma espécie química definida e sim, um conjunto de várias espécies químicas, figurando entre elas os complexos, que são acíclicos e os quelados que são compostos cíclicos. A matéria orgânica apresenta radical carboxílicos (COOH) e hidroxílicos (OH), os quais são responsáveis pelos complexos de quelação, podendo ser substituídos pelo ferro trivalente (Fe^{+3}), ferro bivalente (Fe^{+2}), alumínio (Al^{+3}), cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}) e manganês (Mn^{+2}). A presença de complexos e quelados não permite a fixação do fosfato solúvel. O alumínio e o ferro do solo sendo complexados pelos quelados da matéria orgânica, não insolubilizam o fósforo, aumentando sua disponibilidade. O húmus retém os metais com diferentes forças, sendo a energia de retenção: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{B} > \text{Ca} > \text{Hg} > \text{Cd}$ (ZUÑINO e MARTIN, 1977).

2.14 Efeitos da matéria orgânica sobre as propriedades físico-químicas do solo.

Segundo Kiehl (1985), com relação ao solo e aos fertilizantes orgânicos, as propriedades físico-químicas de maior importância neste estudo são a adsorção de íons, a capacidade de troca catiônica e os ligados à superfície específica. Em 1850 o químico Way, na Inglaterra, preparou uma solução de húmus, fazendo-a passar através de uma porção de terra contida em um funil, constatando que o húmus apresentava a propriedade de retenção de cátions. Passando-se uma solução amoniacal pelo carvão ativado há também uma retenção de amônia, porém de natureza física, denominada absorção; nos colóides argila e húmus o fenômeno é diferente, pois, há uma retenção físico-química denominada adsorção. Quando partículas coloidais são submetidas à ação de campos elétricos ocorre migração delas

para determinado polo; se a solução coloidal for turva, torna-se mais opaca do lado de um dos polos e mais transparente do lado oposto (eletroforese); vindo a confirmar que partículas coloidais são carregadas eletricamente e podem ter carga positiva ou negativa; se a carga da partícula é positiva, ela caminha para o polo negativo ou catódio, e tem-se a cataforese; se a carga é negativa, a partícula vai para o polo positivo, e tem-se a anaforese. Argila e húmus são dois colóides eletronegativos, pois, suspensos em um líquido e sob a ação de uma força eletromagnética, caminham para o polo positivo. A adsorção é um fenômeno físico-químico, havendo uma retenção eletrostática do catiônio e não uma absorção física que consiste na penetração de um fluido nos interstícios de uma massa, aí permanecendo por capilaridade. O húmus deve sua capacidade de adsorção principalmente aos grupos carboxílicos e fenólicos; a elevada capacidade de adsorção do húmus em relação à caulinita, argila que ocorre na maioria dos solos brasileiros, se deve à sua grande superfície específica, ou seja, à sua área de exposição por unidade de massa expressa em metros quadrados por grama de material.

2.14.1 Superfície específica e índice de pH.

A matéria orgânica eleva a superfície específica do solo. A superfície específica do solo ou de seus componentes, como o húmus, é definida como sendo a área em metros quadrados por unidade de massa (m^2/g) contida no material coloidal. Um grama de húmus, pôr ser constituído de dimensão coloidal, tem uma superfície de exposição que, somada, resulta em uma área de $700 m^2$. Enquanto a caulinita tem de 5 a $10 m^2/g$ de superfície específica o húmus tem $700 m^2/g$, ou seja, 70 vezes mais área de exposição, o que significa que cada 1% da matéria orgânica coloidal existente no solo aumenta sua superfície específica em $7 m^2/g$. Quanto maior a superfície específica do colóide do solo, maior sua capacidade de retenção e seu poder de fornecer nutrientes para as plantas. A capacidade de troca catiônica da matéria orgânica e conseqüentemente, do solo, eleva-se com o aumento da superfície específica, crescendo, também, a capacidade de adsorção de nutrientes e a de fornecimento destes às plantas. O aumento da superfície específica dos solos, proporcionada pelas adubações orgânicas continuadas, pode elevar a capacidade de retenção de água. A

desintegração física da matéria orgânica, apesar de ser um fenômeno físico, age nas propriedades físico-químicas do solo (KIEHL, 1985).

Allison afirmou: “a faculdade do húmus reter micronutrientes por um tempo apreciável e poder liberá-los conforme as necessidades das culturas é um dos mais importantes benefícios proporcionados pela matéria orgânica” (ALLISON, 1973).

A matéria orgânica humificada contribui para o solo ácido ficar com um pH mais favorável às plantas. As reações do solo podem ser ácida, neutra ou alcalina. Sendo o pH definido como o logaritmo da recíproca da atividade do íon hidrogênio, em mols por litro; uma solução 0,003 M de hidrogênio tem pH 3,0, pois, escrevendo-se a concentração de H com expoente 10, o pH correspondente será o índice do termo exponencial sem o sinal negativo; 0,003 M igual a 10^{-3} . Compreende-se, então, que o pH 4,0 é dez vezes mais ácido do que o pH 5,0; o pH 3,0 é cem vezes mais ácido do que o pH 5,0, e assim sucessivamente. Sendo o índice pH um expoente, não se deve tomar vários desses resultados analíticos, somá-los e tirar a média aritmética com o intuito de obter um valor representativo, como se costuma fazer com os dados da análise de fósforo e de carbono, por exemplo. Antigamente pensava-se que a acidez do solo era devida à presença dos ácidos orgânicos da matéria orgânica; hoje sabe-se que a matéria orgânica quando decomposta em condições aeróbias, tem reação alcalina, pelos humatos alcalinos que forma, concorrendo para elevar o pH, pelo menos temporariamente. A acidez do solo ocorre devido à remoção das suas bases pelas plantas ou pelas águas das chuvas, cujos hidrogênios tomam os lugares, por troca, do Ca, Mg, K, NH_4^+ , Na e outras bases retidas nas argilas e na matéria orgânica; quando o acúmulo de hidrogênio chega a certa concentração dá-se a alteração da argila existente no solo, liberando Al; portanto, a acidez do solo é devido ao H^+ e principalmente, ao Al^{+3} ; em certos solos, a presença de excesso de manganês tem sido a causa principal de acidez. Foi encontrada uma correlação entre os teores de matéria orgânica e de H^+ mais Al^{+3} (KIEHL, 1985).

2.14.2 Interações substâncias húmicas-metal.

A poluição ambiental é causada principalmente por despejos de restos industriais, esgotos domésticos, aplicação indevida de pesticida, herbicidas nas lavouras e remanescentes de poluentes do ar (ROCHA et al., 1996). Dentre estes poluentes os metais pesados representam um grupo especial, pois não são degradados química ou biologicamente de forma natural (ALLOWAY, 1993). A presença de metais pesados no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortalidade de peixes e seres fotossintetizantes (LACERDA e SALOMONS, 1998). No solo, reduzem a fertilidade e o desenvolvimento das plantas. Sua introdução no organismo humano, via cadeia alimentar, pode provocar inúmeras doenças, pois apresentam efeito cumulativo, podendo em alguns casos levar a óbito (CHAPMAN et al., 1996).

Devido à alta concentração de oxigênio encontrado na estrutura das substâncias húmicas, elas têm excepcional capacidade para complexação de metais (ZHANG et al., 1996). Esta propriedade de interagir com íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidade e características estruturais, tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores (BURBA et al., 1993). O complexo formado tem estabilidade variada para cada metal, sendo mais elevada com metais pesados. A estabilidade do quelato metal-substância húmica é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de átomos que formam a ligação com o metal, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração de substância húmica, pH, tempo de complexação e outras (ROCHA et al., 1997).

De acordo com Hart (1981), íons metálicos em sistemas aquáticos podem estar presentes em diferentes formas. A busca do conhecimento da forma e de como essas influenciam no meio, são frequentemente denominadas de especiação de metais. A especiação é influenciada por diversos fatores como pH, potencial redox, tipos e concentrações de ligantes orgânicos (p. e. substâncias húmicas) e inorgânicos (p. e. hidróxidos e bicarbonatos) e material particulado e coloidal. Sabe-se que, a disponibilidade de metais é influenciada principalmente pela forma em que se encontra na natureza e não somente pela concentração total, como se acredita antigamente (BERNHARD, 1986).

A capacidade complexante em águas naturais parece estar associada com a matéria orgânica dissolvida, de massa molecular entre 1000 e 10.000 Dalton. A maior

parte dessa matéria orgânica dissolvida tem características semelhantes às do ácido fúlvico e varia com o sistema aquático em questão (BURBA, 1995).

Em águas naturais muitos ligantes têm capacidade de reduzir os efeitos tóxicos de metais adicionados via fonte antropogênicas. Isto tem sido atribuído à complexação dos metais pelos ligantes presentes na água e geralmente esta propriedade é referida como a “capacidade complexante da água”. Vários métodos têm sido utilizados para obter informações sobre a capacidade complexante, sendo o cobre o íon metálico mais utilizado nesses estudos (LUND, 1990).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras e reagentes

Os solos das regiões intertropicais úmidas apresentam-se com uma grande variação de tipos, sendo que alguns deles, são de maior expressão em termos de área e utilização para fins agrícolas e florestais e para disposição de resíduos e águas residuárias na forma de “land-farming”. O Latossolo Vermelho-Escuro (LV), textura arenosa (PACCOLA, 1981), representa mais de 20% da área do Estado de São Paulo e, portanto, de grande interesse para estudo das propriedades de seus óxidos. O solo estudado foi coletado na região do Município de Lençóis Paulista–SP, oriundo de cultura de milho por cerca de 40 anos.

Os minerais utilizados são provenientes das seguintes regiões brasileiras: manganita [MnO(OH)] Morro do Urucum-MS; hematita (Fe₂O₃) Itabira-MG; pirolusita (MnO₂) Minas Gerais, caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄] Botucatu-SP, goethita (HFeO₂) canga laterítica do latossolo do município de Botucatu-SP;] magnetita(Fe₃O₄) Registro-SP, com exceção da bentonita [Na₃(Al,Mg)₂.2(Si₄O₁₀)(OH)₂.H₂O que foi coletada no município de Wioming-Georia-USA.

Os ácidos orgânicos empregados nos ensaios:

- ácido acético glacial (CH_3COOH)
- ácido butírico ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)
- ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ácido fênico ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)
- ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)
- ácido DL- málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)
- ácido oxálico [$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
- ácido propiônico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)
- ácido tânico ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$)

3.1.1 Materiais e equipamentos.

Além dos materiais de rotina dos laboratórios analíticos, também foram usados estufa, potenciômetro, Difratorômetro de Raios-X HGZ-4B acoplado a um gerador da mesma marca, com radiação $\text{K}\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$) do cobre, corrente de 20 mA com filtro de grafite e Inductively Coupled Plasma – ICP, marca Thermo Jarrell ASH – Corporation, USA, 1994.

3.2 Métodos.

3.2.1 - Preparo das amostras.

Os minerais e o LV foram triturados em graal de ágata e peneirados em malha de $0,05 \text{ mm}$, separadamente.

Parte das amostras minerais foram usadas no preparo de lâminas para determinações mineralógicas por difratometria de raios-X e outra parte (um grama por amostra) foram acondicionadas para reagir com os ácidos, separadamente.

Para uma coleção de 180 frascos de vidro com tampa, devidamente esterilizados, foram transferidos massa dos minerais, $0,5 \text{ mL}$ de extrato de solo (inóculo) e

soluções aquosas $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ dos ácidos orgânicos, separadamente, com relação C:N:P:K 250:1:0,2:0,2, respectivamente, sendo preparados com água destilada para um volume final e ordem apresentadas no quadro 1, envolvendo duplicatas.

Quadro 1. Massa de mineral e volume de ácido orgânico utilizado em cada sistema.

FRASCOS	VOLUME DE ÁCIDO ORGÂNICO OU ÁGUA	MASSA DE MINERAL OU SOLO
X ₁ – X ₉	250 mL*	-
K ₁ – K ₉	250 mL de água destilada	1,0 g de cada mineral
A ₁ – A ₉	250 mL *	1,0 g de manganita
B ₁ – B ₉	250 mL *	1,0 g de hematita
C ₁ – C ₉	250 mL *	1,0 g de pirolusita
D ₁ – D ₉	250 mL *	1,0 g de caolinita
E ₁ – E ₉	250 mL *	1,0 g de goethita
F ₁ – F ₉	250 mL *	1,0 g de bentonita
G ₁ – G ₉	250 mL *	1,0 g de magnetita
S ₁ – S ₉	250 mL *	1,0 g de solo – LV

* Foram adicionados 250 mL de ácido acético (1), butírico (2), cítrico (3), fênico (4), láctico (5), málico (6), oxálico (7), propiônico (8) e tânico (9) na concentração de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, separadamente, em cada frasco, contendo relação C:N:P:K (250:1:0,2:0,2, respectivamente) e 0,5 mL de extrato de solo.

Preparou-se um inóculo de microrganismos com extrato de solo de terra roxa (TE) sob vegetação de floresta, segundo NISHIGUCHI (1999). O inóculo foi produzido a partir de 50g desse solo homogeneizado em 200 mL de água destilada, seguido de um peneiramento em malha de 0,053 mm. Inoculou-se 0,5 mL desta solução em cada frasco.

Para o desenvolvimento de microrganismos do solo fez-se uma relação C:N:P:K de 250:1:0,2:0,2, respectivamente, usando-se fosfato de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de amônio (NH_4Cl).

O experimento foi conduzido processando-se agitações brandas semanalmente, tendo duração de 53 dias.

3.3 Determinações

3.3.1 Difratomia de Raios-X (XRD).

Parte das amostras dos minerais triturados foram, posteriormente, utilizadas separadamente no preparo de lâminas para análises mineralógicas e estruturais de Difratomia de Raios-X, com equipamento de R-X da marca HGZ-4B acoplado a um gerador da mesma marca, com radiação $\text{K}\alpha$ (1,5418 Å) do cobre, corrente de 20 mA e filtro de grafite.

Os resultados obtidos foram avaliados e transformados, através de cálculos matemáticos e recursos computacionais de programas, em planilhas eletrônicas. O programa de gráficos utilizado foi o Origin 6.0, tendo como principais transformações matemáticas o Smooth, Adjacent Average e o Baseline-Subtrat.

3.3.2 Determinações das concentrações dos elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, B, Al, Si, Sn, Pb, P, As, S e Se extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, por Inductively Coupled Plasma – ICP.

Parte das soluções sofreram digestão com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, após os 53 dias, e foram analisadas com o equipamento Inductively Coupled Plasma – ICP, marca Thermo Jarrell ASH – Corporation, USA, 1994.

Todo o experimento foi conduzido na Faculdade de Ciências Agronômicas da universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Botucatu-SP – Fazenda Lageado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difractometria de Raios-X (XRD).

Os minerais utilizados foram analisados quanto aos seus componentes estruturais por meio de Difractometria de Raios-X.

Do ponto de vista mineralógico a análise da fração fina dos solos através da Difractometria de Raios-X, ainda é tida como uma importante técnica para a análise da fração argila, especialmente quando atualizada em equipamentos com sensores de estado sólido que permitem leituras rápidas e precisas, permitindo a saída em sinais digitalizados e analisados por meio de computadores com programas que permitem altas resoluções, como da ordem de $0,02\text{\AA}$ de definição. A Difractometria de Raios-X no presente trabalho teve como objetivo caracterizar a composição química, em termos qualitativos, ou seja, a comprovação quanto à qualidade dos minerais e solo utilizados no experimento, como mostra as figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

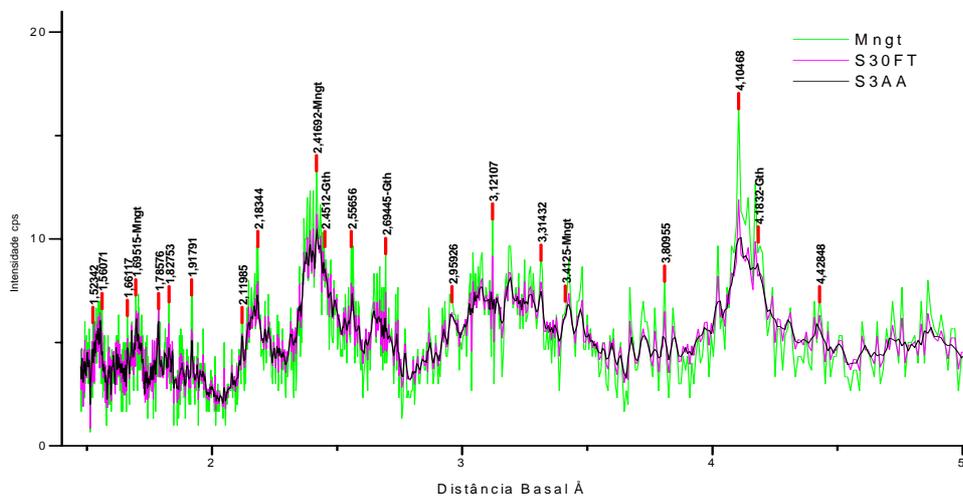


Figura 1. Análise difratométrica do mineral manganita (distância basal Å x intensidade cps).

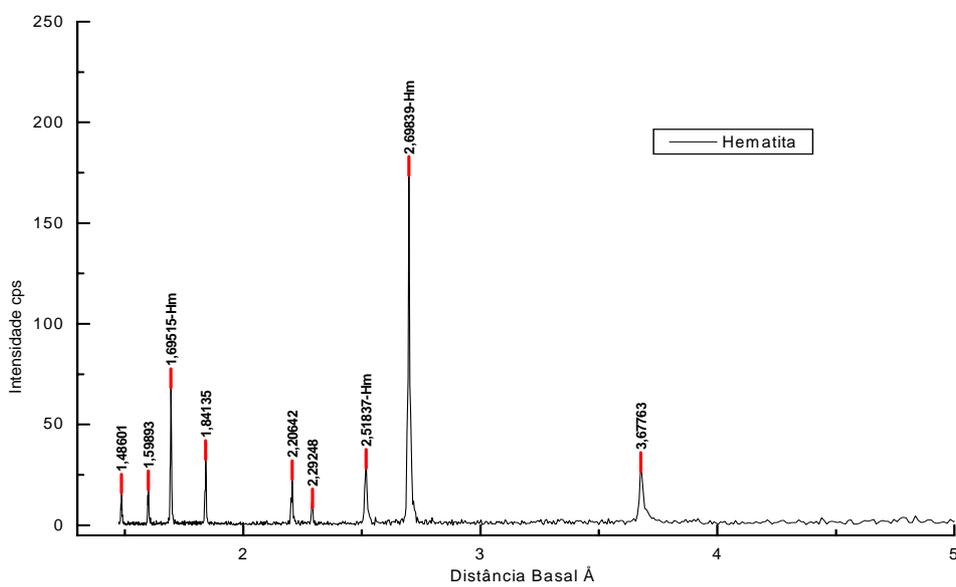


Figura 2. Análise difratométrica do mineral hematita (distância basal Å x intensidade cps).

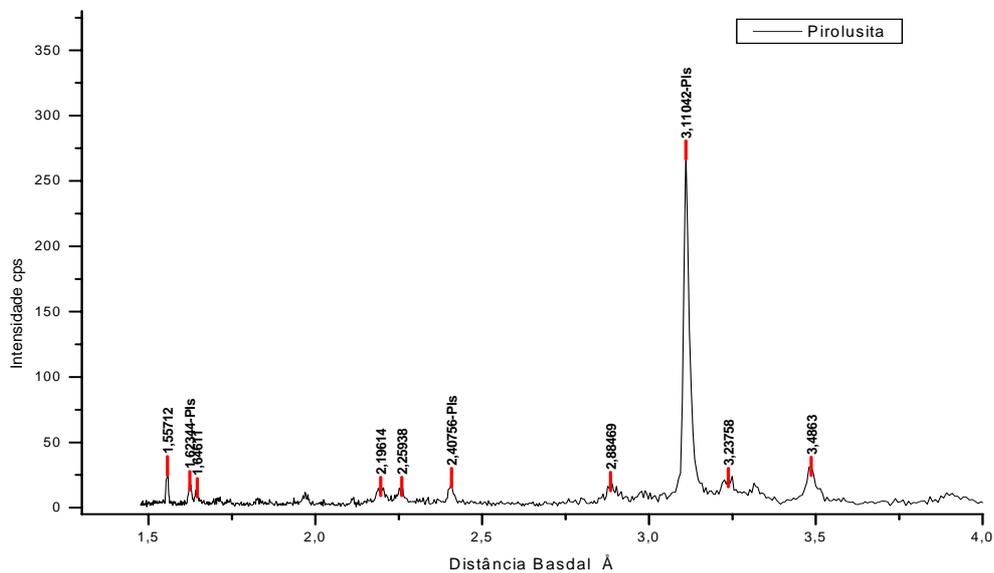


Figura 3. Análise difratométrica do mineral pirolusita (distância basal Å x intensidade cps).

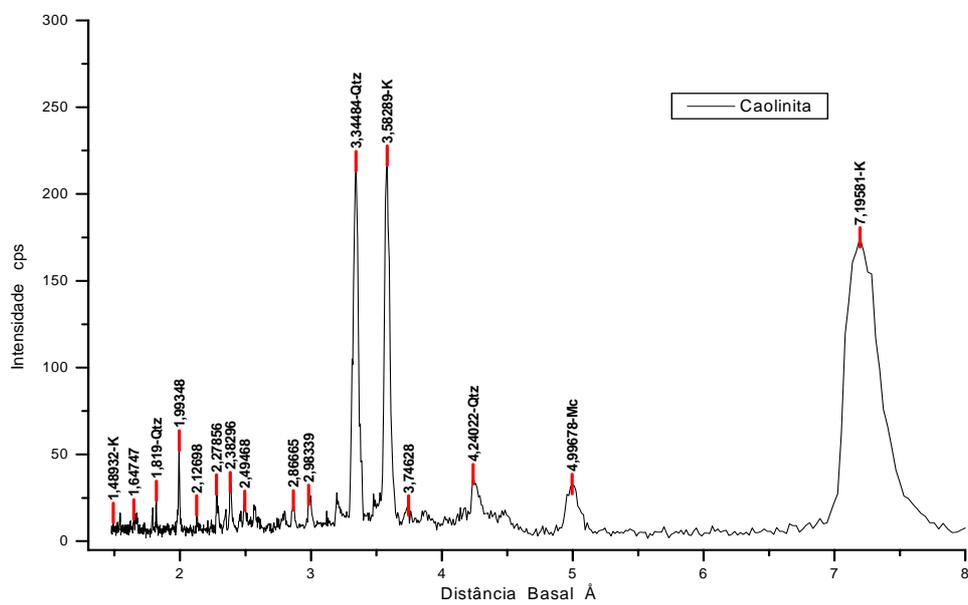


Figura 4. Análise difratométrica do mineral caolinita (distância basal Å x intensidade cps)

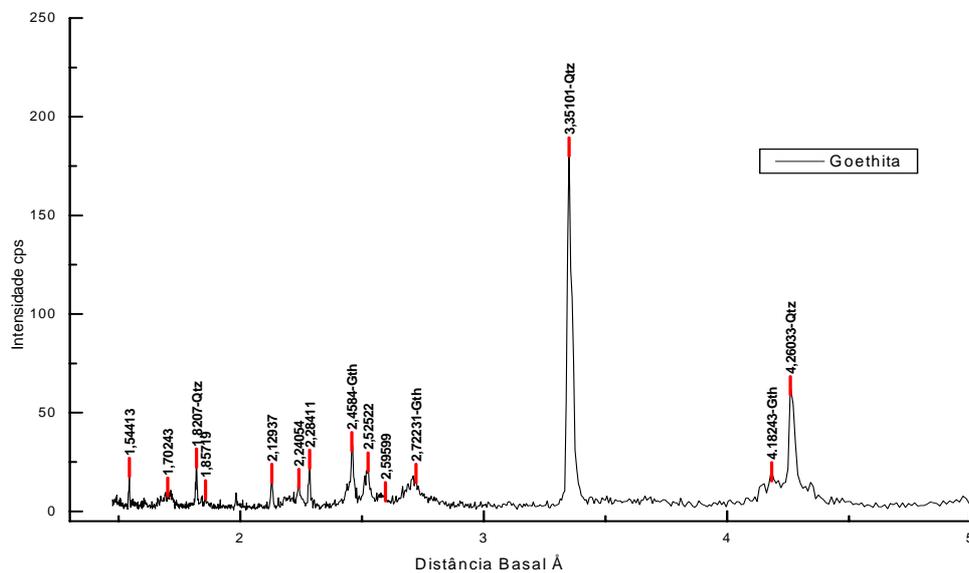


Figura 5. Análise difratométrica do mineral goethita (distância basal Å x intensidade cps)

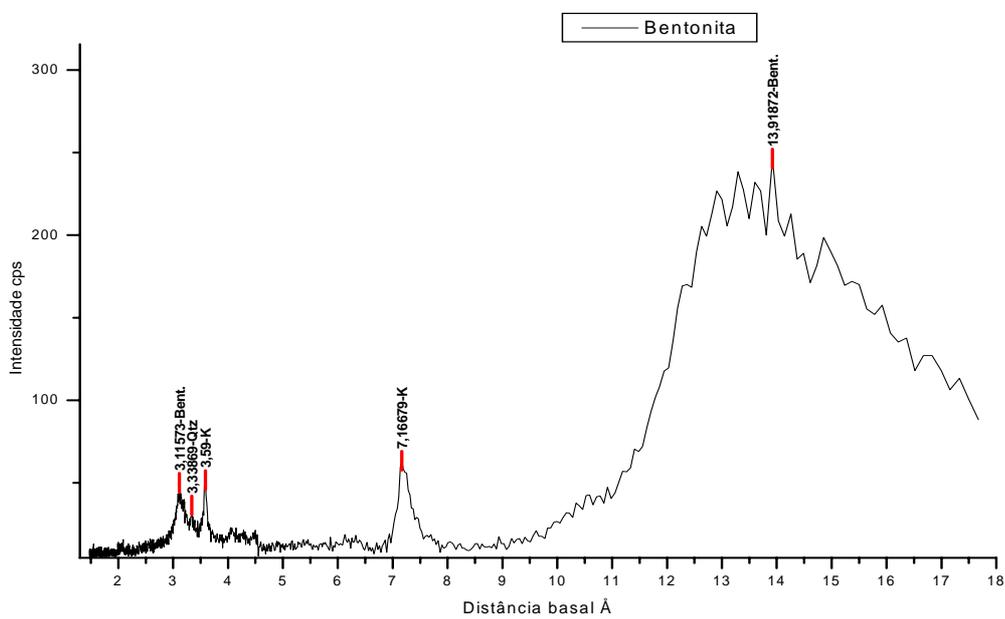


Figura 6. Análise difratométrica do mineral bentonita (distância basal Å x intensidade cps).

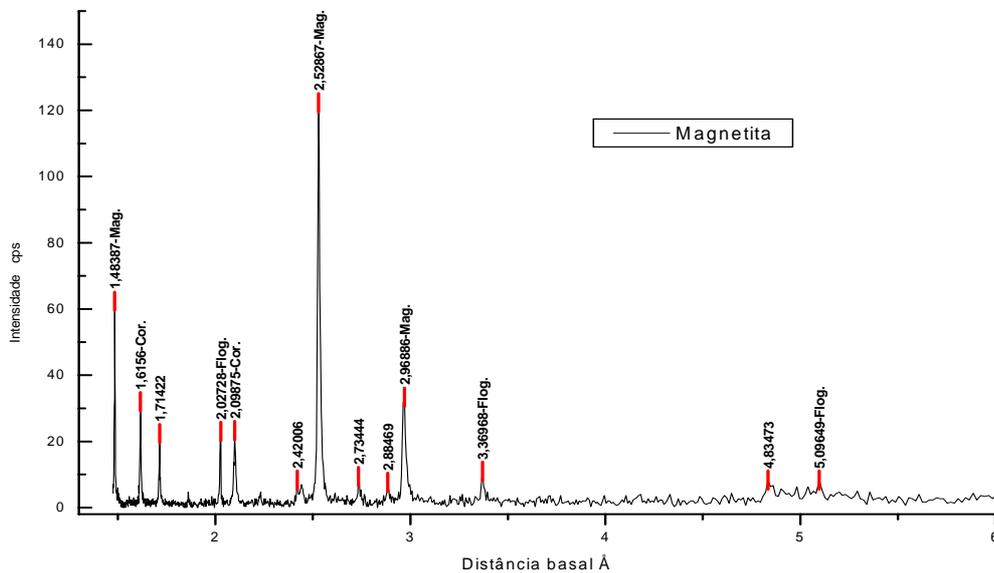


Figura 7. Análise difratométrica do mineral magnetita (distância basal Å x intensidade cps).

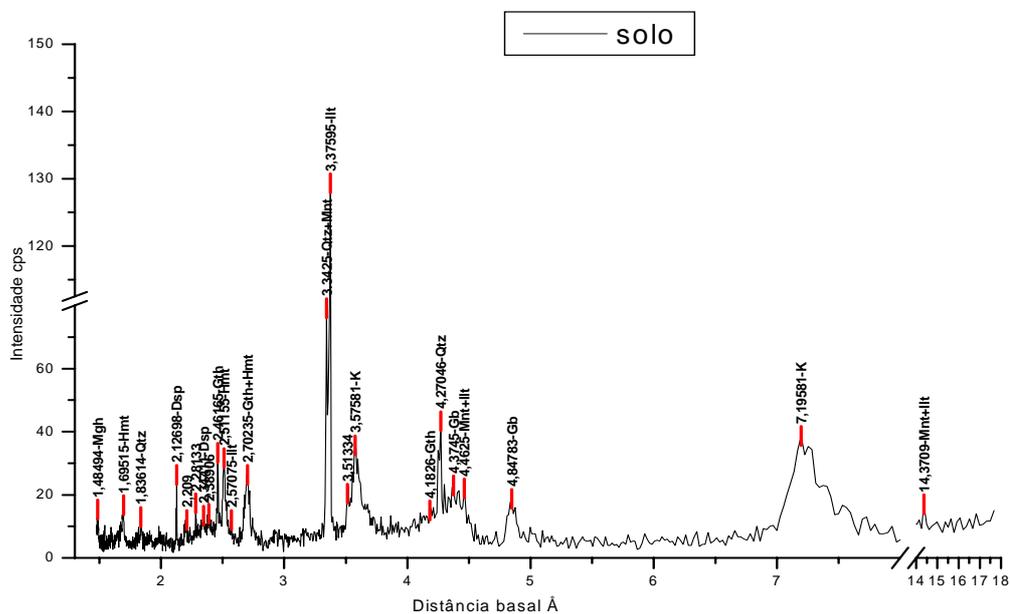


Figura 8. Análise difratométrica de solo (LV) (distância basal Å x intensidade cps).

4.1.2 Determinações das concentrações de Lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, bário, vanádio, crômio, molibdênio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio, boro, alumínio, silício, estanho, chumbo, fósforo, arsênio, enxofre e selênio extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, por ICP.

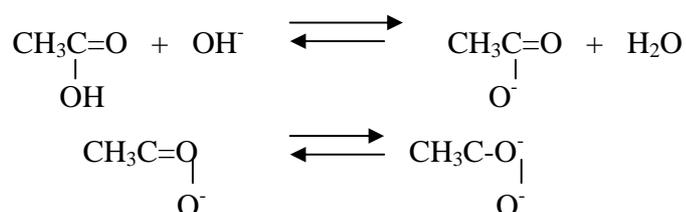
Os resultados dessas determinações são apresentados nos quadros 2 a 20 e nas figuras 9 a 27.

Os resultados obtidos mostraram, de um modo geral que houve uma seletividade bastante acentuada na extração e/ou solubilização dos principais elementos químicos importantes para a nutrição mineral das plantas em função dos diferentes ácidos orgânicos utilizados. Esses ácidos, geralmente são produzidos nos processos metabólicos dos microrganismos do solo durante a decomposição da matéria orgânica.

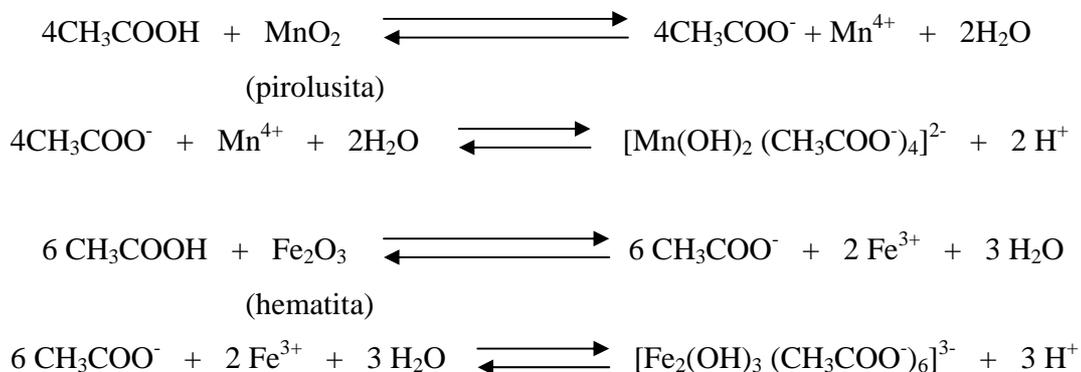
Alguns elementos não foram extraídos com os ácidos em estudos ou apresentaram teores muito próximos ao limite de detecção da técnica (LD) de ICP, o que indica sua ausência ou muito baixo teor nos minerais e solo estudados. São eles: Lítio (Li), LD 0,003 mg.Kg⁻¹; vanádio (V), LD 0,04 mg.Kg⁻¹; molibdênio (Mo) – LD 0,005 mg.Kg⁻¹; cádmio (Cd) – LD 0,02 mg.Kg⁻¹; chumbo (Pb) – LD 0,025 mg Kg⁻¹; Arsênio (As) - LD 0,02 mg Kg⁻¹ e selênio (Se) – LD 0,03 mg Kg⁻¹. Outros apresentam valores negativos devido à decomposição dos ácidos pelos microorganismos promovendo a absorção, ou a precipitação e adsorção desses elementos químicos na fase sólida, apresentando valores menores dos que as soluções continham no início do experimento.

Segundo Russel (1994), os ácidos carboxílicos, no estado líquido, são altamente associados devido às ligações de hidrogênio. Disto resultam seus pontos de ebulição comparativamente altos, mais altos mesmo do que dos álcoois de massa molecular comparável. A solubilidade em água dos ácidos de cadeia mais curta é alta: os ácidos de um a quatro carbonos são miscíveis com água em qualquer proporção. Os ácidos de cadeia maior são menos solúveis devido à maior porção hidrocarbônica da molécula. As constantes de dissociação da maioria dos ácidos monocarboxílicos são da ordem de 10⁻⁵. A substituição dos hidrogênios da cadeia alquílica por átomos eletronegativos atrai os elétrons da ligação O-H, tornando o ácido mais forte.

Ácidos carboxílicos são comumente encontrados na natureza e podem ser neutralizados utilizando-se bases inorgânicas em solução aquosa. Na neutralização desses ácidos, a ligação -OH do grupo carboxila é quebrada, resultando um íon carboxilato, cuja estrutura pode ser descrita como um híbrido de ressonância. A neutralização do ácido acético, formando o ânion acetato, pode exemplificar o comportamento dos ácidos carboxílicos ao serem neutralizados por bases.



Segundo BASSAN (1999), as soluções aquosas desses ácidos, ao reagirem com minerais, podem formar íons complexos, liberando na reação íons H^+ . Segue como exemplo a reação entre a solução de ácido acético com os minerais pirolusita e hematita:



A presente pesquisa investiga o comportamento de alguns ácidos orgânicos quando interagem com alguns minerais que comumente ocorrem em solos tropicais.

Os dados experimentais demonstram que as forças que regem as ligações químicas - interação e desagregação da matéria - obedece a comportamentos moleculares como força de adesão, coesão, atração e repulsão, ainda pouco estudado na decomposição da matéria orgânica; nas suas transformações sob a ação dos microrganismos que são de fundamental importância, bem como o intemperismo e todas as ações e reações a

que está sujeito um sistema aberto, em condições naturais. Contudo, não foi possível apresentar neste trabalho um estudo microbiológico atuante em cada sistema estudado.

Vários íons metálicos são essenciais ao bom funcionamento dos organismos. Muitos deles como o Na, Ca, K, Mn, Fe, Co, Mo, Cu e Zn são de fundamental importância para o homem. O Cu e o Zn, por exemplo, compõem o sistema doador de elétrons nos complexos enzimáticos. Contudo, a ingestão excessiva de metais, mesmo os essenciais, é considerada tóxica.

O termo “metal pesado”, embora ainda não bem definido, é amplamente reconhecido e utilizado para um grupo de metais e metalóides, os quais estão associados com poluição e toxicidade como, por exemplo, Pb, Cd, Hg, As, Tl e U, mas também inclui alguns elementos biologicamente essenciais em baixas concentrações como o Co, Cu, Mn, Se e Zn (ALLOWAY, 1993).

Já é sabido que determinadas culturas apresentam especificidade na assimilação de alguns elementos que se encontram ou não de forma disponível no solo e que os minerais tem papel fundamental na presença desses elementos que, muitas vezes, se tornam disponíveis para as culturas através dos processos de meteorização das rochas, juntamente com a decomposição da matéria orgânica. Os resultados deste trabalho demonstram a extração e/ou solubilização de alguns elementos químicos presentes nos minerais estudados e no LV pela ação de alguns ácidos orgânicos, produzidos a partir da decomposição da matéria lignocelulósica através da ação microbiana, visando a verificação dos níveis de nutrientes como reservas liberáveis nos principais minerais dos solos das regiões tropicais, esperando contribuir de alguma forma na melhor compreensão da fertilidade do solo e, conseqüentemente, nos mecanismos de nutrição mineral de plantas. É bastante comum, atualmente, uma corrente de adeptos à agricultura orgânica como forma de cultivo exclusivo sem adição de “químicos” acreditar na possibilidade de sustentabilidade agrícola.

Os resultados obtidos, bem como as discussões dos mesmos são mostradas a seguir:

Quadro 2. Concentrações (mg Kg^{-1}) de sódio (Na) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Na (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	175,38	-24,43	-33,75	23,75	25,08	-25,43	196,63	298,73	1847,18	145,68
Hematita	46,75	52,03	115,73	55,80	52,60	92,38	98,83	94,53	1347,03	164,13
Pirolusita	39,23	62,38	117,05	88,63	120,45	89,95	108,35	115,60	1122,43	128,30
Caolinita	125,55	45,18	91,43	104,75	37,98	86,10	112,65	177,95	1027,08	127,60
Goethita	44,78	145,20	70,63	77,58	116,43	298,15	108,28	148,73	902,23	149,75
Bentonita	865,63	936,45	965,65	877,43	1001,1	985,65	902,63	984,73	2104,56	792,50
Magnetita	33,70	31,58	29,33	39,03	32,85	64,58	51,90	50,63	824,58	151,00
LV	24,10	30,58	34,28	46,38	30,58	55,95	49,63	65,60	1047,13	131,53

- , abaixo ou muito próximo do limite de detecção ($0,01 \text{ mg Kg}^{-1}$).

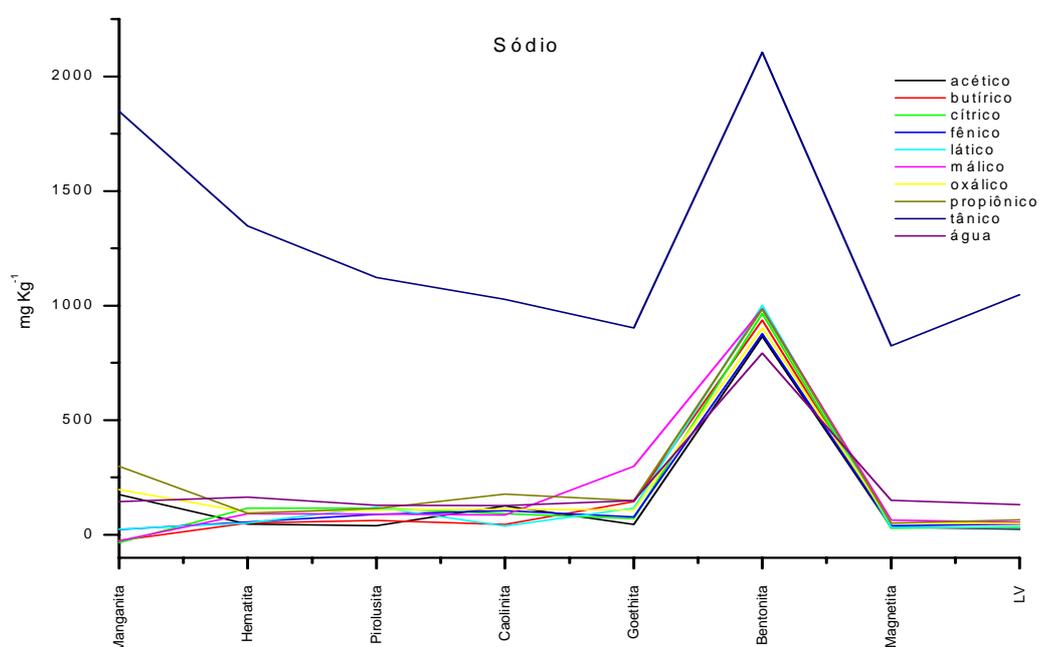


Figura 9. Concentrações de Na (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Com a adição de N, P e K, sendo P fornecido na forma de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, as análises de sódio foram corrigidas pela adição da mesma quantidade no “branco”.

Teores de sódio (Na) dos minerais e LV estudados foram liberados pelos ácidos orgânicos, sendo a maior concentração na presença o mineral bentonita

$[\text{Na}_3(\text{Al, Mg})_2.2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.\text{H}_2\text{O}]$ que contem Na em sua estrutura cristalina.

O tânico foi o ácido que mostrou maior eficiência na extração de sódio, seguido pelos ácidos láctico, málico e propiônico.

Materiais primários possuem teores variáveis de sódio. Na rede cristalina da bentonita o elemento pode aparecer em altas concentrações em relação aos demais minerais do solo.

Quadro 3. Concentrações (mg Kg^{-1}) de potássio (K) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de K (mg Kg^{-1} do mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Láctico	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	140,23	-	-	82,43	-	26,40	214,85	24,55	-	44,53
Hematita	-	-	9,83	-	-	-	-	-	-	41,03
Pirolusita	-	-	13,35	-	-	-	16,35	-	-	35,13
Caolinita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31,48
Goethita	-	-	7,70	10,33	-	-	-	-	-	39,30
Bentonita	-	-	16,92	-	-	-	57,73	-	-	30,03
Magnetita	-	-	-	-	25,95	24,33	-	-	-	38,38
LV	-	-	-	-	-	-	-	-	4,42	34,75

- , abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$).

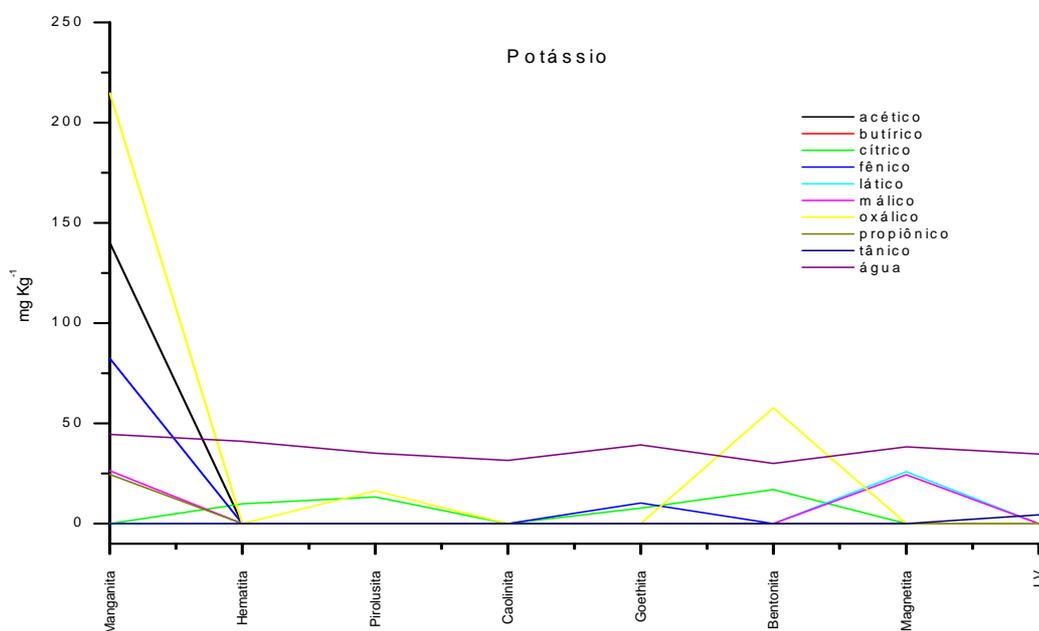


Figura 10. Concentrações de K (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Com a adição de N (NH_4Cl), P e K, sendo K fornecido na forma de KCl as análises de potássio foram corrigidas pela adição da mesma quantidade no “branco”.

A maior concentração de potássio (K) foi liberada do mineral manganita [$\text{MnO}(\text{OH})$] pelos ácidos oxálico, acético e fênico onde as carboxilas dos ácidos tendem a atrair o K^+ , podendo ficar na forma de K^+ trocável na solução do solo. O potássio presente nos minerais e no solo encontra-se como formas ocluídas e ou adsorvidas, pois não fazem parte da constituição específica dos minerais. As maiorias dos resultados mostram valor muito baixos de potássio. Assim verificamos que a adição desse elemento sempre se faz necessária.

Quadro 4. Concentrações (mg Kg^{-1}) de magnésio (Mg) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Mg (mg Kg^{-1} do mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	93,15	8,95	6,45	69,05	7,15	49,25	125,60	17,40	-	38,28
Hematita	0,05	4,80	12,40	3,88	7,83	10,70	23,43	4,45	-	4,25
Pirolusita	5,20	7,83	11,90	5,85	15,10	11,43	8,78	7,98	-	3,15
Caolinita	-0,83	0,70	0,10	2,25	-	2,58	2,53	0,25	-	6,13
Goethita	-2,10	1,90	1,73	-	3,30	5,55	6,18	1,68	-	-
Bentonita	111,83	134,00	333,60	70,30	261,50	280,48	805,50	127,45	-	30,18
Magnetita	249,58	262,33	1409,6	75,65	1141,00	1333,90	1693,25	256,68	-	69,33
LV	6,43	9,20	9,43	6,13	10,15	8,45	16,83	8,45	-	68,03

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,001 \text{ mg Kg}^{-1}$).

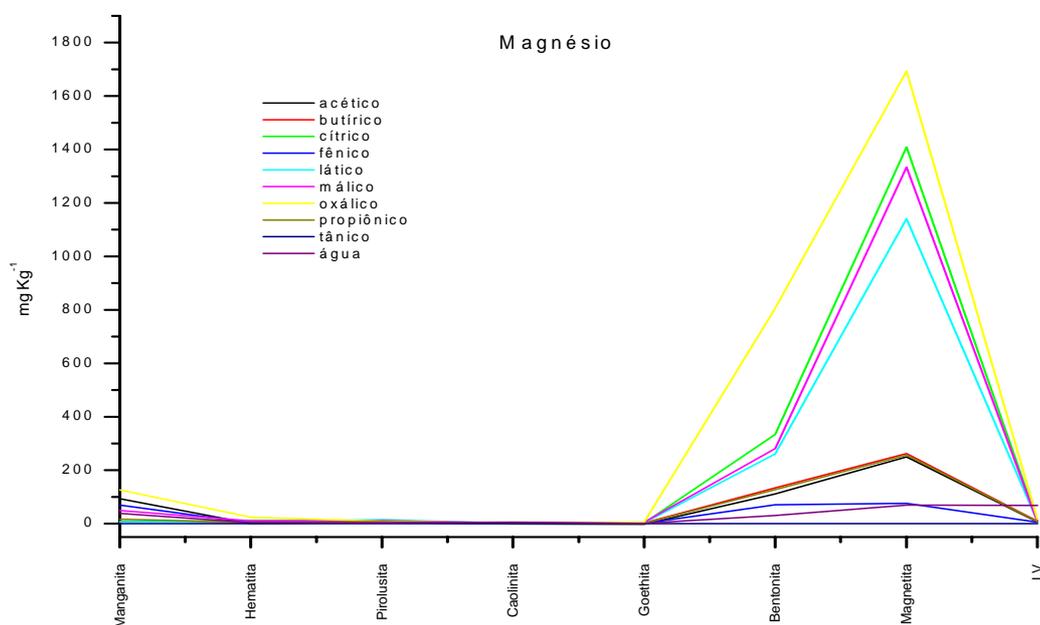


Figura 11. Concentrações de Mg (mg Kg⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

As maiores concentrações de magnésio (Mg) na solução foram para magnetita que, apesar de ser um óxido de ferro (Fe₃O₄) apresenta magnésio devido sua origem magmática de um carbonatito. O Mg foi solubilizado por todos os ácidos em estudo, sendo a maior concentração pelo ácido oxálico, seguida pelo cítrico, málico. Em seguida a bentonita [Na₃(Al, Mg)₂.2(Si₄O₁₀)(OH)₂.H₂O] que apresenta Mg em sua estrutura, podendo este entrar na estrutura de algumas argilas pela substituindo o alumínio.

Os ácidos mais reativos apresentam duas ou mais carboxilas e também apresentam hidroxila.

Quadro 5. Concentrações (mg Kg^{-1}) de cálcio presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Ca (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	46,33	29,05	48,30	90,00	43,88	24,10	71,63	176,18	-	32,40
Hematita	105,13	102,43	155,15	22,70	123,63	130,53	60,15	115,18	-	45,53
Pirolusita	53,83	70,03	95,28	53,83	137,15	63,98	61,35	79,78	-	44,88
Caolinita	76,63	13,38	53,68	21,4	12,83	29,75	36,38	91,45	-	10,88
Goethita	10,70	87,43	23,25	6,78	56,13	178,45	23,95	62,93	-	22,30
Bentonita	68,38	82,70	206,80	34,83	198,20	194,23	298,20	81,93	-	39,30
Magnetita	74,80	77,55	82,50	43,43	90,63	88,00	48,70	91,50	-	48,58
LV	20,43	15,83	21,90	-	23,90	16,53	19,13	22,50	-	26,23

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,01 \text{ mg Kg}^{-1}$).

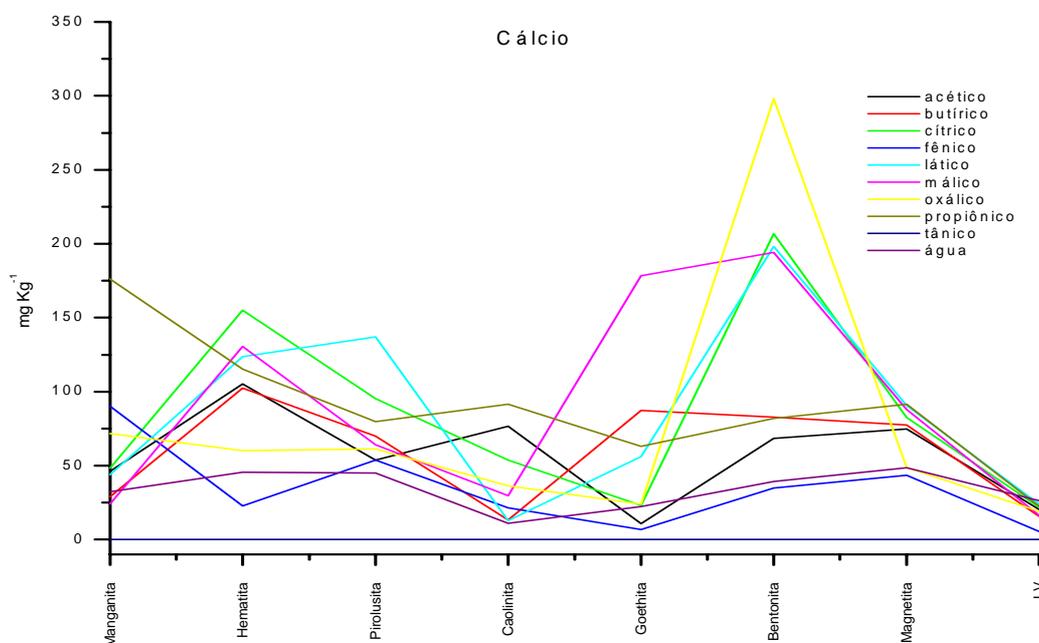


Figura 12. Concentrações de Ca (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

As maiores concentrações de cálcio (Ca) na solução foram para bentonita $[\text{Na}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2.2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.\text{H}_2\text{O}]$ que indica a presença de cálcio em sua forma nativa sendo substituído pelo sódio no tratamento químico de ativação. Em seguida Manganita $[\text{MnO}(\text{OH})]$ e hematita (Fe_2O_3) liberaram maiores concentrações de Ca em solução. Os ácidos mais eficientes na liberação de cálcio foram o oxálico, cítrico.

Podemos observar que existem especificidades de ação para os diversos ácidos em conjugação com os diferentes minerais e solo. Isto demonstra que as diversas situações de cultivos agrícolas e suas matérias orgânicas características levam à geração de ácidos orgânicos durante a decomposição das mesmas, levando a liberação do cálcio, bem como de outros nutrientes de maneira diversa.

Quadro 6. Concentrações (mg Kg^{-1}) de Bário (Ba) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Ba (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	2,50	2,25	652,83	25,08	374,13	354,93	472,90	5,70	48,68	7,53
Hematita	-	-	-	-	-	-	1,40	-	2,43	-
Pirolusita	105,83	99,50	1450,5	19,65	893,38	1654,76	1719,05	93,95	390,60	12,95
Caolinita	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	-
Goethita	-	-	-	-	5,70	6,03	1,70	-	1,78	-
Bentonita	-	1,10	7,05	-	4,88	5,55	15,10	2,55	1,53	-
Magnetita	88,70	67,70	647,58	-	313,13	533,43	119,25	61,28	20,45	2,70
LV	-	-	-	-	-	-	-	-	1,30	-

-, significa teor abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,003 \text{ mg Kg}^{-1}$).

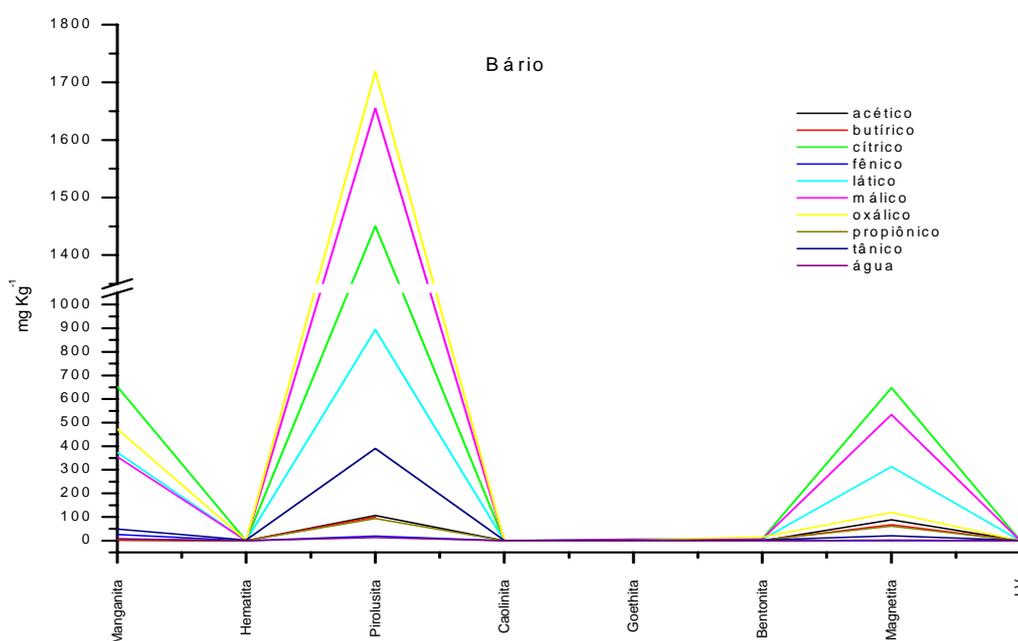


Figura 13. Concentrações de Ba (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

As maiores concentrações de bário (Ba) na solução foram para pirolusita (MnO_2), Manganita [$\text{MnO}(\text{OH})$] e Magnetita (Fe_3O_4) o que indica a presença de Ba nestes minerais. Foi liberado por todos os ácidos em estudo, sendo a maior concentração obtida pelo ácido oxálico, seguido pelo málico, cítrico e láctico e a menor pelo fênico.

Estes resultados evidenciam a presença de Ba nesses minerais e a liberação na presença de ácidos com duas ou mais carboxilas. Sugere-se que possa ocorrer uma substituição dos íons Mn e Fe pelo íon Ba.

Com água, quantidades-traço de Ba foram liberadas. A caulinita e o LV não apresentaram Ba em suas estruturas. Os ácidos mais reativos apresentam hidroxila e/ou duas ou mais carboxilas em sua estrutura.

Quadro 7. Concentrações (mg Kg^{-1}) de Crômio (Cr) presentes nos extratos de ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

Concentrações de Cr (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos									
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Láctico	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico
Manganita	-	1,48	2,55	1,28	2,35	9,78	0,50	-	-
Hematita	2,93	12,73	7,20	5,95	3,30	-	1,35	4,48	-
Pirolusita	6,98	4,93	14,73	3,15	10,43	11,03	4,63	8,38	-
Caolinita	-	-	1,15	-	-	0,15	-	-	-
Goethita	-	-	9,13	-	3,18	9,58	-	-	-
Bentonita	-	-	3,85	-	-	0,98	-	-	-
Magnetita	-	-	9,90	-	-	-	-	-	-
LV	-	-	-	-	-	0,23	-	-	-

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,004 \text{ mg Kg}^{-1}$).

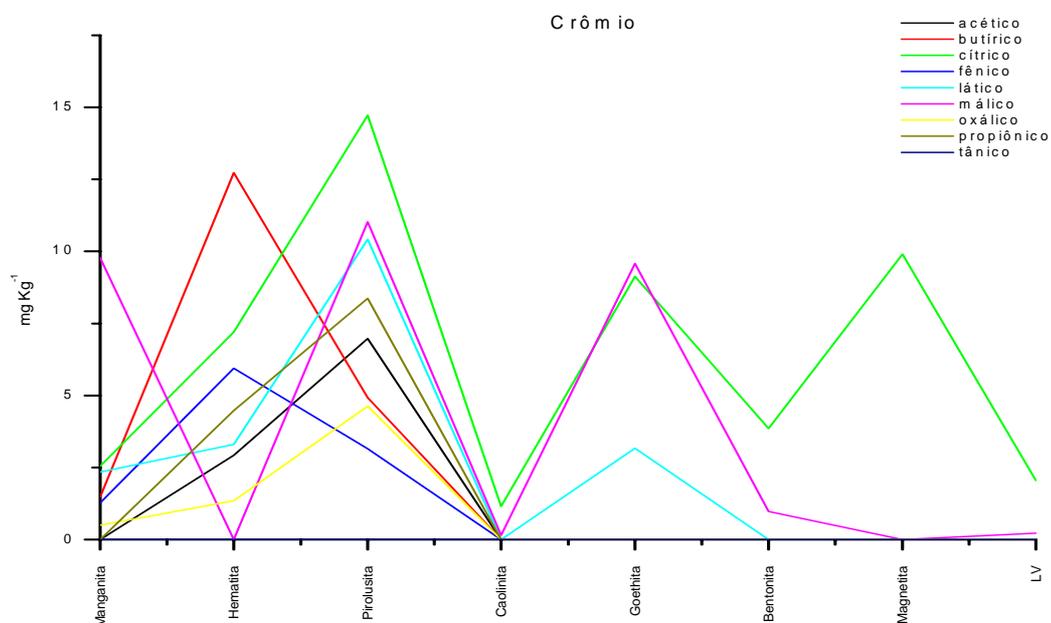


Figura 14. Concentrações de Cr (mg Kg^{-1}) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

Concentrações pequenas de crômio (Cr) foram liberadas.

O ácido mais eficiente para tal foi o cítrico, butírico e málico. O ácido tânico parece não complexar este elemento. As maiores concentrações de crômio liberadas estavam presentes nos minerais pirolusita (MnO_2) e hematita (Fe_2O_3) e os ácidos que se mostraram mais eficientes na complexão foram o cítrico, málico e o butírico.

Quantidades de crômio significativas podem ser liberadas na presença dos ácidos cítrico, málico e butírico.

Quadro 8. Concentrações (mg Kg^{-1}) de manganês (Mn) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Mn (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	117,20	108,85	18475,	174,08	13008,	11169,	4839,43	210,00	8737,00	103,35
Hematita	11,85	11,23	27,95	4,95	25,18	25,92	32,68	10,00	19,50	-
Pirolusita	335,55	370,98	23418	164,03	17408	17164	11683	262,88	13832,0	55,40
Caolinita	5,78	-	-	4,55	-	-	-	-	14,50	-
Goethita	17,08	11,78	26,88	5,43	24,83	24,40	27,25	7,90	32,00	-
Bentonita	3,80	2,35	6,93	-	5,023	-	10,73	6,65	-	-
Magnetita	1174,3	949,48	4739,7	16,13	3218,3	5758,0	5226,48	768,38	1832,00	14,53
LV	17,03	17,60	22,45	6,98	17,80	13,2	37,55	16,03	19,25	6,75

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,001 \text{ mg Kg}^{-1}$).

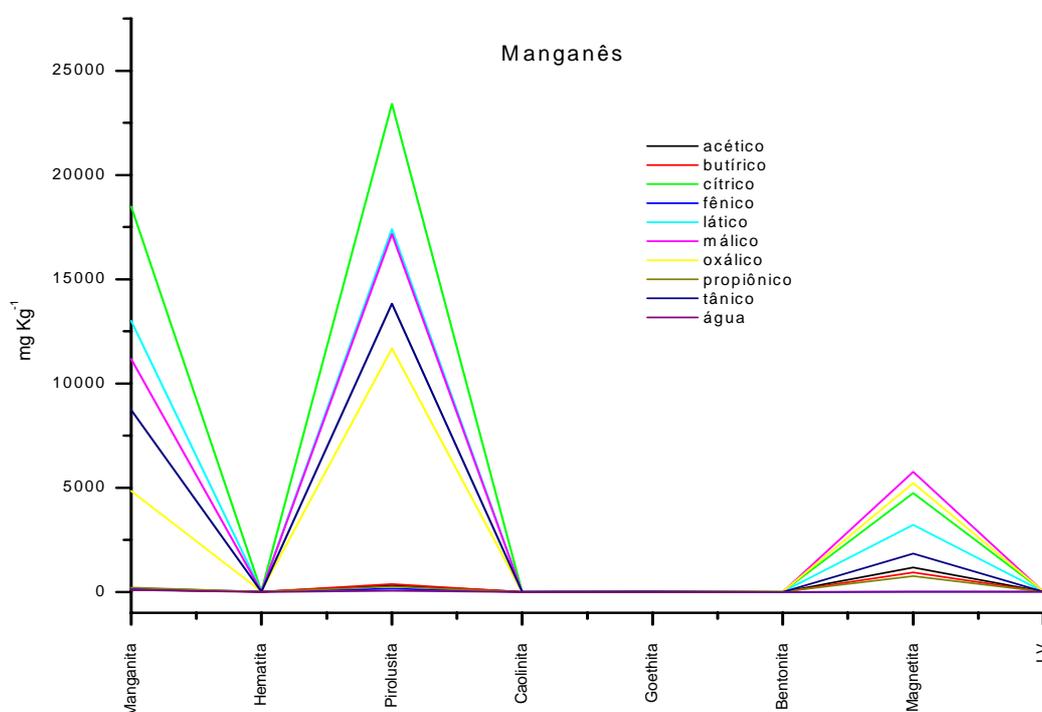


Figura 15. Concentrações de Mn (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

As maiores concentrações de manganês (Mn) na solução foram para pirolusita (MnO_2) e Manganita [$\text{MnO}(\text{OH})$], que são óxidos de manganês seguida pela Magnetita (Fe_3O_4) que embora seja um óxido de ferro pode conter em substituição isomorfa

quantidades significativas de Manganês. Foi liberado por todos os ácidos em estudo, sendo a maior concentração pelo cítrico, lático e málico.

A Magnetita apresentou maior concentração de manganês liberado pelos ácidos málico, oxálico e cítrico. Nos demais minerais e LV quantidades traço de Mn foram encontradas.

Os resultados obtidos mostram que o manganês é um elemento altamente perigoso pela sua toxicidade às plantas podendo atingir nível muito alto na solução, apesar de ser um elemento essencial. Novamente, verificamos a grande especificidade dos ácidos na solubilização deste elemento.

Quadro 9. Concentrações (mg Kg^{-1}) de ferro (Fe) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Fe (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiôni	Tânico	Água
Manganita	3,65	10,45	518,18	133,18	9,20	124,58	2,28	26,30	194,27	87,45
Hematita	2,15	1,48	80,53	5,18	56,00	65,73	2335,36	1,73	116,02	23,18
Pirolusita	-2,15	-4,25	5,58	-16,53	21,85	9,25	-	-6,35	-8,03	7,13
Caolinita	7,40	-3,63	5,43	-4,55	30,13	56,70	96,48	1,08	-2,93	7,30
Goethita	17,90	57,85	659,93	451,18	177,88	171,65	12076,88	29,73	1487,52	101,78
Bentonita	208,98	122,93	579,68	236,43	279,50	72,95	2910,51	399,73	111,77	73,93
Magnetita	31,60	28,20	4613,00	61,70	1017,2	1229,2	1798,28	116,33	2955,00	11,10
LV	67,53	111,28	1105,18	276,68	205,05	157,33	7112,9	12,00	852,52	22,63

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,004 \text{ mg Kg}^{-1}$).

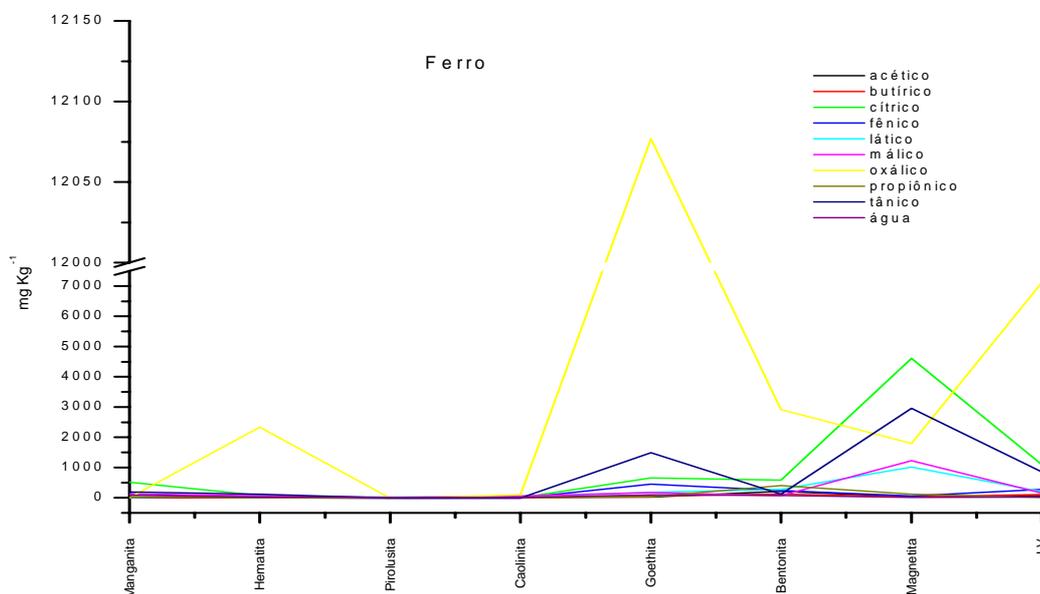


Figura 16. Concentrações de Fe (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

As maiores concentrações de ferro (Fe) na solução foram para goethita (HFeO_2), que é um óxido de ferro. Foi liberado por todos os ácidos em estudo, sendo a maior concentração pelo oxálico, tânico, cítrico e fênico e menor a pelo acético.

Em seguida o Latossolo Vermelho (LV) foi o que liberou pelo ácido oxálico, cítrico e tânico as maiores concentrações de ferro.

A Magnetita (Fe_3O_4) liberou, especificamente, grandes concentrações de ferro pelo ácido cítrico, tânico, oxálico, málico e láctico.

A Hematita (Fe_2O_3) liberou mais ferro com ácido oxálico e numa concentração muito menor com tânico.

Os ácidos com uma única carboxila demonstraram menor eficiência na complexação do Fe. Os resultados demonstram a especificidade de certos ácidos na solubilização do ferro.

Quadro 10. Concentrações (mg Kg^{-1}) de cobalto (Co) presentes nos extratos de ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

Concentrações de Co (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos									
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico
Manganita	11,78	17,10	-	-	18,33	61,78	-	17,88	39,05
Hematita	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirolusita	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caolinita	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Goethita	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bentonita	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Magnetita	15,35	5,88	9,98	-	-	-	-	12,30	-
LV	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,003 \text{ mg Kg}^{-1}$).

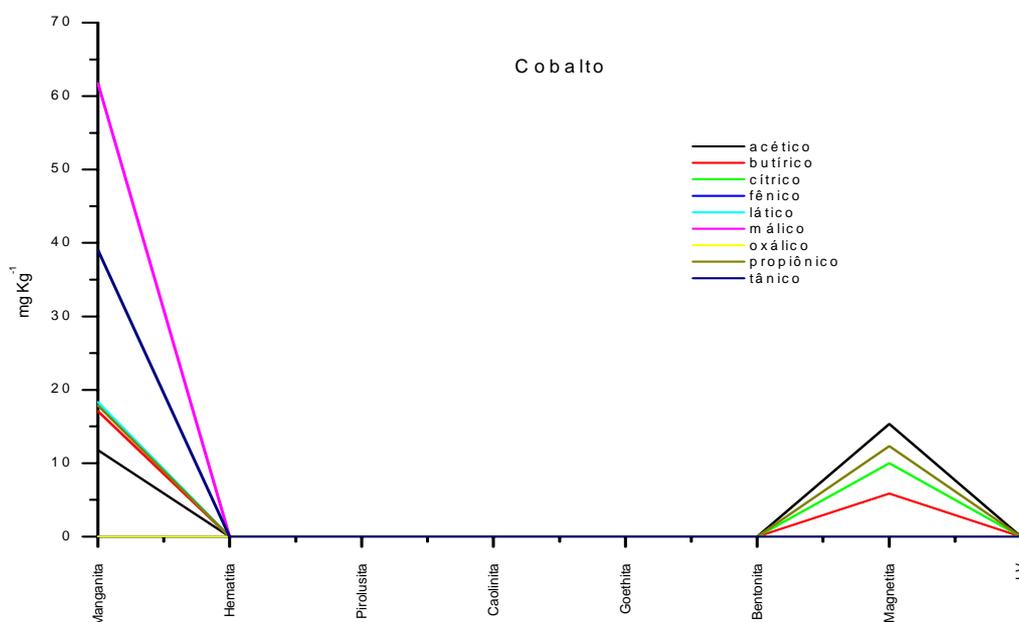


Figura 17. Concentrações de Co (mg Kg^{-1}) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

Manganita [MnO(OH)] e Magnetita (Fe_3O_4) foram os únicos minerais a apresentar cobalto (Co), sendo para manganita melhor solubilizada pelo ácido málico e magnetita pelo ácido acético.

Quadro 11. Concentrações (mg Kg^{-1}) de níquel (Ni) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Ni (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	-	-	2,65	-	2,03	-	3,78	-	2,73	-
Hematita	-	1,55	-	-	-	-	-	-	-	3,60
Pirolusita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caolinita	-	-	-	2,63	-	-	-	-	-	-
Goethita	-	-	-	-	2,78	-	-	-	-	-
Bentonita	-	-	-	-	-	-	3,98	-	-	2,65
Magnetita	3,25	1,63	7,70	-	4,58	2,75	9,18	1,08	2,80	-
LV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,005 \text{ mg Kg}^{-1}$).

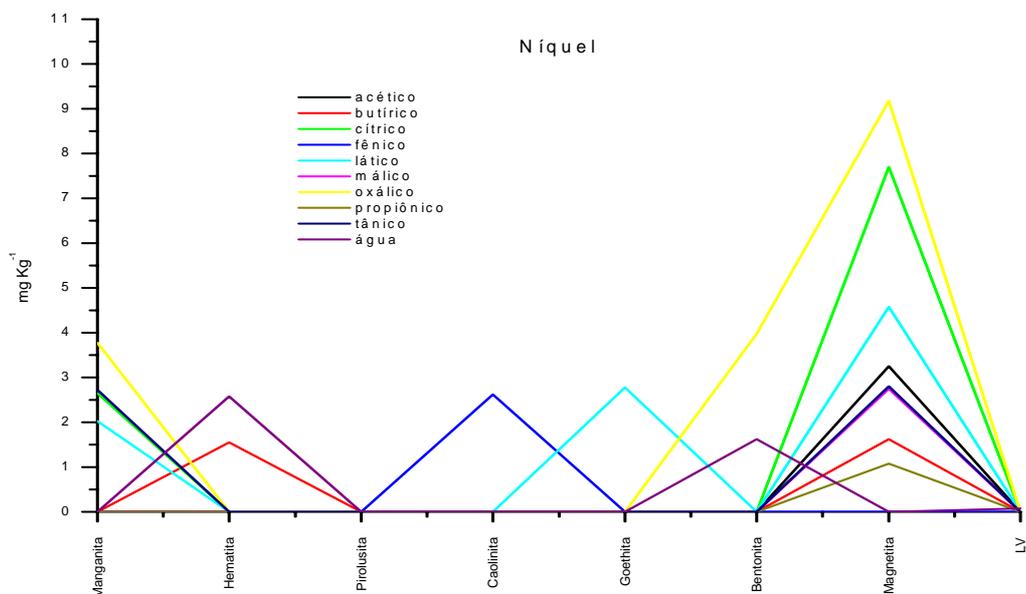


Figura 18. Concentrações de Ni (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Foram encontradas quantidades de níquel (Ni) em nível traço nos minerais e a ausência deste cátion na pirolusita e LV.

A Magnetita (Fe_3O_4) apresentou as maiores concentrações de Ni solubilizadas com ácido oxálico, cítrico e lático.

Quadro 12. Concentrações (mg Kg⁻¹) de Cobre (Cu) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Cu (mg Kg ⁻¹ de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	-	-	-	0,75	1,18	-	2,20	2,33	4,60	4,70
Hematita	1,23	1,25	0,83	1,48	1,68	1,70	2,30	2,15	2,00	4,10
Pirolusita	2,85	2,40	20,85	1,48	14,53	16,63	8,78	3,40	6,88	4,18
Caolinita	1,35	0,98	0,93	2,10	1,53	1,40	1,68	1,75	1,78	3,70
Goethita	1,05	1,55	2,55	1,13	1,75	2,05	0,45	2,10	1,78	4,15
Bentonita	3,98	1,80	1,58	1,90	1,85	33,88	4,48	3,05	3,63	4,78
Magnetita	1,45	3,25	5,10	1,23	6,68	5,50	5,70	4,38	1,68	4,18
LV	1,88	1,90	1,75	2,80	2,73	2,60	7,18	2,18	2,35	4,28

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica (0,002 mg Kg⁻¹).

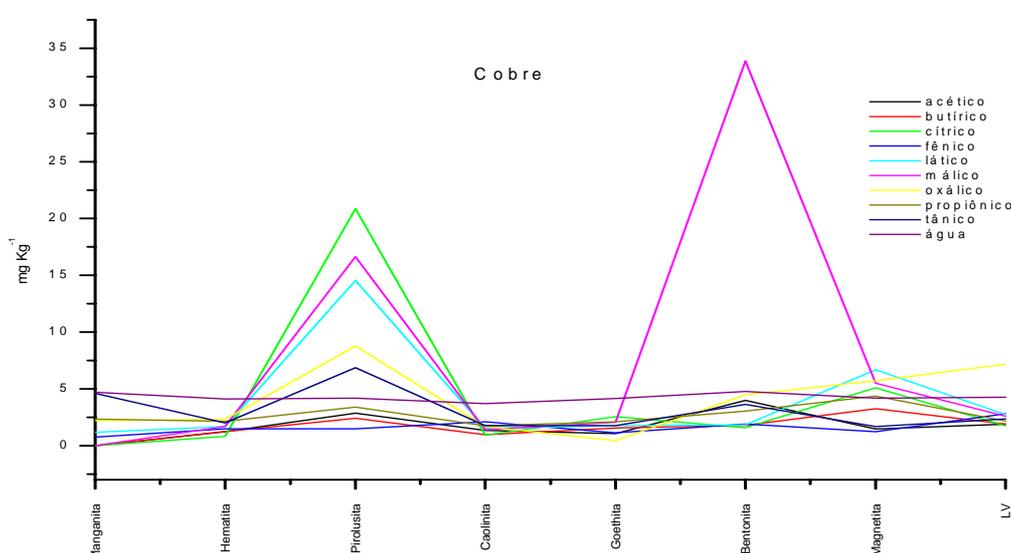


Figura 19. Concentrações de Cu (mg Kg⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Baixas concentrações de cobre (Cu) foram desorvidas, sugerindo uma baixa concentração de Cu nos minerais estudados. As maiores concentrações de Cu na solução foram para bentonita [Na₃(Al, Mg)₂.2(Si₄O₁₀)(OH)₂.H₂O], liberadas pelo ácido málico e pirolusita (MnO₂), complexado pelos ácidos cítrico e málico.

Quadro 13. Concentrações (mg Kg⁻¹) de zinco (Zn) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Zn (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água

Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	6,80	5,95	34,58	19,43	2,50	32,95	2,65	10,48	32,38	4,25
Hematita	1,13	1,15	1,33	0,40	0,53	0,33	1,88	1,10	2,43	-
Pirolusita	1,35	0,85	2,45	-	2,53	1,65	0,30	1,35	-	-
Caolinita	1,43	0,18	-	1,33	0,73	0,73	0,90	1,70	1,40	-
Goethita	-	-	1,30	-	1,38	1,68	2,68	0,63	1,63	-
Bentonita	1,78	1,73	3,25	0,70	0,80	19,00	9,20	4,80	4,28	3,28
Magnetita	7,98	8,30	13,50	-	8,40	8,58	10,50	7,03	6,43	-
LV	2,40	1,05	1,25	1,73	-	1,50	4,98	1,28	2,70	-

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,002 \text{ mg Kg}^{-1}$).

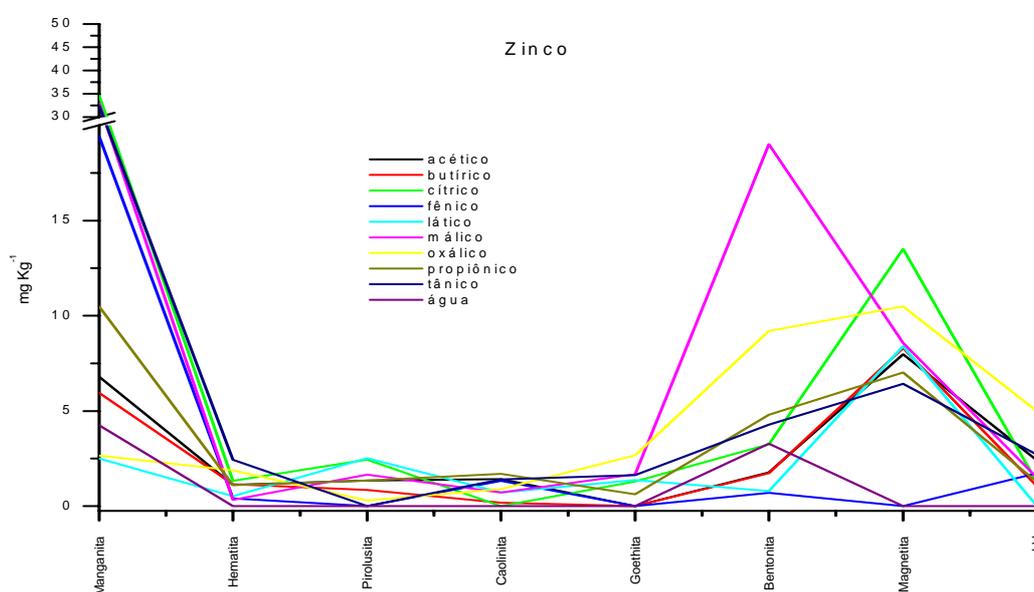


Figura 20. Concentrações de Zn (mg Kg^{-1}) extraídas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Baixas concentrações de zinco (Zn) foram desorvidas, sugerindo uma baixa concentração de Zn nos minerais estudados, sendo as maiores concentrações encontradas na manganita [$\text{MnO}(\text{OH})$] e bentonita [$\text{Na}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot 2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], e os ácidos mais eficientes o cítrico e málico. Como o raio iônico do zinco⁺² é parecido do Fe^{+2} e Mg^{+2} , pode haver substituição isomórfica de Zn por manganês na manganita, por Al na bentonita e por Fe na magnetita.

Quadro 14. Concentrações (mg Kg^{-1}) de mercúrio (Hg) presentes nos extratos de ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

Concentrações de Hg (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	
Manganita	-	96,13	-	-	-	-	-	-	-	-
Hematita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pirolusita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caolinita	-	69,48	-	-	105,98	-	-	71,90	-	-
Goethita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bentonita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Magnetita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,02 \text{ mg Kg}^{-1}$).

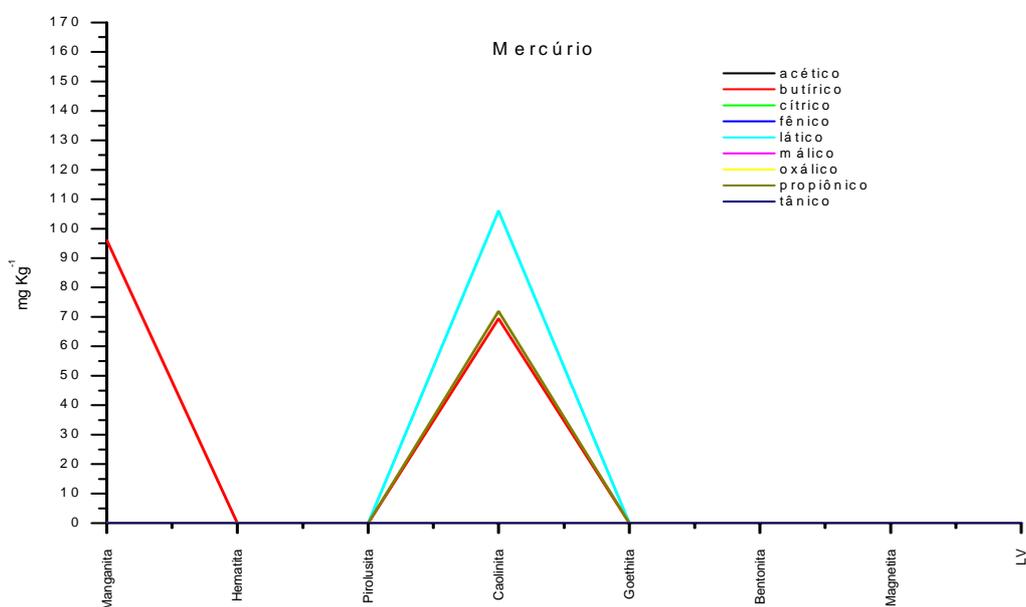


Figura 21. Concentrações de Hg (mg Kg^{-1}) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

A caolinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ e a manganita $[\text{MnO}(\text{OH})]$ foram os únicos minerais a apresentar mercúrio (Hg) na complexação com alguns ácidos. Manganita somente com o ácido butírico e caolinita com os ácidos: lático, propiônico e butírico.

Quadro15. Concentrações (mg Kg^{-1}) de boro (B) presentes nos extratos de ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

Concentrações de B (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos

Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico
Manganita	7,32	13,77	-16,03	13,83	22,25	-5,20	1,20	-2,28	8,90
Hematita	8,82	24,35	-10,22	16,47	14,43	-18,08	-0,75	-10,03	7,58
Pirolusita	10,72	10,47	-2,47	17,77	26,10	44,83	12,45	7,95	23,18
Caolinita	19,62	12,47	-4,02	10,85	30,95	-1,00	2,25	3,30	19,00
Goethita	12,67	12,37	-23,35	1,45	25,98	-3,48	-9,67	0,13	4,05
Bentonita	12,92	13,82	-9,10	9,93	13,73	0,03	0,43	-7,20	-6,60
Magnetita	16,85	19,42	-13,10	-2,15	13,40	-16,20	3,08	1,15	2,03
LV	4,22	6,00	-9,05	-3,65	28,22	4,88	1,28	-3,73	17,35

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica (0,002 mg Kg⁻¹).

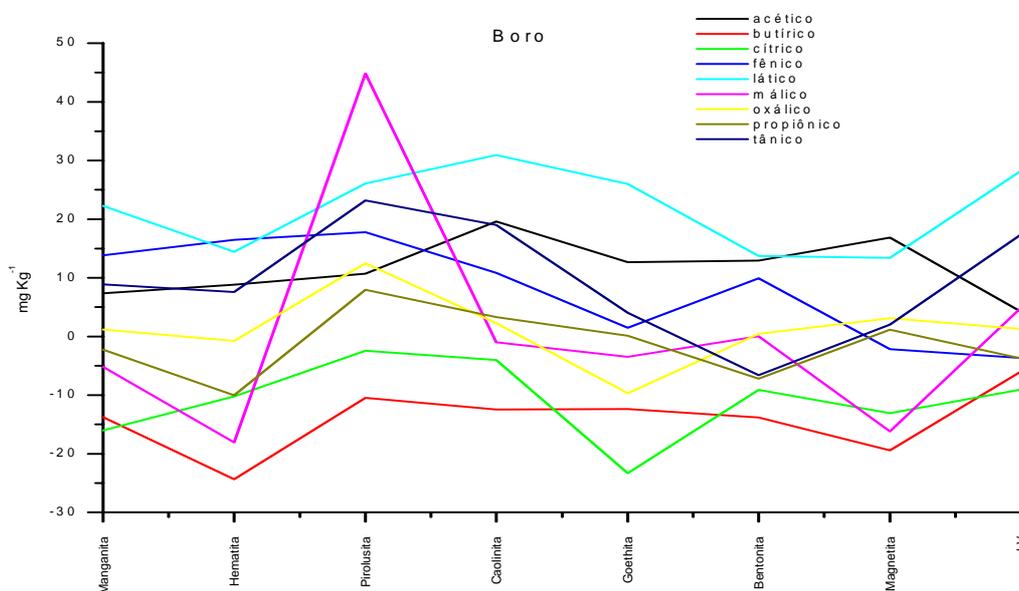


Figura 22. Concentrações de B (mg Kg⁻¹) extraídas pelos ácidos orgânicos, determinadas por ICP.

Pequenos teores de boro (B) foram complexados com os ácidos estudados, onde o ácido láctico e málico se mostraram mais eficientes. Não há um mineral específico que apresente um teor mais elevado de boro associado.

Quadro 16. Concentrações (mg Kg⁻¹) de alumínio (Al) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Al (mg Kg ⁻¹ de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água

Manganita	-	3,23	0,28	122,08	5,88	20,80	7,95	22,60	81,85	40,25
Hematita	20,88	15,60	37,23	6,18	22,35	28,60	74,88	21,73	30,20	20,40
Pirolusita	39,13	25,70	158,15	1,90	88,70	136,15	11,68	31,90	55,55	13,95
Caolinita	68,82	69,68	218,48	90,85	123,58	158,08	658,15	47,05	106,10	14,45
Goethita	93,45	65,08	204,60	20,20	172,00	197,50	401,65	71,75	109,73	26,83
Bentonita	1,20	-	238,38	165,25	17,15	28,20	2418,40	7,925	119,93	68,83
Magnetita	279,73	235,40	358,63	-	291,30	317,33	350,90	203,80	139,45	17,80
LV	82,83	72,68	632,63	28,78	251,30	276,58	2504,65	79,70	-	23,90

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica (0,015 mg Kg⁻¹).

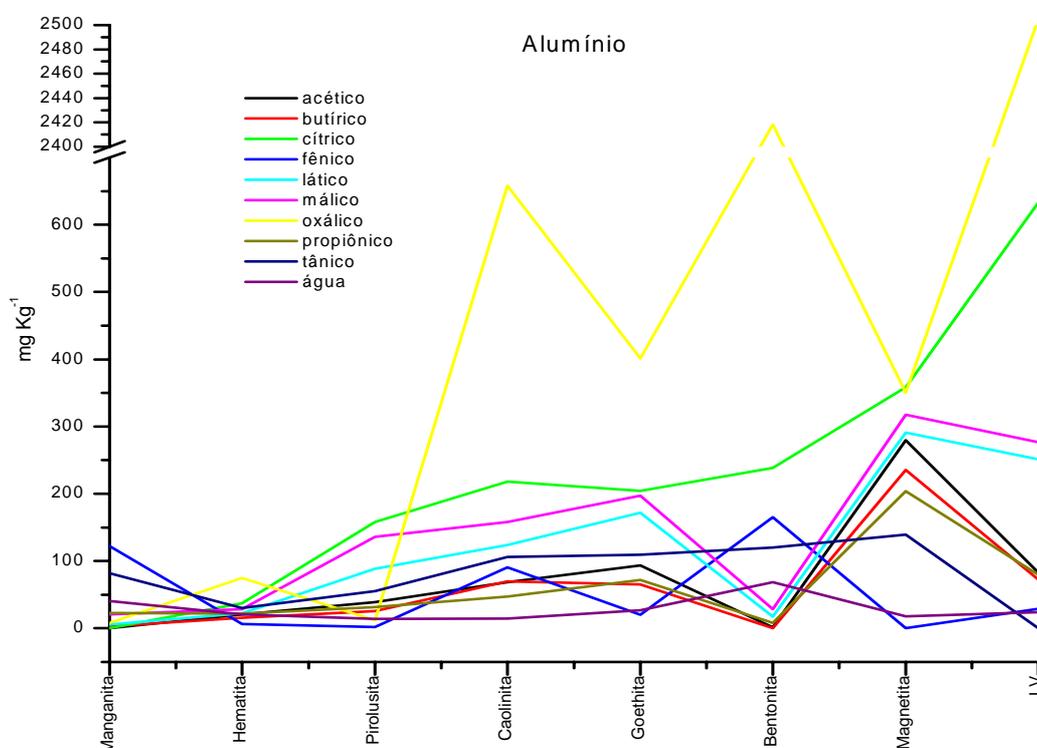


Figura 23. Concentrações de Al (mg Kg⁻¹) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

A maior concentração de alumínio (Al) foi complexada na solução de LV com ácido oxálico e bentonita $[\text{Na}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot 2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ com o mesmo ácido, o que comprova a presença de Al em sua estrutura. Hematita (Fe_2O_3) apresentou quantidades

traço desse cátion. Os ácidos mais eficientes na complexação foram o oxálico, seguido do cítrico e málico. Os ácidos mais reativos apresentam em comum duas ou mais carboxilas.

Quadro 17. Concentrações (mg Kg^{-1}) de silício (Si) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Si (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	-	-	-	23,03	39,80	-	26,10	46,48	56,48	22,90
Hematita	-	-	32,80	-	-	14,28	28,50	-	50,50	27,48
Pirolusita	-	-	48,85	24,33	45,40	14,63	18,83	19,38	42,40	-
Caolinita	30,55	-	42,03	44,35	-	21,65	91,63	25,50	43,30	-
Goethita	14,53	28,03	39,48	17,98	45,65	55,28	97,25	32,65	56,63	25,83
Bentonita	69,95	69,98	202,65	118,65	128,55	126,82	542,05	72,65	114,87	66,25
Magnetita	-	-	109,55	-	85,53	99,43	78,58	-	55,38	-
LV	-	-	27,05	-	-	-	87,05	-	-	-

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,02 \text{ mg Kg}^{-1}$).

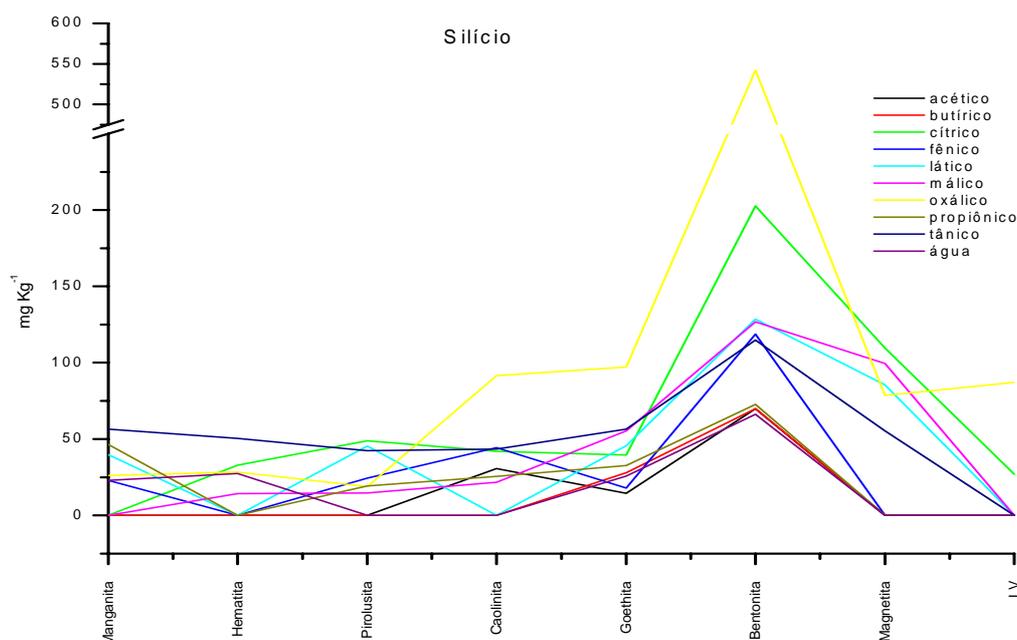


Figura 24. Concentrações de Si (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

As maiores concentrações de silício (Si) na solução foram para a bentonita $[\text{Na}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot 2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ que apresenta Si em sua estrutura, tendo sido melhor liberado pelo ácido oxálico. Em seguida a magnetita (Fe_3O_4), apresenta melhor

liberação por cítrico. A Manganita, a Hematita e o LV apresentaram quantidades traço de Si complexada por alguns ácidos. Os ácidos mais eficazes apresentam duas ou mais carboxilas.

Quadro 18. Concentrações (mg Kg^{-1}) de estanho (Sn) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de Sn (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	-	51,25	-	-	-	-	-	-	25,10	-
Hematita	-	-	35,87	-	-	-	31,80	23,05	-	22,41
Pirolusita	-	-	38,70	23,80	-	-	-	55,12	-	-
Caolinita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Goethita	25,27	-	62,47	-	49,02	-	-	28,15	-	-
Bentonita	67,50	25,50	-	-	-	-	-	-	-	47,25
Magnetita	34,40	-	-	-	-	-	-	2,67	-	29,00
LV	-	-	-	-	36,00	-	-	47,12	-	29,25

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,03 \text{ mg Kg}^{-1}$).

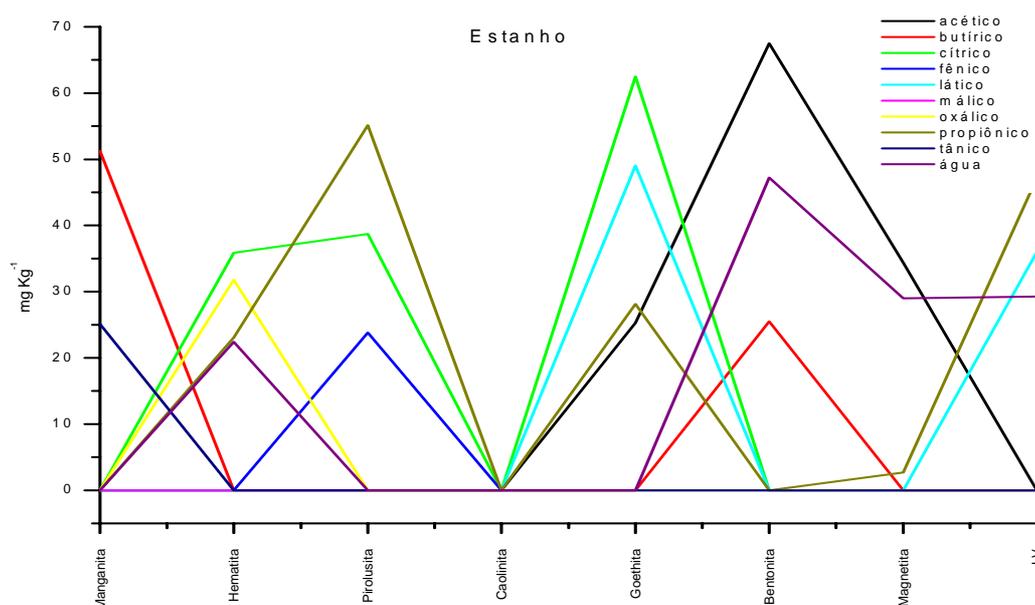


Figura 25. Concentrações de Sn (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Todos os minerais e o LV, exceto a caolinita, complexaram estanho (Sn) em solução, porém em baixas concentrações, sendo complexado pelos ácidos de cadeia carbônica menor e que apresentam uma única carboxila e com ácido cítrico.

Quadro 19. Concentrações (mg Kg^{-1}) de fósforo (P) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de P (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	-78,30	-127,13	-147,5	-96,45	-78,13	-80,93	41,63	45,25	275,50	281,75
Hematita	101,43	86,80	105,50	57,83	105,38	122,38	128,43	179,80	767,75	346,75
Pirolusita	-15,85	-58,78	-36,45	20,08	-50,60	34,50	24,40	61,45	167,50	280,25
Caolinita	11,63	-1,20	-10,75	24,83	15,53	50,33	70,35	55,28	515,50	282,25
Goethita	-6,20	-61,30	-23,70	11,18	8,50	26,33	46,05	28,95	500,75	278,25
Bentonita	10,98	36,55	11,00	81,08	26,33	25,83	72,53	121,30	725,00	407,75
Magnetita	-8,68	-55,58	-36,90	3,025	-5,60	31,58	29,25	-5,63	551,75	289,75
LV	1,38	-22,35	22,25	35,58	29,25	45,25	133,93	61,20	694,00	257,25

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$).

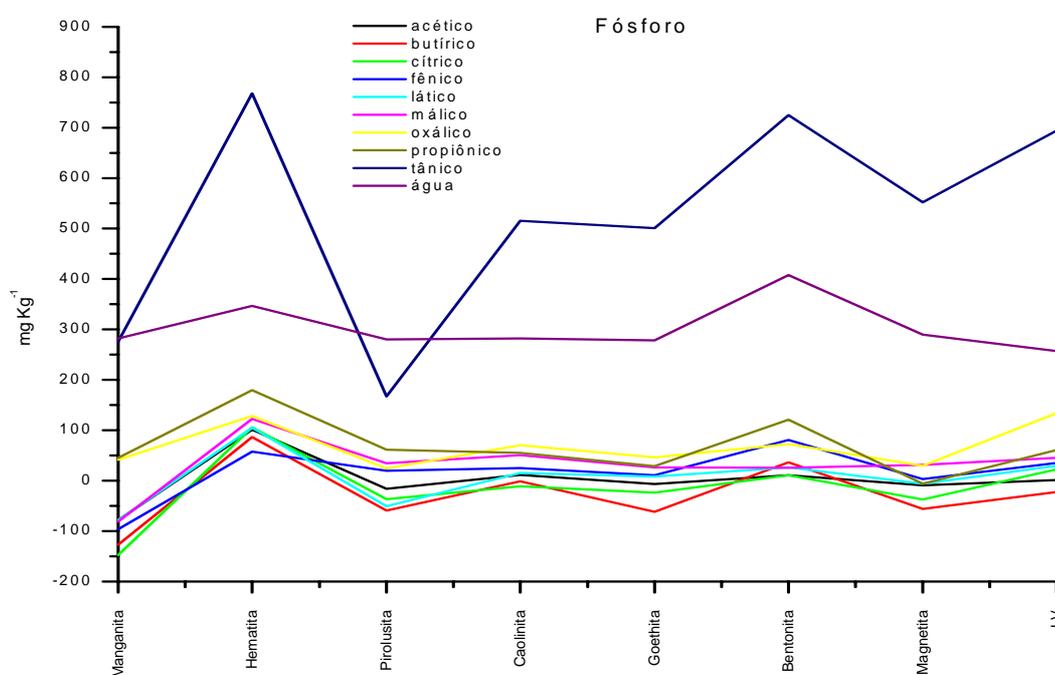


Figura 26. Concentrações de P (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Os maiores teores de fósforo (P) complexados com os ácidos orgânicos foram na presença do mineral hematita (Fe_2O_3). O ácido tânico se mostrou eficiente na complexão de fósforo com todos os minerais e LV estudados. Em alguns sistemas ocorreu a adsorção de fósforo.

Quadro 20. Concentrações (mg Kg^{-1}) de enxofre (S) presentes nos extratos de ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Concentrações de S (mg Kg^{-1} de mineral ou solo) nos extratos de ácidos orgânicos e água										
Minerais	Acético	Butírico	Cítrico	Fênico	Lático	Málico	Oxálico	Propiônico	Tânico	Água
Manganita	-	-	27,23	7,60	18,13	11,53	-14,13	-	-	23,53
Hematita	-	-	0,00	-	-	-	23,13	-	-	-
Pirolusita	-	-	42,28	-	25,68	29,33	-5,13	9,50	-	-
Caolinita	-	-	-	6,25	-	-	26,98	-	-	-
Goethita	-	-	-	-	-	2,30	22,33	-	-	-
Bentonita	12,08	4,20	9,43	11,68	9,47	4,55	40,80	19,60	-	35,23
Magnetita	23,08	12,63	42,83	12,15	45,60	62,88	24,15	20,13	-	35,80
LV	-	-	-	6,10	-	-	31,23	-	-	-

-, abaixo ou muito próximo do limite de detecção da técnica ($0,03 \text{ mg Kg}^{-1}$).

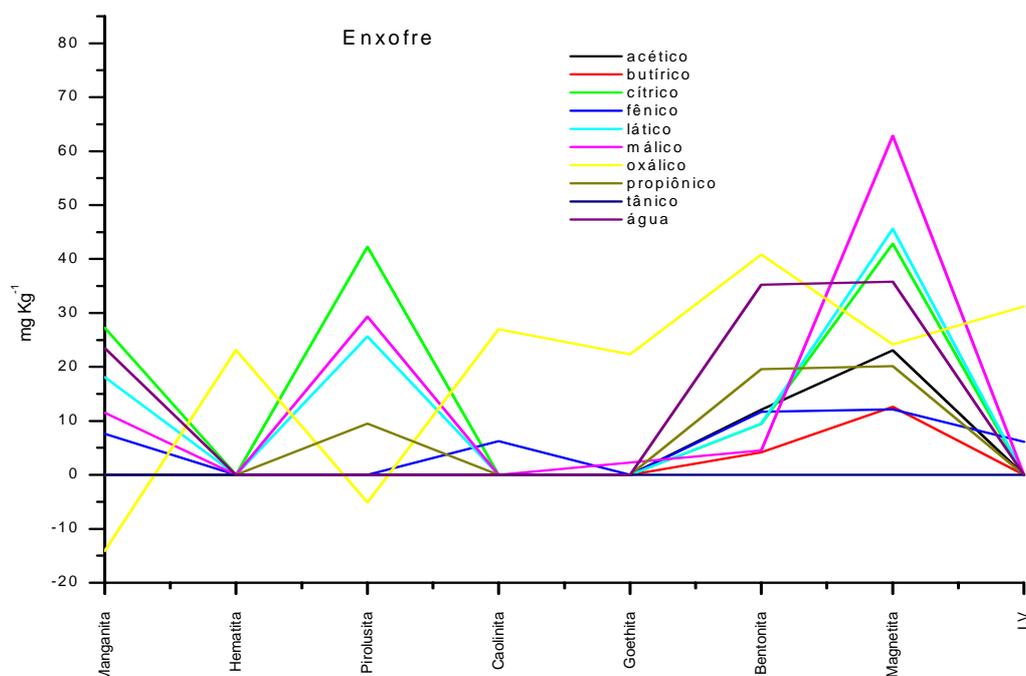


Figura 27. Concentrações de S (mg Kg^{-1}) extraídas ou solubilizadas pelos ácidos orgânicos e água, determinadas por ICP.

Baixas concentrações de enxofre (S) foram extraídas pelos ácidos em geral, sendo melhor para os ácidos: málico, lático e cítrico; e minerais: magnetita (Fe_3O_4), pirolusita (MnO_2) e bentonita [$\text{Na}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot 2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. O que demonstra a necessidade de adição deste elemento na nutrição mineral de plantas.

5 CONCLUSÕES

. Os presentes resultados sugerem que ocorreu, na maioria dos sistemas, a quelatização dos íons metálicos, pelas moléculas orgânicas, propondo a formação de um sal dos respectivos minerais.

. Observou-se a especificidade de extração ou solubilização dos diferentes elementos químicos estudados, pelos diversos ácidos orgânicos, sendo que os ácidos que se mostraram mais eficazes foram os que apresentam duas ou mais carboxilas, a presença de hidroxila e cadeia carbônica maior, como o málico, oxálico, cítrico, tânico e láctico, que apresentam maior número de hidrogênios ionizáveis.

. Os dados obtidos mostram também a presença de diversos elementos químicos associados aos minerais, elementos esses estranhos a sua composição fundamental encontrando-se de forma co-precipitada, ocluída ou adsorvida à superfície.

. Alguns elementos como o Cr, Co, Ni, Cu, Zn, B, e macronutriente como o S e K foram extraídos ou solubilizados em quantidades-traço nas soluções de ácidos orgânicos e água, o que demonstra a necessidade de adição destes elementos ao solo, para algumas culturas, principalmente S e K.

. Minerais primários possuem teores variáveis de sódio, porém na rede cristalina da bentonita o sódio pode aparecer em altas concentrações em relação aos demais minerais.

. As diversas situações de cultivos agrícolas e suas matérias orgânicas características levam à geração de ácidos orgânicos durante a decomposição das mesmas, levando a liberação do cálcio, bem como de outros nutrientes de maneira diversa.

. Provavelmente há substituição de Mn e Fe pelo Ba nos minerais pirolusita, manganita e magnetita.

. Os resultados obtidos mostram que o manganês é um elemento altamente perigoso pela sua toxicidade às plantas podendo atingir nível muito alto na solução, apesar de ser um elemento essencial.

. Quantidades de cromo significativas podem ser liberadas na presença dos ácidos cítrico, málico e butírico.

. Pode haver substituição isomórfica de Zn pelo manganês na manganita, pelo Al na bentonita e pelo Fe na magnetita.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLISON, F. E. Soil agregation. Some facts and fallacies as seen by a microbiologist. *Soil Science*, n. 242, p.136-143, 1968.

ALLISON, F. E. *Soil organic matter and its role in crop production*. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1973. Não paginado.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metal in soils*. New York: John Wiley & Sons, 1993. p. 1-6.

BARBOSA, O. Petrografia sedimentária e estratigráfica do Triângulo Mineiro, Minas Gerais. *Anais da Escola de Minas de Ouro Preto*, Ouro Preto, v. 25, p. 35-39, 1934.

BASSAN, C. F. D. *Interação de óxidos de ferro e manganês, argilas e solo com alguns ácidos orgânicos intermediários na humificação*. 1999. 93 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Energia na Agricultura)–Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista de Botucatu, Botucatu, 1999.

BERKELEY, R. C. W. et al. *Microbial adhesion to surfaces*. Chichester: Ellis Horwood, 1980. p. 67-78.

BERNHARD, M.; BRINCKIMAN, F. E.; SADLER, P. J. *The importance of chemical speciation" in invorenmental process*. New York, Springer-Verlag, 1986. 761 p.

BOWEN, L. H.; WEED, S. B.; FONTES, M. R. Association of microcrystalline Goethite and humic acid in some oxisols from Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 56, p.982-990, May-June 1992.

BORN, H.; DAMASCENO H. *Recursos minerais da terra*. São Paulo: Edgard Blucher, 1970. Não paginado.

BURBA, P.; ROCHA, J. C.; SCHULTE, A. Cellulose TETPA: a chelating collector designed for multielement preconcentration in flow systems. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, New York, v. 346, p. 414-419, 1993.

BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. *Frasenius Journal of Analytical Chemistry*, New York, v. 351, p. 74-82, 1995.

CAIRNS-SMITH, A. G. The first organisms. *Scientific Amer.*, Amsterdan, v. 252, p.90-100, 1985.

CHAPMAN, P. M. et al. Evolution of bioaccumulation factors in regulating metals. *Environmental Science & Technology News*, Washington, v. 30, p.448-452, 1996.

CARTER, M. R.; WEBSTER, G. R.; CAIRNS, R. R. Effect of moisture change and salinity on the Mg/Ca ratio and ratio of Ca/total cations in soil solutions. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, v. 59, p. 439-443, 1979.

CHANDRASEKARAN, S.; YOSHIDA, T. Effects of organic acid transformations in submerged soils on growth of the rice plant. *Soil Science and Plant Nutrition*, Bunkyo, n. 19, p. 39-45, 1973.

DANA, J. D. *Manual de mineralogia*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1969. p. 271.

DEMATTÊ, J. L. I. *Curso de gênese e classificação de solos*. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 1976. (Apostila). Não paginado.

EDMEADES, D. C.; JUDD, M. J. The effects of limeon theagnesium status and balance in adds New Zeland top-soils. *Soil Science*, Baltimore, v. 129, p. 156-161, 1980.

EIRA, P. A.; CARVALHO, P. C. T. A decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos do solo e sua influência nas variações do pH. *Revista de Agricultura*, v. 45 p. 15-21, 1970.

ELSWAYFI, S. A.; AHMED, S.; SWINDALE, L. D. The influence of exchangeable cations on the physical properties of tropical red and black soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, v. 21, p. 188-198, 1970.

FOTH, H. D. *Fundamentals of soil science*. 6. th ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1978.

GESSA, C. P., et al. Inactivations of clay ph-dependent charges in organomineral complexes. *Journal of Soil Science*, Oxford, v. 29, p. 58-65, 1978.

GOMES, C. F. *Argilas*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. Não paginado.

GREENE, A. C.; MADGWICK, J. C. Microbial formation of manganese oxides. *Applied And Environmental Microbiology*, New South Wales, v. 57, n. 4, p. 1114-1120, Apr. 1991.

HAAS, C. N.; HOROWITZ, N. D. Adsorption of cadmium to kaolinite in the presence of organic material. *Water, Air, and Soil Pollution*, Dordrecht, v. 27, p. 131-140, 1986.

HARPER, S. H. T.; LYNCH, J. M. The kinetics of straw decomposition in relation to its potential to produce the phytotoxin acetic acid. *Journal of Soil Science*, n. Oxford, 32, p. 627-637, 1981.

HART, B. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. *Environmental Technology Letters*, London, v. 2, p. 95-110, 1981.

HARTMAN, H. Speculations on the origin and evolution of metabolism. *Journal of Molecular Evolution*, New York, v. 4, p. 359-370, 1975.

HARTMAN, H. Life, language and society. *Semiotica*, The Hague v. 42, p. 89-106, 1982.

HATTON, D.; PICKERING, W. F. The effect of pH on the retention of Cu, Pb, Zn and Cd by clay-humic acid mixtures. *Water Air and Soil Pollution*, Dordrecht, v. 14, p. 13-21, 1980.

HERBILLON, A. J.; GALLETZ, A.; JUO, A. S. R. Characteristics of silica sorption and solubility as parameters to evaluate the surface properties of tropical soils: II. The index of silica saturation. *Soil Science Society America Journal*, Madison, v. 41, p. 1151-1154, 1977.

HUANG, W. H.; KELLER, W. D. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. *The American Mineralogist*, Missouri, v. 56, p. 1082-1095, 1971.

IGUE, K.; GARGANTINI, H.; ALCOVER, M. Efeito da calagem e da adubação fosfatada em solo ácido e de baixa fertilidade na cultura do trigo. *Bragantia*, Campinas, v. 29, p. 59-66, 1970.

JENSEN, H. E. Selectivity coefficients of mixtures of ideal cation-exchanges. *Agrochimica*, Pisa, v. 29, p. 257-261, 1975.

KIEHL, E. J. *Fertilizantes orgânicos*. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. p. 1- 80.

KIRCH, H. *Mineralogia aplicada*. São Paulo: Edusp; Polígono, 291 p.

KANAEBEL, D. B. et al. Effect of mineral and organic soil constituents on microbial mineralization of organic compounds in a natural soil. *Applied And Environmental Microbiology*, Cincinnati, v. 60, n. 12, p. 4500-4508, Dec. 1994.

KRETZSCHMAR, R.; STICHER, H. Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: influence of Ca^{+2} and trace metals. *Environmental Science & Technology*, Schlieren, Switzerland, v. 31, n. 12, p. 3497-3504, 1997.

LACERDA, D. L.; SOLOMONS, W. *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb*. Berlin: Springer, 1998. 146 p.

LEITE, R., et al. Efeitos do nitrogênio, fósforo, calcáreo e micronutrientes em solos de cultura de arroz irrigado no Vale do Paraíba. *Bragantia*, Campinas, v. 29, p. 273-285, 1970.

LOTTI, G., RIFFALDI, R. I. Colloidi inorganici non argillosi del suolo. *Agrochimica*, Pisa, v. 22, p. 179-215, 1978.

LUND, W. The complexation of metal ions by humic substances in natural waters. In: BROCKAERT, J. A. C.; GUCER, S.; ADAMS, F. *Metal speciation in the environment*. New York: Wiley, 1990. p. 43-55.

LYNCH, J. M. Production and phytotoxicity of acetic acid in anaerobic soils containing plant residues, *Soil Biology and Biochemistry*, Oxford, n. 9, p. 305-308, 1978.

- LYNCH, J. M. et al. Organic acids from the anaerobic decomposition of *Agropyron repens* rhizomes. *Phytochemistry*, Oxford, n. 19, p. 1848-9, 1980.
- MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.
- MALCOM, R. The uniqueness of humic substances in each of loil, stream and marine environments. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 232, p. 19-30, 1990.
- MASCARENHAS, A., et al. Adubação da soja. VIII. Efeito de doses crescentes de calcáreo, fósforo e potássio em solo Podzólico Vermelho Amarelo, variação Piracicaba. *Bragantia*, Campinas, v. 29, p. 81-89, 1970.
- MELLO, F. A. F. *A matéria orgânica do solo*. Piracicaba: [s.n.], 1989. p. 68. (Apostila).
- MELLO, F. A. F. et al. *Fertilidade do solo*. São Paulo: Nobel, 1983. 400 p.
- MONIZ, A. C. Composição química e estrutura dos minerais de argila. In: _____. *Elementos de Pedologia*. São Paulo: Editora daed. Da Universidade de São Paulo e ed. Polígono, 1972. p. 29-44.
- NISHIGUCHI, I. *Estudo da degradação de resíduos de endosulfan em palha de café (Coffea arabica L.)*. 1999. 39 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)–Faculdade de Ciências Agrônomicas da Universidade Estadual Paulista de Botucatu, Botucatu, 1999.
- PACCOLA, A. A. *Efeitos da aplicação de produtos do basalto de alteração hidrotermal nas propriedades físico-químicas de um latossolo vermelho escuro textura arenosa/média*. 1981. 188 f. Dissertação (Doutorado em Geologia Agrícola)–Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1981.
- PACCOLA, A. A. *Transformações e neogênese de minerais em um latossolo vermelho escuro por ação antrópica de cultivo e adição química*. 1997. 177 f. Tese (Livre Docência em Geologia Agrícola)–Faculdade de Ciências Agrônomicas da Universidade Estadual Paulista de Botucatu, Botucatu, 1997.
- PENN, D. J.; LYNCH, J. M. The effect of bacterial fermentation of couch grass rhizomes and *Fusarium culmorum* on the growth of barley seedlings. *Plant Pathology*, London, n. 31, p. 39-43, 1982.

PIERI, C. L'acidification des terres de culture exondées au Senegal. *Agronomie Tropicale*, Maracay, v. 31, p. 39-68, 1976.

RIGHETTO, L. et al. Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *Environ. Sci. Technol.*, Milan, v. 25, n. 11, p. 1913-1919, 1991.

ROCHA, J. C.; OLIVEIRA, S. C.; SANTOS, A. Recursos hídricos: noções básicas sobre o desenvolvimento do saneamento básico. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, n. 39, p. 36-43, 1996.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; CARDOSO, A. A. Relative lability of trace metals complexed in aquatic humic substances using ion-exchanger cellulose-hyphan. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 8, p. 239-243, 1997.

ROLE de la matiere organique dans la fertilite du sol. *Agronomie Tropicale*, Maracay, v. 33, p. 170-175, 1975.

ROSS, L.; NABABSING, P.; CHEONG, Y. W. Y. Residual effect of calcium silicate applied to sugarcane soils. *Proceedings of the International Society of Sugar Cane Technologists*, Santurce, v. 17. p. 539-542, 1974.

RUSSEL, J. B. *Química geral*. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994, p. 1212-1213.

SCWERTMANN, U.; KAMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. *Soil Scienci*, Baltimore, v. 139, p. 344-350, 1985.

SLAVEK, J.; PICKERING, W. F. The effect of pH on the retention Cu, Pb, Cd and Zn by clay-fulvic acid mixtures. *Water, Air and Soil Pollution*, Dordrecht, v. 16, p. 209-221, 1981.

STEVENSON, F. J. *Humus chemistry*. New York: Wiley & Sons, 1982. p. 26-53.

TELLA FILHO, R. V. V.; ROCHA, J. L. V. Efeito de doses crescentes de nitrogênio, fósforo e potássio sobre a produção de amendoim em solos Podzolizados de Lins e Marília. *Bragantia*, Campinas, v. 29, p. 199-205, 1970.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerais. *Soil Science Society of America Journal*, Madison v. 44, p. 250-252, 1980.

ZHANG, Y. J. et al. Complexing of metals ions by humic substances. In: GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. *Humic and fulvic: isolation, structure and environmental role*. Washington: ACS, 1996. p. 194-206.

ZUÑINO, H.; MARTIN, J. P. Metal-binding organic macromolecules in soil. 1. Hypothesis interpreting the role of soil organic matter in the translocation of metal ions from rocks to biological systems. *Soil Science*, Baltimore, n. 123, p. 65-76, 1977.

WHITE, R. E. *Introduction to the principles and practice of soil science*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1979. Não paginado.

WILLIAMS, S. T.; MAYFIELD, C. I. Studies on the ecology of actinomycetes in soil. III. The behaviour of neutrophilic streptomycetes in acid soils. *Soil Biology and Biochemistry*, Oxford, v. 3, p. 197-208, 1971.

WILLIAMS, S. T.; ROBINSON, C. S. The role of streptomycetes in the decomposition of chitin in acidic soils. *Journal of General Microbiology*, Reading, n. 127, p. 55-63, 1981.