

Química de Solos: Uma introdução



Fernando Fabríz Sodré*

Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA), Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, CEP 90970-100, Brasília, DF.

Palavras-Chave	Resumo
<i>Química Ambiental</i> <i>Química de Solos</i> <i>Característica e composição de solos</i> <i>Transformações químicas</i>	Muitos fenômenos químicos, físicos ou biológicos ocorrem nas interfaces formadas entre compartimentos ambientais, sendo que seus efeitos podem ser notados, tanto na própria interface, quanto em apenas um compartimento específico. Da mesma forma, o contrário também pode ocorrer, ou seja, uma reação confinada em um reservatório pode promover consequências importantes, do ponto de vista ambiental, nos limiares compartimentais ou nos demais compartimentos. O compartimento solo tem recebido atenção coadjuvante em estudos químico-ambientais em comparação às investigações realizadas na atmosfera e nos corpos aquáticos maturais. Este artigo temático traz uma série de informações fundamentais àqueles que desejam iniciar seus estudos sobre os solos.

SOLO: O COMPARTIMENTO ESQUECIDO

Grande parte dos trabalhos científico-acadêmicos realizados na área de química ambiental envolve o estudo de contaminantes na atmosfera e na hidrosfera, sendo que, comparativamente, poucos buscam compreender o papel dos solos como um compartimento relevante aos processos ambientais. No Brasil, os químicos ainda contribuem de forma incipiente a esta temática, papel este que tem sido ocupado por nossos colegas da agronomia.

O solo é o principal substrato no qual as plantas se desenvolvem e de onde dependem todos os organismos vivos. É um dos principais compartimentos receptores de uma grande quantidade de elementos poluentes que, quando depositados a esmo, podem contribuir para a degradação progressiva dos ambientes terrestres, aquáticos, atmosféricos e biológicos (Manahan, 1999). Além disso, é o depósito geoquímico de metais contaminantes e o componente chave na ciclagem biogeoquímica de diversas espécies químicas no meio ambiente. Desta forma, sua produtividade é diretamente afetada tanto por condições ambientais quanto pelas atividades que nele se desenvolvem (Kabata-Pendias e Pendias, 1992).

Para os seres humanos e para a maioria dos seres vivos, o solo é a mais importante parte da geosfera. Mesmo compreendendo uma finíssima camada de material, em comparação ao diâmetro total do planeta, é o meio onde se produz a maior parte dos alimentos indispensáveis a quase todas as espécies de vida. Segundo Manahan (1999), um bom solo, e um clima que favoreça a produtividade agrícola, é o tesouro mais precioso que uma nação pode ter.

Muitos solos exibem capacidade de assimilar, neutralizar ou reduzir a natureza tóxica de espécies contaminantes por meio de inúmeros fenômenos físicos, químicos e bioquímicos que ocorrem naturalmente nos solos. Tais fenômenos incluem reações de oxidação e redução, hidrólise, reações ácido-base, precipitação, coprecipitação, sorção, degradação química e bioquímica, entre outros. Alguns contaminantes orgânicos podem ser total ou parcialmente degradados, enquanto que uma quantidade apreciável de metais pode ser retida junto aos componentes inorgânicos e orgânicos presentes no meio. Entretanto, como qualquer outro compartimento ambiental, solos possuem capacidades de resiliência que variam de região para região em função das característi-

cas físicas, químicas e mineralógicas de cada solo. Desta maneira, qualquer tipo de atividade que se desenvolve na superfície da crosta terrestre, notadamente aquelas que envolvem a disposição de resíduos, devem realizadas seguindo-se critérios coerentes com a manutenção da integridade do solo e dos compartimentos ambientais adjacentes.

A atividade humana promove efeitos profundos no ambiente. Alguns efeitos podem ser óbvios, como o rearranjo de extensas áreas para construção de rodovias e represas além daqueles decorrentes da exploração de minérios e combustíveis naturais (Manahan, 1999). Solos recebem quantidades consideráveis de vários tipos de resíduos, sendo que sua habilidade para resistir a estas cargas poluidoras com riscos mínimos é uma de suas mais importantes características. A variabilidade de resíduos abrange desde grandes quantidades de sólidos municipais inócuos até pequenas quantidades de resíduos radioativos potencialmente letais.

FORMAÇÃO DE SOLOS

O solo pode ser definido como uma mistura de materiais inorgânicos e orgânicos, formados a partir de uma série de processos intempéricos operantes na superfície terrestre que provocam a decomposição de rochas e minerais primários, graças à ação de agentes físicos, químicos e biológicos (Hunt, 1972).

O intemperismo físico caracteriza-se pela atuação de fenômenos físicos sobre o material de origem, promovendo a pulverização da rocha mãe, sem que haja alterações químicas na mesma. Para isso atuam a temperatura, a variação do volume de cristalização de alguns sais, a pressão exercida pelos sistemas radiculares dos vegetais superiores, a ação antrópica, entre outros. Estes fatores provocam, inicialmente, rachaduras na rocha de origem que, com a ação do tempo, favorecem a formação de partículas cada vez menores e, em função do aumento da área superficial, agilizam a atuação dos intemperismos químico e biológico (Bigarella *et al.*, 1996).

O intemperismo químico compreende a decomposição química dos minerais primários através de reações como dissolução de sais, hidrólise, oxidação-redução, entre outros, além da síntese de minerais secundários de diâmetros reduzidos.

O intemperismo biológico é responsável pelos processos decorrentes da ação de microrganismos como líquens, fungos, algas e vegetais inferiores que, através de colônias formadas nas superfícies das rochas, decompõem-na pela extração de nutrientes e pela formação de complexos metálicos solúveis e ácidos orgânicos originados a partir dos próprios compostos excretados. Os

vegetais superiores também atuam no intemperismo biológico por meio da ação das raízes nos processos de nutrição e fixação mineral.

A atuação destes três tipos de intemperismos é condicionada a determinados fatores, tais como umidade, temperatura, topografia e tempo (Bigarella *et al.*, 1996; Hunt, 1972). De um modo geral, em condições de baixa precipitação, predomina o intemperismo físico, sendo lento o químico e o biológico. Em condições contrárias, predomina o intemperismo químico auxiliado, em muitos casos, por um aumento do intemperismo biológico, no qual a temperatura exerce papel fundamental na cinética das reações e na atividade dos microrganismos. Outros fatores, relacionados às características físicas e químicas das partículas do solo, como dureza, tamanho, composição química e cristalinidade, também podem influenciar a atividade intempérica.

Solos altamente intemperizados, como os latossolos e os solos podzólicos, são importantes nas regiões sob clima tropical e subtropical, predominantes no território brasileiro. Ocupam grandes áreas já exploradas agricolamente exercendo papel relevante na resolução de problemas associados à produção de alimentos e proteção do ambiente.

No caso especial dos latossolos, sabe-se que abrangem extensas áreas de solos profundos, muito porosos, macios, friáveis e bastante permeáveis. São predominantes nas paisagens brasileiras típicas dos cerrados, dos planaltos do sudeste, das chapadas do centro-oeste e dos derrames basálticos da Bacia do Paraná ao sul e ao sudoeste do Brasil. Um pouco menos porosos e bem mais coesos, outros latossolos estendem-se aos terraços da Amazônia Oriental, às chapadas sedimentares do nordeste e aos tabuleiros costeiros. As áreas de todos os Latossolos do Brasil, somadas, totalizam uma superfície correspondente a, aproximadamente, 39% do território brasileiro (Embrapa, 1981).

Os latossolos possuem excelentes condições físicas e, embora possam apresentar graves limitações quanto à fertilidade natural, tornam-se excepcionalmente produtivos quando utilizados sob sistemas de manejo tecnificados, que incluam a correção da acidez, o aumento da fertilidade e o controle da erosão. Os sistemas modernos de manejo agroecológico, tais como a manutenção e o aumento das fontes de matéria orgânica, o manejo dos componentes biológicos, o aumento da retenção de umidade, o cultivo mínimo e o plantio direto, são bastante promissores para implantação de práticas agrícolas sustentáveis nos solos do Brasil. Em função das condições topográficas ideais a mecanização, os latossolos sustentam hoje grande parte da produção de grãos, pastagens, cana-de-açúcar e quase a totalidade da soja produzida no país.

PERFIL TÍPICOS DE SOLOS

Solos exibem camadas que tendem a aumentar conforme a profundidade. Estas camadas são chamadas horizontes. Os horizontes de um solo são formados pelo resultado de interações complexas entre os processos que ocorrem durante o intemperismo (McBride, 1994). As águas pluviais percolam pela coluna de solo carregando sólidos coloidais e materiais dissolvidos para horizontes mais profundos, onde são depositados. Processos biológicos produzem quantidade elevada de dióxido de carbono e ácidos orgânicos que podem complexar elementos presentes no meio. Consequentemente, estes complexos formados também podem ser transportados para horizontes mais profundos, onde interagem com minerais do meio, alterando suas propriedades químicas (Jenny, 1994).

A camada superficial do solo é conhecida como horizonte A, ou solo superficial. Esta é a camada de máxima atividade biológica e contém a grande maioria da matéria orgânica do solo. Os íons metálicos e as partículas hidrofílicas do horizonte A são alvos de considerável lixiviação. A próxima camada é denominada horizonte B, ou subsolo. Esta faixa de solo recebe materiais, tais como matéria orgânica dissolvida, sais, e partículas de argila que lixiviam do solo superficial. O horizonte C é formado por minerais que foram diretamente originados pela da atividade intempérica sobre a rocha mãe (Jenny, 1994).

COMPOSIÇÃO DE SOLOS

Em um solo são encontradas três fases fundamentais: gasosa, líquida e sólida. A capacidade de produção de um solo depende de um equilíbrio dinâmico e adequado entre estas três fases.

Fase Gasosa

O ar do solo nada mais é que uma extensão do ar atmosférico. Entretanto, devido ao caráter semifechado dos poros do solo e à atividade dos microrganismos e das raízes das plantas, o ar do solo apresenta uma quantidade consideravelmente maior de dióxido de carbono (CO_2) concentrações inferiores de oxigênio, consumido nos processos de respiração aeróbica. Além disso, a profundidade também faz com que o sistema torne-se cada vez mais fechado, evidenciando ainda mais esta inversão de valores. A Tabela 1 mostra a variação da composição da fase gasosa de solos em função da profundidade.

A atividade microbiana anaeróbica é um dos principais fatores que contribuem para o considerável aumento nos teores de dióxido de carbono dos solos. Processos de degradação da matéria orgânica são de natureza bio-

química e envolvem uma série de microrganismos que vivem no ambiente. Dez gramas de um solo fértil podem abrigar populações de bactérias equivalentes à população mundial de seres humanos. Em um quilograma de solo podem ser encontrados cerca de 500 bilhões de bactérias, 10 bilhões de actinomicetos e, aproximadamente, 1 bilhão de fungos.

Tabela 1. Concentração percentual de CO_2 e O_2 no ar atmosférico e no ar do solo.

Compartimento	O_2	CO_2
Ar atmosférico	21,0	0,03
Ar do solo	18,0 a 20,0	0,3 a 3,0
Ar do solo a 1 m de profundidade	10,0	10,0

Fonte: Sposito, 1989.

O aumento da concentração de dióxido de carbono pode promover alterações químicas nos solos por meio da formação de ácido carbônico (H_2CO_3), que contribui para o aumento da acidez e para as condições de tampamento do meio. A alteração do pH é mais intensa quando se tem a aplicação de algum tipo de material ao solo, tais como biomassas, lodos de esgoto, esterco, fertilizantes, etc.

O ar do solo também pode conter consideráveis concentrações de NO , N_2O , NH_3 , CH_4 e/ou H_2S produzidos por microrganismos sob condições anaeróbicas.

Fase Líquida

A fase líquida do solo é composta por uma solução na qual se mantém solubilizadas ou dispersas quantidades variáveis de materiais, incluindo elementos e substâncias químicas. A composição da solução do solo é de importância vital para o desenvolvimento vegetal e, por conseguinte, imprescindível para que um solo possa ser considerado fértil. A quantidade e a natureza dos solutos na solução do solo é controlada por vários fatores, entre eles a composição e a solubilidade dos minerais do solo, a cinética e a termodinâmica das reações de solubilização e precipitação, a atividade microbiana, o desenvolvimento vegetal e a ação antrópica.

Na solução do solo, íons como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, Cl^- , MoO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ , Al^{3+} dividem espaço com uma grande quantidade de complexos hidrofílicos orgânicos e inorgânicos, metalo-complexos, partículas hidrofóbicas dispersas, microrganismos e minerais de dimensões coloidais.

Sob o ponto de vista da química do solo, um elemento se encontra disponível para as plantas quando está presente, ou pode ser convertido em sua forma iônica, podendo se locomover para o sistema radicular das plantas em uma escala de tempo relevante ao crescimento e ao desenvolvimento da mesma e, mesmo assim, se deste modo for capaz afetar o ciclo de vida da planta (Sposito, 1989). Assim, a fitodisponibilidade é influenciada pela interface existente entre a fase sólida e a solução do solo, pela concentração das espécies em solução e pelas características do sistema radicular das plantas.

A maneira desejável para obter, quantitativamente, a fitodisponibilidade de uma espécie química no solo é, portanto, calcular a atividade da mesma na solução do solo. É um processo muito demorado e trabalhoso, que exige a quantificação das principais espécies iônicas e moleculares do solo, o conhecimento das constantes de solubilidade de diversas espécies químicas que ocorrem nos solos, a determinação da força iônica e a utilização de programas computacionais baseados em situações de equilíbrio químico (Sposito, 1989). Para simplificar a obtenção de resultados pertinentes, principalmente com relação a análises rotineiras de fertilidade dos solos, foram desenvolvidos inúmeros métodos que buscam obter um valor aproximado do verdadeiro. Tais métodos, comumente aplicados para prever a fitodisponibilidade de metais, baseiam-se no uso de soluções de elevada força iônica, elevada acidez (Mehlich 1, Mehlich 3, entre outras) ou no uso de soluções contendo quantidades moderadas de agentes complexantes como o EDTA e o DTPA.

Fase Sólida

A fase sólida ocupa cerca de 50%, em média, do total em volume de um solo. É constituída por materiais orgânicos, que permanecem em constante processo de mineralização e humificação, e por minerais provenientes da decomposição da rocha mãe pelos processos de meteorização e intemperismo. A fração mineral da fase sólida pode ser classificada, de acordo com o diâmetro de suas partículas, em: areia ($2000 > \varnothing > 50 \mu\text{m}$), silte ($50 > \varnothing > 2 \mu\text{m}$) e argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$). A relação entre os diferentes tamanhos de partículas é mostrada na Figura 1.

Em solos, partículas de tamanho reduzido assumem comportamento típico de uma dispersão coloidal. Segundo Atkins (1994), um colóide consiste de sistema bifásico no qual partículas menores que $5 \mu\text{m}$ encontram-se dispersas em outra substância num estado de divisão muito refinado. Deste modo, colóides são formados pela interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida que possuem dimensões micrométricas.

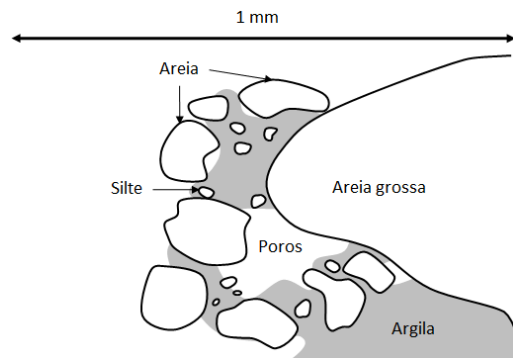


Figura 1. Disposição dos agregados do solo em função do diâmetro das partículas. Fonte: Rowell, 1994.

Os colóides do solo são, geralmente, formados por materiais sintetizados a partir da decomposição e/ou do intemperismo sobre materiais precursores. Por exemplo, a decomposição de resíduos orgânicos dá origem aos colóides orgânicos, enquanto que a intemperização sobre minerais primários pode formar, por síntese, a maioria dos colóides inorgânicos. A Figura 2 mostra a variação da quantidade relativa de minerais primários e secundários em função do tamanho das partículas do solo.

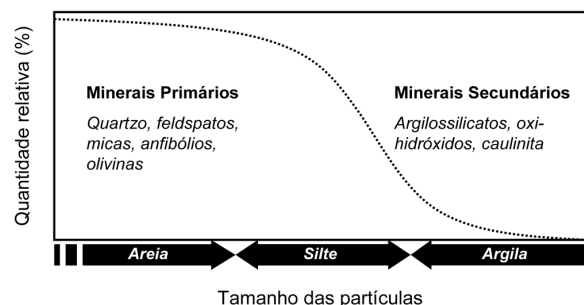


Figura 2. Abundância relativa dos minerais primários e secundários em relação aos diferentes tamanhos das partículas nas frações do solo. Fonte: McBride, 1994.

Os colóides inorgânicos compreendem, quase que exclusivamente, minerais secundários, tais como argilominerais silicatados e os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês. Eventualmente, alguns minerais primários, resistentes ao intemperismo químico, podem ocorrer entre os colóides inorgânicos do solo devido à ação do intemperismo físico (diminuição de tamanho), já que não são sintetizados em condições normais de temperatura, pressão e composição da solução do solo.

COMPONENTES ORGÂNICOS DO SOLO

A matéria orgânica do solo origina-se a partir de restos de tecidos vegetais e animais que se encontram em constante processo de modificação. A formação da matéria orgânica de solos caracteriza-se pela existência de dois processos fundamentais: a mineralização e a humificação. A mineralização corresponde aos processos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica com liberação de compostos orgânicos de baixo peso molecular e nutrientes, tais como NO_3^- , H_2PO_4^- , K^+ , entre outros. Por outro lado, a humificação corresponde à polimerização dos compostos orgânicos mineralizados que formam moléculas altamente complexas de elevada massa molar. A etapa de polimerização consiste na formação do húmus após uma série de mecanismos que envolvem a ligação entre monômeros, geralmente compostos orgânicos amorfos e coloidais, por meio de forças de caráter covalente.

O húmus é facilmente identificável em campo pelo escurecimento dos agregados do solo, sendo mais concentrado nos horizontes superficiais. Devido a sua composição heterogênea, apresenta grandes variações em relação à sua massa molar e à presença de radicais livres e grupos funcionais. Por tratar-se de um material de difícil caracterização, os húmus são comumente classificados em função da separação operacional dos materiais de solubilidade semelhante em soluções ácidas ou básicas. Assim, as substâncias húmicas do solo dividem-se em três grandes grupos, a saber, ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e húmina. Estes materiais apresentam elevada reatividade em solos devido à presença de inúmeros grupos funcionais orgânicos como os carboxílicos ($-\text{COOH}$), os fenólicos (Ar-OH), os aminídicos ($-\text{NH}_2$), os imidazólicos (Ar-NH), sulfidrílicos ($-\text{SH}$), entre outros.

De um modo simplificado, os processos de modificação da matéria orgânica do solo seguem uma ordem definida que se inicia-se pela mineralização do material de origem, passando pela humificação e, podendo em seguida, ocorrer novo processo de mineralização do húmus formado, porém com uma cinética de reação inferior ao primeiro processo. Alguns fatores podem exercer grande influência nos processos de modificação da matéria orgânica. Tais fatores estão relacionados às características da matéria orgânica em decomposição e/ou às características do meio em que o fenômeno se desenvolve. Com relação à composição da matéria inicial destaca-se a relação de massa entre o carbono e o nitrogênio (relação C/N) que implicam no consumo ou disponibilidade do nitrogênio durante o processo de mineralização. Neste caso, relações C/N superiores a 33 promovem o esgotamento do nitrogênio do solo inviabilizando a nutrição das plantas com relação a este elemento. Relações

entre 17 e 33 são consideradas intermediárias sendo que não é esperado nem liberação, nem consumo do nitrogênio, Relações entre 17 e 12 promovem a liberação de nitrogênio. Finalmente relações C/N inferiores a 12 indicam que o material de origem é um composto humificado, com baixo grau de mineralização que implica em baixa liberação de nitrogênio.

Considerando-se que os processos de mineralização e humificação são fundamentalmente microbiológicos, todas as variáveis capazes de mediar o desenvolvimento de microrganismos do solo são consideradas preponderantes ao processo de degradação da matéria orgânica. É o caso da temperatura, do pH, da umidade, da granulometria, da aeração, entre outros. As etapas pertinentes à modificação da matéria orgânica em solos é mostrada na Figura 3.

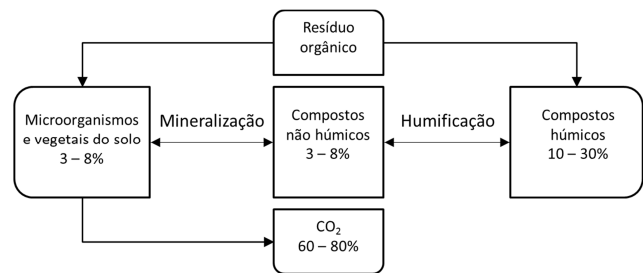


Figura 3. Distribuição dos compostos orgânicos no solo. Ciclo de decomposição do carbono orgânico. Fonte: Rowell, 1994.

A modificação de material orgânico precursor, via mineralização e humificação, envolve etapas de oxidação enzimática onde uma grande quantidade de dióxido de carbono é liberada. A quantidade de CO_2 produzida durante o processo é um excelente indicativo da atividade microbiana em solos, pois fornece dados relativos à intensidade da mineralização e à velocidade da decomposição.

COMPONENTES INORGÂNICOS

Os componentes inorgânicos da fase sólida do solo podem ser divididos em minerais primários e secundários. Dentre os principais minerais primários que contribuem de forma relevante aos processos agrícolas, destacam-se os feldspatos, os feldspatóides, os anfibólios, os piroxênios, as micas, a olivina e o quartzo. Tais minerais estão presentes em solos devido, exclusivamente, à desintegração física do material de origem.

Os minerais secundários, formados a partir do intemperismo físico e químico sobre os minerais primários, são fundamentais aos processos agronômicos por meio de fenômenos de quimissorção, troca de ligantes, e formação de ligações covalentes e eletrostáticas. Os minerais silicatados e os óxidos e hidróxidos, comumente denominados sequióxidos, são responsáveis pela maioria dos processos químicos e físicos que ocorrem nos solos. Dentre os minerais silicatados, destaca-se o grupo dos minerais de argila, pertencente à classe dos filossilicatos.

Argilas Silicatadas

Cada espécie mineral possui um conjunto de parâmetros que a distingue de qualquer outro mineral. Estes parâmetros estão relacionados ao conjunto de ângulos e arestas que caracterizam a sua cela unitária. A distribuição de cátions e ânions na cela unitária é influenciada pela natureza e pela valência dos íons, pelas forças de ligação e pelo tamanho relativo das espécies iônicas. Na natureza, uma pequena quantidade de elementos químicos é responsável pela composição da maioria das espécies minerais. Estes elementos químicos essenciais são os mais abundantes na crosta terrestre, conforme observa-se na Tabela 2.

Tabela 2. Elementos químicos mais comuns na crosta terrestre.

Elemento	Massa	Volume	Número de Átomos	Raio
		%		Å
O	46,60	93,77	62,55	1,40
Si	27,72	0,86	21,22	0,42
Al	8,13	0,47	6,47	0,51
Fe	5,00	0,43	1,92	0,74
Mg	2,09	0,29	1,84	0,66
Ca	3,63	1,03	1,94	0,99
Na	2,83	1,32	2,64	0,97
K	2,59	1,83	1,42	1,33

Fonte: Mason, 1971.

Na crosta terrestre há concentração elevada de ânions de oxigênio que ligam-se às espécies catiônicas mais abundantes, como silício, alumínio, ferro, magnésio. Assim, as espécies catiônicas podem neutralizar a carga final do mineral formado (Raj, 1981). A distribuição espacial de ânions e cátions em um mineral pode ser estimada em função das regras de neutralidade de Linnus Pauling voltadas à determinação da estrutura cristalina de sólidos (Shriver e Atkins, 1994). De uma forma geral, considera-se que, quando um cátion se encontra envolvido por um determinado número de

ânions, seu poliedro de coordenação é estabelecido pela relação de raios entre as espécies iônicas, ou seja o número de coordenação. A Tabela 3 mostra que existem cinco tipos de poliedros considerados básicos para a construção dos minerais.

Tabela 3. Principais tipos de poliedros encontrados nas estruturas cristalinas das espécies minerais.

Poliedro	Lados	Número de coordenação	Relação de raios
Triângulo	2	3	$0,255 \leq RR < 0,155$
Tetraedro	4	4	$0,414 \leq RR < 0,255$
Octaedro	8	6	$0,732 \leq RR < 0,414$
Cubo	6	8	$1,00 \leq RR < 0,732$
Dodecaedro	12	12 ou 14	$> 1,00$

Fonte: Sparks, 1995; Sposito, 1989.

Dentre os poliedros citados mostrados na Tabela 3, o tetraedro e o octaedro são os principais responsáveis pela estrutura dos filossilicatos. O silício em combinação com o oxigênio possui uma relação de raio de 0,30, significando que o íon de silício ajusta-se bem em uma estrutura tetraedral (Sparks, 1995), conforme mostra a Figura 4.

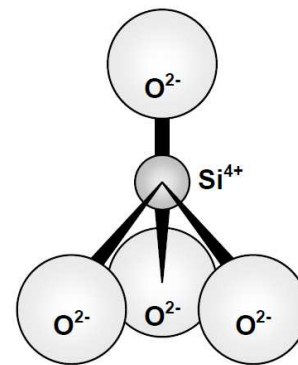


Figura 4. Tetraedro composto de íons silício e oxigênio. Fonte: Cresser et al., 1993.

A Figura 4 mostra a estrutura do ânion ortossilicato (SiO_4)⁴⁻ que pode ter sua carga neutralizada, pelo menos teoricamente, através de quatro íons de hidrogênio. Porém existe outra maneira de equilibrar as cargas no poliedro. Assim, é possível que um ou mais íons O^{2-} presen-

tes na estrutura do ânion ortossilicato una-se a outros cátions Si^{4+} , mantendo assim equilíbrio de cargas. Nos filossilicatos, íons O^{2-} de apenas um plano são capazes de formar ligações de caráter covalente com íons silício adjacentes, como mostrado na Figura 5 (Sparks, 1995).

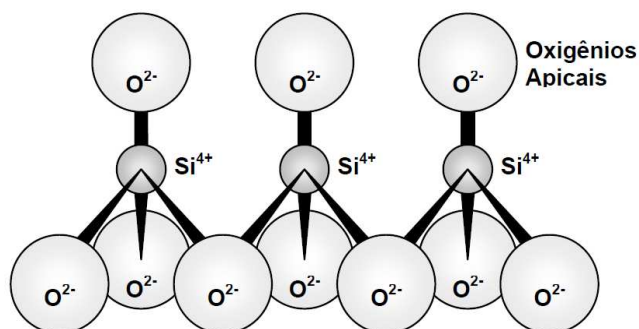


Figura 5. Tetraedros de silício e oxigênio ligados covalentemente. Fonte: Cresser et al., 1993.

As ligações Si-O podem ocorrer de maneira bidimensional e para todas as direções ao longo do plano formando folhas tetraedrais de óxidos de silício. Assim, haverá desequilíbrio de cargas somente nas regiões apicais.

O segundo poliedro básico é formado por uma unidade octaedral de íons alumínio e oxigênio. A relação de raio do alumínio em relação ao oxigênio é de cerca de 0,41. Dependendo das condições de formação, o alumínio pode coordenar com quatro ou seis íons de oxigênio. Entretanto, nos filossilicatos, a coordenação em que o íon alumínio se encontra "mais confortável" é a octaedral, conforme mostra a Figura 6.

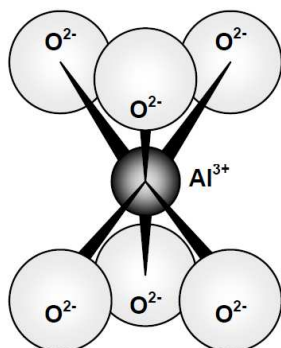


Figura 6. Estrutura octaedral de alumínio e oxigênio. Fonte: Cresser et al., 1993.

O excesso de carga negativa proveniente dos íons oxigênio do octaedro pode ser parcialmente equilibrado se cada oxigênio for ligado a dois íons alumínio. Desta maneira, permanecerá ainda uma unidade de carga negativa que pode ser equilibrada por íons de hidrogênio. Neste caso tem-se a estrutura básica da gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ como mostra a Figura 7.

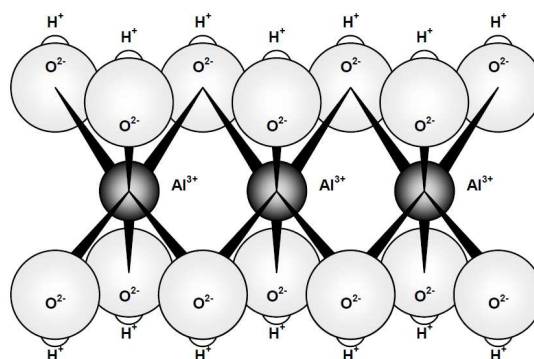


Figura 7. Estrutura cristalina básica que dá origem a gibbsita. Fonte: Cresser et al., 1993.

Outra opção para se manter o equilíbrio de cargas nas folhas octaedrais é a justaposição de uma folha tetraédrica de silício. As duas folhas podem ser unidas quando os íons apicais de oxigênio do tetraedro se estendem à camada octaédrica, fazendo parte da mesma como mostra a Figura 8.

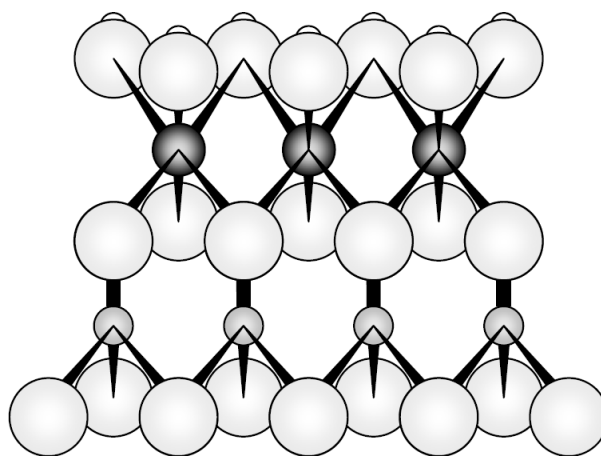


Figura 8. Estrutura básica da caulinita. Fonte: Cresser et al., 1993.

Na Figura 8 é mostrada a estrutura de um dos filossilicatos mais abundantes e importantes de solos, a caulinita (Sparks, 1995). Na realidade, a caulinita é formada por várias unidades básicas empilhadas umas sobre as outras, e fortemente unidas através de várias ligações de hidrogênio. Considerando que cada estrutura básica é construída a partir de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, a caulinita é classificada como um mineral de argila do tipo 1:1 não expansivo.

A substituição dos íons de hidrogênio pelo silício da folha tetraédrica também pode ocorrer no plano oposto ao mostrado na Figura 8. Desta forma tem-se a origem do mais importante grupo de minerais de argila silicatados, sob o ponto de vista da química e da mineralogia dos solos. Estes minerais agem de maneira significativa nos processos de fertilidade e neutralização de espécies químicas nos solos, e são formados por duas folhas tetraédricas de silício e uma folha octaédrica de alumínio num arranjo do tipo 2:1 (Sparks, 1995), como mostra a Figura 9.

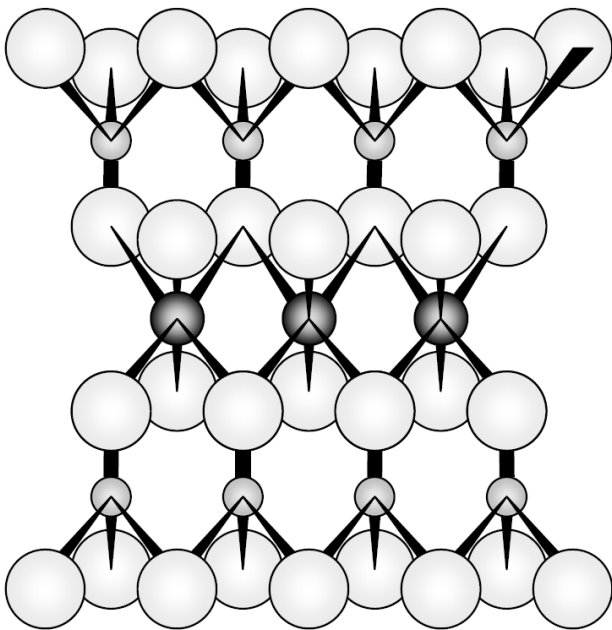


Figura 9. Estrutura básica dos filossilicatos do tipo 2:1. Fonte: Cresser et al., 1993.

Nos solos, os principais representantes dos minerais do tipo 2:1 são as vermiculitas, as esmectitas e as montmorilonitas. Em alguns casos, um mineral de argila 2:1 pode ser cristalizado em um ambiente que contém um

excesso de alumínio. Nestas condições, estendem-se camadas extras de octaedros de alumínio (gibbsita) entre as estruturas básicas do tipo 2:1. Neste caso, a gibbsita promove uma forte ligação entre estruturas dando origem a um novo grupo de argilas silicatadas pouco expansíveis. Estes minerais do tipo 2:1:1 ou 2:2 têm a clorita como principal representante.

Na estrutura octaédrica dos minerais silicatados tem-se dois planos de íons oxigênio, onde cada íon se encontra ligado a dois íons de alumínio trivalentes, que proveirão um total de seis cargas positivas. Entretanto, durante o processo de síntese mineral, o íon central da estrutura octaédrica pode ser formado por cátions divalentes, geralmente Fe^{2+} e Mg^{2+} , no lugar dos íons alumínio trivalentes. Se o plano octaédrico contiver íons divalentes em todos os locais possíveis, o mineral possuirá uma folha trioctaédrica. Se contiver íons trivalentes em dois terços dos locais possíveis, possuirá uma folha dioctaédrica. A substituição dos íons de alumínio por cátions divalentes promove um desequilíbrio de carga na estrutura cristalina do mineral, que tende a ficar negativamente carregado. É dito que estes minerais contêm uma carga negativa permanente originada pela substituição isomórfica na folha octaédrica.

Na folha tetraédrica, a substituição isomórfica também pode ocorrer no sítio reservado ao silício tetravalente. Geralmente, o alumínio trivalente substitui o silício provocando o aparecimento de cargas negativas permanentes na folha tetraédrica.

Outra fonte de cargas nos minerais está diretamente relacionada às arestas presentes ao longo e nas extremidades do mineral. Nestas regiões, os íons oxigênio não possuem todas as cargas equilibradas. Neste caso, um íon de hidrogênio em solução satisfará regularmente tal exigência. Porém, isto dependerá da concentração de íons hidrônio (H_3O^+) na solução do solo, ou seja, do pH do solo. Estas cargas são denominadas variáveis ou dependentes do pH (Sparks, 1995).

Argilas Silicatadas

As espécies minerais desta classe compreendem os óxidos, os hidróxidos e os oxidróxidos que, em muitos casos, são denominados pelo termo geral sesquióxidos. Sob o ponto de vista da abundância relativa dos elementos da crosta (Tabela 2), os principais sesquióxidos presentes nos solos são formados pelo ferro e pelo alumínio.

A gibbsita é o hidróxido de alumínio mais comum nos solos. Como visto na Figura 7, sua estrutura pode ser definida pelo empilhamento de dois planos de hidroxilas com um íon alumínio preenchendo, no mínimo, dois terços dos interstícios octaédricos. Por outro lado, o ferro liberado durante os processos de intemperismo deverá originar sesquióxidos férricos, sendo que uma pequena

fração do metal será incorporado aos filossilicatos por meio de substituições isomórficas. A goetita é o principal hidróxido, enquanto que a hematita é o óxido de ferro mais abundante em solos. De um modo geral, estes minerais apresentam cargas dependentes do pH, provenientes da dissociação de prótons nas arestas dos minerais (Sposito, 1989).

ASPECTOS RELEVANTES DA QUÍMICA DE SOLOS

pH

A concentração hidrogeniônica (pH) é um dos fatores que mais afeta a composição da solução do solo, visto que pode ser alterado pela atividade humana através do depósito de substâncias ou por métodos de fertilização ou calagem (Raij, 1994). O solo é um sistema aberto onde inúmeros fenômenos podem influenciar o valor do pH na solução do solo, conforme mostra a Figura 10.



Figura 10. Fatores físicos, químicos e biológicos que influenciam o pH da solução do solo. Fonte: Sposito, 1989.

A maioria dos solos brasileiros apresentam elevada acidez (pH 3,5 a 5,5) devido aos conteúdos de hidrogênio e alumínio, que se concentram no sistema em função da atividade intempérica (Bigarella *et al.*, 1996; McBride, 1994; Sposito, 1989).

Ponto de Carga Zero

As superfícies dos colóides do solo são carregadas eletricamente e podem apresentar um excesso ou um déficit de elétrons. Nas substâncias húmicas, as cargas concentram-se nos grupos funcionais ácidos e/ou bási-

cos, enquanto que no material inorgânico as cargas surgem nas arestas ou em função de substituições isomórficas. O balanço de carga na superfície do colóide orgânico pode ser positivo, negativo ou nulo, dependendo do pH do meio (Raij, 1981). Entre os extremos de carga positiva e negativa, haverá um ponto no qual a carga será igual a zero. Este ponto de carga zero (PCZ) não indica uma ausência de cargas na superfície coloidal, mas sim uma interação entre quantidades iguais de cargas positivas e negativas.

Diferentes compostos coloidais dos solos apresentam PCZ a diferentes pH, podendo variar de 2, para alguns minerais silicatados, até valores próximos a 10 para alguns óxidos de ferro e alumínio. A variação dos valores de PCZ nos inúmeros minerais do solo depende essencialmente da natureza ácida dos grupamentos hidroxila que constituem suas superfícies (Sposito, 1989). A Tabela 4 mostra valores de PCZ para alguns componentes de solos.

Tabela 4. Valores de ponto de carga zero (PCZ) de alguns colóides do solo.

Componentes do solo	pH no PCZ
Gibbsita	5,0
Goetita	6,1 a 7,8
Hematita	8,4 - 8,5
Magnetita	6,5
Caulinita	4,7 - 4,8
Montmorilonita	2,5
Húmus	baixo

Fonte: Juma 1999. Sparks, 1995.

Por exemplo, a gibbsita possui um PCZ em valores de pH próximos a 5,0. Quando o pH do solo é menor que o pH no ponto de carga zero, a elevada concentração de íons hidrogênio na solução do solo favorece a formação de grupos hidroxilas carregadas positivamente nas extremidades do mineral. Com o aumento do pH e a redução de prótons em solução, as cargas positivas do mineral tendem a diminuir até um ponto onde a rede de cargas do mineral torna-se nula. Se o pH do solo ultrapassa o valor do pH no ponto de carga zero, os grupamentos hidroxila dissociam-se liberando prótons ao sistema, e disponibilizando uma rede de cargas negativas ao meio (Juma, 1999).

Nos filossilicatos, as substituições isomórficas favorecem a formação de uma rede de carga negativa permanente, sendo que as cargas variáveis ao pH pouco influenciam no valor de PCZ destes minerais. Nos sequióxidos e nos materiais orgânicos, as principais fontes de carga são dependentes do pH.

Capacidade de Troca Catiônica

Em condições definidas de temperatura, pressão e força iônica de um meio, todo processo químico se dá até que o estado de equilíbrio entre as espécies do sistema seja alcançado. A Figura 11 mostra que, em solos, o equilíbrio é dinâmico e altamente influenciado por fenômenos que ocorrem na interface existente entre a solução do solo e os constituintes coloidais do meio



Figura 11. Equilíbrio dinâmico que ocorre nos solos. Fonte: Lindsay, 1978.

Dentre os processos dinâmicos apresentados na Figura 11, destacam-se os fenômenos de dissolução e precipitação (reações 3 e 4, respectivamente) e de troca iônica (reações 1 e 2), no qual as substâncias catiônicas e aniônicas presentes na solução do solo tendem a entrar em equilíbrio com as espécies iônicas presentes nas superfícies coloidais. Os mecanismos de intercâmbio entre um cátion em solução com a superfície de um colóide do solo são similares aos que ocorrem nas membranas de vidro sensíveis ao pH (Skoog *et al.*, 1996). A Figura 12 mostra uma representação do processo de troca catiônica em solos que ocorrem de maneira dinâmica e rápida (Raij, 1981; Raij, 1969).

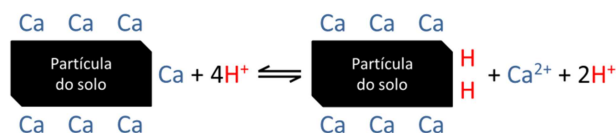


Figura 12. Dinâmica da troca de cátions no solo (Juma, 1999; Quaggio, 1986).

A capacidade de troca catiônica (CTC) está intimamente relacionada às concentrações de cátions trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios suscetíveis à troca nas interfaces coloidais do sistema. As cargas geradas em função do pH e das substituições isomórficas podem determinar a capacidade que um solo possui em reter espécies iônicas presentes na solução do solo. Para avaliar CTC de um solo, é necessário determinar a soma de cátions trocáveis presentes no solo a um pH específico. Através de soluções extratoras químicas, pode-se quantificar as bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e as espécies catiônicas responsáveis pela acidez trocável de um solo (H_3O^+ e Al^{3+}). Pela somatória da concentração destas espécies obtém-se um valor muito aproximado da CTC de um solo. Embora a CTC seja normalmente obtida de maneira holística, sabe-se que diferentes componentes dos solos apresentam diferentes CTC, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5. Valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de alguns colóides do solo.

Componentes do solo	CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)
Hematita	1 a 5
Magnetita	1 a 5
Caulinita	10 a 20
Vermiculita	150
Montmorilonita	100
Clorita	10 a 25
Húmus	280

Fonte: Juma 1999; Sparks, 1995.

A capacidade de troca de cátions é representada em centimols de cargas positivas por quilograma de solo ($\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) ou de qualquer outro material como minerais, substâncias húmicas, etc. A matéria orgânica, embora represente, em média, cerca de 5% dos componentes do solo, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC dos solos arenosos e orgânicos (Matos *et al.*, 1996).

Sob as condições de pH comuns na maioria dos solos, os colóides geralmente promovem uma rede de cargas negativas ao meio. Desta maneira, a concentração de cátions tende a ser mais elevada na região que fica mais próxima à superfície das partículas coloidais e tende a diminuir conforme ao aumento da distância em relação à superfície. Este fenômeno pode ser mais bem explicado através das teorias da camada difusa de Chapman-Guoy ou de Stern, como mostra a Figura 13.

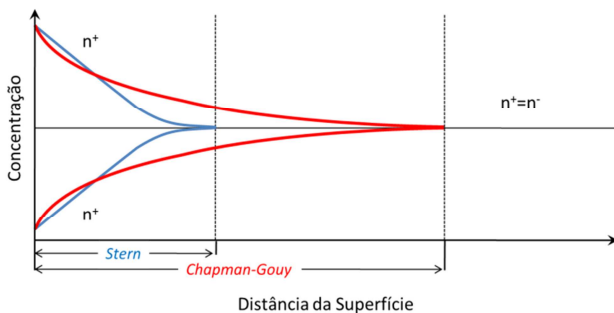


Figura 13. Distribuição das cargas elétricas da dupla camada difusa segundo os modelos de Stern e Chapman-Gouy. Fonte: Raij, 1986.

O modelo de Stern considera que nas regiões mais próximas à rede de cargas, ocorrerá uma diminuição linear no número de espécies catiônicas, e depois de um certo ponto, esta diminuição passa a ser exponencial. O modelo de Chapman-Gouy considera que a diminuição é apenas exponencial conforme o aumento da distância (Raij, 1981).

Área Superficial Específica

Uma das principais características dos colóides do solo é sua grande superfície por unidade de massa. É nesta superfície que se encontram as cargas e, conseqüentemente, é o local onde ocorrem as principais reações químicas e físicas nos solos. O conhecimento das propriedades destas superfícies, assim como a distribuição das cargas nas mesmas, é de grande importância em estudos da capacidade de adsorção de solos. A presença de diferentes tipos de superfície nos materiais sólidos dos solos determina uma variação muito grande nos valores possíveis de área superficial específica (ASE) para cada tipo de componente. A Tabela 6 mostra valores de ASE para alguns componentes coloidais presentes em solos.

Tabela 6. Valores de área superficial específica (ASE) de alguns colóides do solo.

Componentes do solo	ASE (m ² g ⁻¹)
Gibbsita	1 a 2,5
Goetita	30
Hematita	100 a 400
Magnetita	100 a 400
Caulinita	10 a 30
Vermiculita	300 a 500
Montmorilonita	700 a 800
Clorita	100 a 175
Húmus	700

Fonte: Juma 1999. Sparks, 1995.

Fenômenos de Adsorção

A adsorção caracteriza-se pelo acúmulo, em rede, de matéria na interface entre uma fase sólida e uma fase líquida. No solo, este fenômeno se dá, quase que exclusivamente, nos colóides do solo através de dois mecanismos principais descritos por Sposito (1989). São eles: os complexos de esfera interna, em que o material ligante é adsorvido fortemente nos grupos funcionais de superfície através de ligações covalentes ou iônicas ou uma combinação de ambas; e os complexos de esfera externa, onde moléculas de água se interpõem entre o ligante e o grupo funcional de superfície provocando forças de ligação eletrostática (Figura 14).

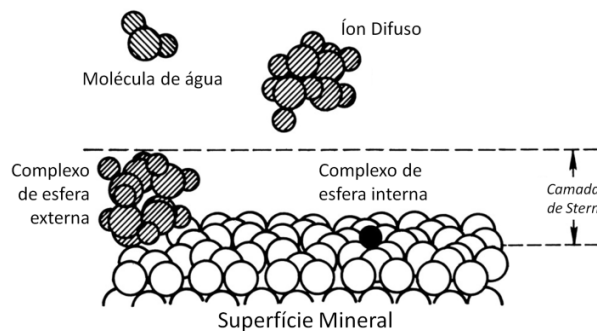


Figura 14. Representação dos complexos de esfera interna e externa nos minerais de argila dos solos. Fonte: Sposito, 1989.

A adsorção de espécies catiônicas na forma de complexos de esfera interna pode ocorrer nas superfícies internas dos minerais expansivos, onde a substituição isomórfica gera sítios negativos nos interstícios da estrutura cristalina, ou nas faces e arestas dos minerais de argila. Neste caso, acredita-se que o metal pode ser retido por meio de ligações de caráter covalente num fenômeno conhecido por adsorção específica. Este processo de quimissorção é controlado pela natureza e pela quantidade dos grupamentos hidroxila, através de reações de troca de ligantes, como o $\cdot\text{OH}$ e o $^+\text{OH}_2$, nas superfícies destes minerais (McBride, 1982).

Por exemplo, o processo de complexação e/ou adsorção de metais em solos pode ser representado da seguinte maneira, omitindo-se as cargas:



onde M , L e ML representam as espécies do metal livre, ligante livre e complexo, respectivamente. A constante de estabilidade do complexo formado é dada como:

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2)$$

onde os termos $[M]$, $[L]$ e $[ML]$ referem-se às concentrações do metal livre, ligante livre e complexo, respectivamente. A concentração total do metal em um sistema (c_M) pode ser dada como:

$$c_M = [M] + \sum [ML]_{inorg} + \sum [ML]_{org} + \sum [ML]_{min} \quad (3)$$

onde $[ML]_{inorg}$ refere-se à concentração de metalo-complexos inorgânicos fracos formados com ligantes do tipo OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- ; $[ML]_{org}$ à concentração de metalo-complexos orgânicos e $[ML]_{min}$ à fração do metal associada aos argilominerais do solo. Analogamente, a concentração total de ligantes (c_L) é representada por:

$$c_L = [L] + \sum [ML]_{inorg} + \sum [ML]_{org} + \sum [ML]_{min} \quad (4)$$

Observa-se com base nas equações 3 e 4 que, sob condições naturais, apenas uma fração do metal e dos ligantes do solo encontram-se na forma livre e, portanto, disponível. Metalo-complexos inorgânicos fracos também são considerados disponíveis enquanto que metais ligados a minerais e à matéria orgânica são considerados, em sua maioria, não-disponíveis à biota. Entretanto, poucos estudos enfocam de maneira holística os processos de adsorção/complexação de metais levando-se em consideração a existência de diferentes ligantes, bem como a presença de vários metais que podem competir entre si por estes sítios efetivos de interação.

O estudo integrado dos processos de retenção de metais em solos, seja por meio de processos de adsorção ou complexação, pode ser viabilizado por meio do estabelecimento de modelos matemáticos que fornecem parâmetros que determinam a extensão dos fenômenos de interação. A capacidade de retenção de metais, ou seja, a concentração de ligantes disponíveis ($[L]$), bem como e a constante de estabilidade condicional da interação (K_{ML}) podem ser calculadas a partir da interpretação de dados obtidos durante a adição de quantidades crescentes do metal em solos, sob condições laboratoriais otimizadas.

Estes parâmetros são calculados empregando-se diferentes modelos físico-químicos. Cada modelo foi concebido considerando-se algumas condições de contorno, sendo que o uso conjunto de todos pode fornecer dados essenciais para a compreensão efetiva do comportamento de metais em solos. Os modelos mais empregados são o de Langmuir, Freundlich, Scatchard e Temkin, mostrados à seguir em suas formas linearizadas.

$$\text{Langmuir} \quad \frac{[M]}{[ML]} = \frac{1}{K_{ML}[L]} + \frac{[M]}{[L]} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich} \quad \log[ML] = \log[L] + \frac{1}{K_{ML}} \log[M] \quad (6)$$

$$\text{Scatchard} \quad \frac{[ML]}{[M]} = K_{ML}[L] - K_{ML}[ML] \quad (7)$$

$$\text{Temkin} \quad [ML] = K_{ML} \ln[M] + [L] \quad (8)$$

A teoria de Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido. Em soluções iônicas sua validade de uso prende-se mais ao fato de constituir uma boa equação empírica, do que atender as condições físicas pré-determinadas. O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo. A teoria de Temkin considera que há diferenciação na estabilidade dos sítios de adsorção e que os mais energéticos são primeiramente ocupados pelos íons em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção (Sodré *et al.*, 2001).

Apesar de existirem diferentes tipos de interação em solos, cada uma com parâmetros únicos que definem seus graus de extensão, todos os modelos mostrados nas equações 5 a 8 consideram a formação de uma série de interações equimolares entre metal e sítios de retenção. Mesmo assim, é possível hierarquizar a importância de cada sítio por meio de uma abordagem que envolve um estudo multivariado considerando-se um universo grande de solos, cada um apresentando características físicas, químicas e mineralógicas distintas e conhecidas. Além disso, em alguns casos, os modelos de Langmuir e Scatchard podem ser ajustados de tal maneira que tornam evidente a existência de mais de um sítio de retenção equimolar, o que contribui para o fornecimento de dados adicionais.

REFERÊNCIAS

- Atkins PW (1994) *Physical chemistry*. Oxford University Press, New York.
- Bigarella JJ, Becker RD, Passos E (1996) *Estrutura e origens das paisagens tropicais e subtropicais*. v2. Editora UFSC, Florianópolis.

- Cresser MS, Edwards AC, Killham K (1993) *Soil chemistry and its applications*. Cambridge University Press, London.
- Embrapa (1981) *Mapa de Solos do Brasil*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Brasília.
- Hunt CB (1972) *Geology of soils: their evolution, classification, and uses*. W.H. Freeman and Company, San Francisco.
- Jenny H (1994) *Factors of soil formation – a system of quantitative pedology*. Dover, New York.
- Juma NG (1999) *The pedosphere and its dynamics - A systems approach to soil science*. Salman Productions Inc, Alberta, Canada.
- Kabata-Pendias A, Pendias H (1992) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Lindsay WL (1978) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Manahan SE (1999) *Environmental chemistry*. 7ed. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Mason, B.H. Princípios de geoquímica. Polígono Editora e Edusp, São Paulo, 1971. 403p.
- Matos AT, Fontes MPF, Jordão CP, Costa LM (1996) Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Rev. Bras. Ci. Solo*; **20**; 379-386.
- McBride MB (1994) *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- McBride MB (1982) Cu²⁺ Adsorption characteristics of aluminum hydroxides and oxyhydroxides, *Clays Clay Min.*; **30**; 21-28.
- Quaggio JA (1986) *Reação do solo e seu controle*. In: Simpósio Avançado de Química e Fertilidade do Solo. Fundação Cargill, Campinas.
- Raij BV (1969) A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. *Bragantia*; **28**; 85-112.
- Raij BV (1981) *Avaliação da fertilidade do solo*. Instituto da Potassa & Fosfato, Piracicaba.
- Raij BV (1994) *Fertilidade do solo e adubação*. Ceres/Potafos, Piracicaba.
- Raij BV (1986) *Propriedades eletroquímicas de solos*. In: Simpósio Avançado de Química e Fertilidade do Solo. Fundação Cargill, Campinas.
- Rowell DL (1994) *Soil science: methods and applications*. Addison Wesley Longman, Essex, England.
- Shriver DF, Atkins PW (1994) *Inorganic chemistry*. 2ed. W.H. Freeman and Company.
- Skoog DA, West DM, Holler FJ (1996) *Fundamentals of analytical chemistry*. 7ed. Saunders College Publishing, Orlando.
- Sodré FF, Costa ACS, Lenzi E (2001) Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos; *Quim. Nova*; **24**; 324-330.
- Sparks DL (1995) *Environmental soil chemistry*. Academic Press, New York.
- Sposito G (1989) *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.