

RONALDO BATISTA PINHEIRO

MOBILIDADE DO NITRATO EM RESPOSTA A PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DE SOLOS COM CARGA VARIÁVEL

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2002

RONALDO BATISTA PINHEIRO

MOBILIDADE DO NITRATO EM RESPOSTA A PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DE SOLOS COM CARGA VARIÁVEL

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

APROVADA: 30 de abril de 2002

---

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello  
(Conselheiro)

---

Prof. Hugo Alberto Ruiz  
(Conselheiro)

---

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes

---

Prof. Mauro Aparecido Martinez

---

Prof. Reinaldo Bertola Cantarutti  
(Orientador)

Aos meus pais, José Marra e Minervina,

Aos meus irmãos, Nelma, Mauro, Ana Maria, Marcos, Márcia e Alberto.

## **AGRADECIMENTO**

A Deus, sempre.

A toda minha família.

À Universidade Federal de Viçosa, pelo Curso de Graduação em Agronomia e pela oportunidade de realização do Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas.

Ao Fundo de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo financiamento de meus estudos.

Ao professor Reinaldo Bertola Cantarutti, pela orientação, pela amizade, pelos ensinamentos, pelo exemplo de pessoa a ser seguido, por acreditar no meu potencial, por tudo.

Aos professores Jaime Wilson Vargas de Mello e Hugo Alberto Ruiz, pelo incentivo e conselhos dados neste trabalho.

Ao professor Victor Hugo Alvarez V., pela amizade, ensinamento e cordialidade.

À companheira de todos os momentos, Thaís, que sempre se esforçou para fazer nossos dias melhores, com paciência, sorrisos, carinhos, palavras amigas e sensatas.

Aos grandes amigos: Flávia Cristina, Ricardinho, Rogério, Solenir, Michelle de Fátima e Antônio Jr., que sempre estiveram e estarão comigo, seja onde for.

Aos amigos que fizeram meus dias em Viçosa mais agradáveis: Adriana, "Baiano", "Buiú", Cláudio Pagoto, Donizetti, Hélder, Manoel, Marco Fábio, Nathalie, Paulinho "Goiano", "Russo", Serginho, Virgínia e "Zé Côco".

Aos inesquecíveis amigos de república, Éverson, Marcelo Rolim, Márcio "Capixaba", Nevison, Pedro, Recieri, Tamires Neto e à Elena.

Aos estagiários Aline e Bruno, pelo belo trabalho realizado.

Aos funcionários do Departamento de Solos: "Bené", Carlos Fonseca, Carlos Henrique, Claudinho, Cláudio, Júnia, Luciana e Sônia, que sempre se mostraram cordiais e ajudaram no que foi possível.

## **BIOGRAFIA**

RONALDO BATISTA PINHEIRO, filho de José Batista Marra Júnior e Minervina Pinheiro Marra, nasceu em Patos de Minas, Minas Gerais, em 27 de agosto de 1976.

Em março de 1995, iniciou na Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais, o curso de graduação em Agronomia. No período de 1997 a 1999, foi integrante do programa de Iniciação Científica do CNPq pelo Departamento de Solos. Diplomou-se em janeiro de 2000.

Em março de 2000, ingressou no curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, pela UFV, submetendo-se à defesa de tese em abril de 2002.

## CONTEÚDO

<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	X
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	2
<b>CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TRÊS LATOSSOLOS POR MEIO DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E DA ADSORÇÃO IÔNICA</b>	
<b>1. RESUMO</b> .....	2
<b>ABSTRACT</b> .....	4
<b>2. INTRODUÇÃO</b> .....	6
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	9
<b>3.1. Localização e caracterização dos solos</b> .....	9
<b>3.2. Caracterização da carga elétrica dos solos por meio da titulação potenciométrica</b> .....	9
<b>3.3. Caracterização da carga elétrica dos solos por meio da adsorção iônica</b> .....	11
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	13
<b>4.1. Determinação de cargas pelo método de titulação potenciométrica</b> ...	13
<b>4.2. Determinação de cargas pelo método de adsorção iônica</b> .....	19

4.3. Comparação entre os métodos de titulação potenciométrica e de adsorção iônica.....	21
5. CONCLUSÕES.....	24
CAPÍTULO 2.....	25
<b>MOBILIDADE DO NITRATO EM COLUNAS DE SOLOS COM CARGA VARIÁVEL</b>	
1. RESUMO.....	25
ABSTRACT.....	27
2. INTRODUÇÃO.....	29
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.1. Caracterização eletroquímica dos solos.....	32
3.2. Preparo dos solos.....	33
3.3. Ensaio de lixiviação.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Distribuição dos teores de $\text{N-NO}_3^-$ nas colunas de solo.....	35
4.2. Quantidade de nitrato retida nas colunas de solo de acordo com a carga elétrica líquida.....	40
5. CONCLUSÕES.....	46
CAPÍTULO 3.....	47
<b>DIFUSÃO DO NITRATO EM SOLOS COM CARGA VARIÁVEL</b>	
1. RESUMO.....	47
ABSTRACT.....	49
2. INTRODUÇÃO.....	51
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5. CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
APÊNDICE.....	68

## RESUMO

PINHEIRO, Ronaldo Batista, M.S., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2002. **Mobilidade do nitrato em resposta a propriedades eletroquímicas de solos com carga variável.** Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Conselheiros: Jaime Wilson Vargas de Mello e Hugo Alberto Ruiz.

Foram realizados ensaios para avaliar a retenção do nitrato, em colunas de solo, e determinar o coeficiente de difusão desse ânion ( $\text{DNO}_3^-$ ), em câmaras de difusão, de acordo com a variação da carga elétrica líquida em amostras esterilizadas dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAg) e caulínico textura média (LVAc). Para isto, em um ensaio preliminar determinou-se o ponto de carga zero (PCZ) e caracterizou-se a variação da carga elétrica líquida de acordo com o pH nas amostras, por meio dos métodos de titulação potenciométrica e de adsorção iônica ( $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ). As diferentes quantidades de carga elétrica líquida nas amostras de solo foram obtidas adicionando-se quantidades crescentes de HCl ou NaOH. No ensaio com colunas de solo, os tratamentos corresponderam ao arranjo fatorial 6 x 5 x 3, e no ensaio com câmaras de difusão ao arranjo 6 x 5. Esses arranjos consistiram, respectivamente, de seis solos (horizontes A e B do LVAc, LVAg e LVAc), cinco cargas elétricas líquidas e três fluidos deslocadores: água e soluções de  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ . Em ambos ensaios os tratamentos foram distribuídos em blocos ao acaso, com três repetições. Os valores de pH correspondentes ao PCZ variaram de 3,71 a 5,33, sendo os menores valores observados no horizonte A, com maior teor de matéria orgânica, e os maiores no solo gibbsítico. Estabeleceram-se regressões para

estimar as cargas elétricas líquidas de acordo com o pH do solo. Verificou-se que o aumento da carga líquida positiva implicou em maiores retenções do nitrato e menores coeficientes de difusão. Observaram-se menores quantidades de nitrato retidas no horizonte A, evidenciando, ainda, maiores coeficientes de difusão. Estes resultados foram atribuídos à repulsão aniônica proporcionada pela matéria orgânica. Maiores quantidades de nitrato retidas foram observadas nas colunas preenchidas com o horizonte B do LVAgr, principalmente nas porções superiores, apresentando 85% de retenção para uma carga líquida positiva de  $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Considerando-se os solos cauliniticos, verificou-se menor retenção no LVAcm, que além de ser mais arenoso, apresentou menor carga líquida positiva. A aplicação da solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , como fluido deslocador, proporcionou maior retenção do nitrato que a aplicação da solução de  $\text{KNO}_3$ . Tal efeito pode ser atribuído ao efeito de pontes iônicas proporcionadas pelo  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo que este foi mais evidente com as maiores cargas líquidas negativas. Os menores valores de  $\text{DNO}_3^-$  foram observados para o LVAcm, atribuído à maior tortuosidade do meio poroso, uma vez que este solo apresentou o menor grau de saturação de umidade. Considerando-se o horizonte A dos dois solos argilosos, verificaram-se maiores  $\text{DNO}_3^-$  no LVAcr, provavelmente devido à menor tortuosidade e à menor interação do nitrato com as superfícies dos colóides. Nos horizontes B do LVAcr e do LVAgr, não se observaram diferenças expressivas no  $\text{DNO}_3^-$ . Ficou evidente que além da carga elétrica líquida do solo, a saturação dos poros com água, como determinante do fator de impedância, contribui para definição do  $\text{DNO}_3^-$ .

## ABSTRACT

PINHEIRO, Ronaldo Batista, M.S., Universidade Federal de Viçosa, April 2002.  
**Nitrate Mobility as an Answer to Electrochemical Properties of Soils with Variable Charge.** Advisor: Reinaldo Bertola Cantarutti. Committee Members: Jaime Wilson Vargas de Mello and Hugo Alberto Ruiz.

Were carried out essays to evaluate the nitrate retention in columns of soil and to determine the diffusion coefficient of that anion ( $\text{DNO}_3^-$ ), in diffusion cells, according to the variation of the liquid electrical charge in sterilized samples of the horizons A and B of the very loamy kaolinitic (LVAc), very loamy gibbsitic (LVAgr) and medium texture kaolinitic (LVA cm) Red-Yellow Latosols. In order to achieve it, a preliminary essay was carried out to determine the point of zero charge (PZC) and to characterize the liquid electrical charge according to the pH of the samples through the potentiometric titration and ionic adsorption methods ( $\text{Na}^+$  and  $\text{NO}_3^-$ ). The different amounts of liquid electrical charge in the soil samples were obtained by the addition of increasing quantities of HCl or NaOH. In the same essay with columns of soil, the treatments corresponded to the factorial arrangement  $6 \times 5 \times 3$ , and, in the essay with diffusion cells, to the arrangement  $6 \times 5$ . Such arrangements consisted, mainly, of six soils (horizons A and B of LVAgr and LVAcm), five liquid electrical charges and three dislocating fluids: water and solutions of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , carrying  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  of  $\text{N-NO}_3^-$ . In both essays, the treatments were randomly distributed in blocks, with three repetitions. The pH values corresponding to the PZC varied from 3,71 to 5,33, and the lowest values were observed in the horizon A, with a higher amount of organic matter, while the highest values were in the gibbsitic soil. Regressions were established to estimate the liquid electrical charges, according to the soil

pH. It was observed that the increase of the positive liquid charge provoked a higher retention of nitrate and lower diffusion coefficients. Smaller quantities of nitrate were observed in the Horizon A, as well as higher diffusion coefficients. Those results were attributed to the anionic repulsion caused by the organic matter. It was observed that there were higher amounts of nitrate retained in the superior section of the columns filled with the Horizon B of LVAgr, presenting 85 % of retention for a positive liquid charge of  $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . As to the kaolinitics soils, it was observed a lower retention of LVAcm, which is more sandy and presents a lower positive liquid charge, as well. The application of the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution as a dislocating fluid provided a retention of nitrate higher than that obtained by the application of the  $\text{KNO}_3$  solution. Such effect may be attributed to the effect of the ionic bridges provided by the  $\text{Ca}^{2+}$ , and it was more evident with the higher negative liquid charges. The  $\text{DNO}_3^-$  lowest values were observed for the LVAcm, due to a greater tortuosity of the porous medium, since this soil presented the lowest humidity saturation degree. As o the Horizon A of the two loamy soils, higher  $\text{DNO}_3^-$  were found in the LVAcr, probably due to the smaller tortuosity and the smaller interaction between the nitrate and the colloid surfaces. In the Horizons B of the LVAcr and LVAgr, no significant differences were observed in the  $\text{DNO}_3^-$ . It was evident that, besides the liquid electrical charge of the soil, the porous saturation with water, which determines the impedance factor, contributes to the definition of the  $\text{DNO}_3^-$ .

## INTRODUÇÃO GERAL

A agricultura intensiva focaliza a obtenção de altas produtividades, de modo geral, com a utilização cada vez maior de insumos, especialmente adubos químicos. Pouca atenção tem sido dispensada aos impactos ao ambiente acarretados por tais práticas. Com isso, crescem os problemas de contaminação de águas superficiais e subsuperficiais, devido à lixiviação de nutrientes como, por exemplo, fósforo na forma orgânica e nitrogênio na forma nítrica. Assim, pesquisas visando elucidar os fatores que influenciam na movimentação desses nutrientes no perfil do solo contribuem para definir condições de manejo que mitiguem as agressões ambientais. Para isto, o conhecimento sobre o comportamento eletroquímico dos solos é fundamental. Além das cargas elétricas das partículas coloidais, o ponto de carga zero é uma ferramenta importante para caracterizar as condições eletroquímicas dos solos.

Os solos predominantes no Brasil, Latossolos e Argissolos, caracterizam-se pelo avançado estágio de intemperismo. Na fração argila desses solos predominam minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio que, em alguns casos, conferem caráter eletropositivo no horizonte B, sobretudo nos Latossolos mais oxídicos. A ocorrência de carga líquida positiva condiciona maior interação entre a superfície da partícula coloidal e os ânions na solução do solo, afetando a mobilidade de espécies como o nitrato, o que contribui para reduzir a contaminação do lençol freático.

Com o presente trabalho, objetivou-se caracterizar a mobilidade do nitrato em solos com cargas variáveis, trabalhando-se com amostras dos horizontes A e B de três Latossolos Vermelho-Amarelos, com diferentes composições mineralógicas e texturais.

## **CAPÍTULO 1**

### **CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TRÊS LATOSSOLOS POR MEIO DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E DA ADSORÇÃO IÔNICA**

#### **1. RESUMO**

Determinou-se o ponto de carga zero (PCZ) e o comportamento eletroquímico de amostras dos horizontes A e B de três Latossolos Vermelho-Amarelos, sendo um caulínítico muito argiloso (LVAc), um gibbsítico muito argiloso (LVAg) e um caulínítico textura média (LVAm), por meio da titulação potenciométrica e da adsorção iônica. Empregaram-se amostras de solo com granulometria menor que 0,7 mm, com dessaturação de  $Al^{3+}$ . O método de titulação potenciométrica foi, também, conduzido com amostras de granulometria menor que 2 mm, sem dessaturação. Em todos os métodos utilizaram-se soluções contendo  $Na^+$  e  $NO_3^-$  como eletrólitos indiferentes. Os valores de pH correspondentes ao PCZ, pelos métodos de titulação potenciométrica e de adsorção iônica, refletiram a mineralogia e os teores de matéria orgânica dos solos. O solo gibbsítico (LVAg), mesmo com maiores teores de matéria orgânica, apresentou maior PCZ, indicando a importância da composição mineralógica para esta característica. Entre os dois solos caulíníticos, verificou-se maior PCZ no LVAm, com menor teor de matéria orgânica. Observou-se maior PCZ no horizonte B em relação ao A, ressaltando a importância da matéria orgânica. A estimativa da carga elétrica líquida pelo método

de titulação potenciométrica foi equivalente a carga líquida estimada pelo método de adsorção iônica para o horizonte B do LVAgr e os horizontes A e B do LVAcm. No entanto, foi constatada menor carga negativa líquida pelo método de titulação potenciométrica para os horizontes A e B do LVAcr e o horizonte A do LVAgr, o que pode ser atribuído à presença de cargas negativas permanentes.

## **ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THREE LATOSOLS BY MEANS OF THE POTENCIOMETRIC TITRATION AND THE IONIC ADSORPTION**

### **ABSTRACT**

It was determined the point of zero charge (PZC) and the electrochemical behavior of samples of horizons A and B of three Red-Yellow Latosols: a very loamy kaolinitic (LVAc<sub>r</sub>), a very loamy gibbsitic (LVAg<sub>r</sub>) and a medium texture kaolinitic (LVAc<sub>m</sub>), by means of potentiometric titration and ionic adsorption. Samples of the soil, with granulometry smaller than 0,7 mm, with Al<sup>3+</sup> desaturation were employed. The potentiometric titration method was also conducted with samples of granulometry smaller than 2mm, without desaturation. In all methods, solutions containing Na<sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were used as indifferent ions. The pH values corresponding to the PZC, through the potentiometric titration and ionic adsorption methods showed the mineralogy and the amount of organic matter of the soils. The gibbsitic soil (LVAg<sub>r</sub>), even presenting higher amounts of organic matter, provided a higher PZC, which indicates the importance of the mineralogical composition for this characteristic. As to the two kaolinitic soils, a higher PZC was found in the LVAc<sub>m</sub>, with a smaller amount of organic matter. It was verified that the Horizon B presented a higher PZC than the one presented by the Horizon A, which points out the importance of the organic matter. The estimate of the liquid electrical charge through the potentiometric titration method was equivalent to the liquid charge estimated by the ionic adsorption method for the horizon B of the LVAg<sub>r</sub> and the horizons A and B of the LVAc<sub>m</sub>. However, it was observed a lower liquid negative

charge with the use of the potentiometric titration method for the Horizons A and B of the LVAcr and the Horizon A of the LVAgr, which may be due to the presence of permanent negative charges.

## 2. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento eletroquímico das partículas coloidais é de fundamental importância para o entendimento de diversos fenômenos físico-químicos e das reações que ocorrem nos solos, que influenciam a fertilidade e podem interferir no seu manejo e conservação (Fontes et al., 2001). Após a publicação do artigo de Rajj & Peech (1972) intensificaram-se os trabalhos a respeito das cargas elétricas em solos altamente intemperizados (Morais et al., 1976; Marcano-Martinez & McBride, 1989; Camargo & Alleoni, 1996). Estes solos caracterizam-se pela presença de colóides com cargas variáveis devido ao predomínio de minerais silicatados do tipo 1:1 (caulinita), óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de ferro (hematita e goethita) e alumínio (gibbsita) na fração argila.

Em geral, os solos sob clima tropical se distinguem dos solos sob clima temperado pelas propriedades eletroquímicas de suas partículas coloidais, que são, nestes últimos, determinadas por minerais com predomínio de carga negativa permanente, oriundas de minerais de argila silicatados do tipo 2:1. As cargas permanentes ou estruturais são derivadas de substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas camadas tetraédricas de sílica, ou da substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  nas camadas octaédricas de alumina (Camargo & Alleoni, 1996). Por outro lado, solos com predomínio de caulinita e óxidos de ferro e alumínio podem apresentar cargas positivas permanentes devido à substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$  (Tessens & Zauyah, 1982).

Segundo Rajj & Peech (1972) e Espinoza et al. (1975), os solos podem ser divididos em dois grupos quanto às características eletroquímicas da fração coloidal: aqueles com carga constante e potencial elétrico variável, que são solos

que sofreram intemperização mais branda, e aqueles com carga variável e potencial constante, que são solos que sofreram intemperização mais intensa.

Nesse contexto, o ponto de carga zero (PCZ) representa uma propriedade fundamental nos estudos de fenômenos eletroquímicos em solos. O PCZ pode ser definido como o valor de pH para o qual a carga superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero, sendo determinado por um valor particular de atividade de íons determinantes de potencial na fase sólida. No PCZ o potencial elétrico superficial e a carga líquida total são nulos (Fontes et al., 2001). Não obstante, a determinação do seu valor merece atenção por parte dos pesquisadores em ciência do solo, pois os resultados obtidos podem variar de acordo com a metodologia adotada e com a natureza do sistema. De acordo com o método de determinação, o PCZ pode ser simbolizado como: ponto de carga zero líquida (PCZL), ponto de carga zero protônica líquida (PCZPL), ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) (Fontes et al., 2001). Alleoni & Camargo (1993) denominam o PCZES como ponto de efeito salino nulo (PESN), caracterizando uma diferenciação de terminologia.

Os métodos mais utilizados para determinação das cargas elétricas e do PCZ do solo são aqueles baseados na capacidade de adsorção de cátions e ânions, quando em contato com uma solução de eletrólitos indiferentes, e na capacidade de consumir ácido ou base, avaliada por meio da titulação potenciométrica (Marcano-Martinez & McBride, 1989).

O método de adsorção iônica, além de permitir a determinação da carga líquida, permite determinar o PCZL, que é definido como o valor de pH do solo onde a carga total líquida, incluindo variáveis e permanentes, é zero, ou seja, pH onde a adsorção de cátions e a adsorção de ânions provenientes de uma solução com eletrólitos indiferentes, são de igual magnitude (Gillman & Uehara, 1980; Uehara & Gillman, 1980). O método de titulação potenciométrica se caracteriza por computar somente as cargas variáveis dos solos, permitindo determinar o valor de PCZES e de PCZPL. O PCZES, obtido pelo ponto de interseção de curvas de titulação potenciométrica sob diferentes concentrações eletrolíticas, representa um valor de pH no qual a carga líquida não varia com alterações na concentração salina (Sposito, 1989), enquanto o PCZPL representa o valor de pH onde a carga líquida de superfície resultante da adsorção de  $H^+$  e  $OH^-$ , íons determinantes de potencial, é zero.

A adição de ácido ou base, no método potenciométrico, pode implicar em dissolução de minerais com a liberação de  $Al^{3+}$  para a solução do solo. O  $Al^{3+}$  pode sofrer hidrólise levando a uma estimativa errônea das cargas elétricas, sendo este fenômeno acentuado em solos com elevado teor de  $Al^{3+}$ . Desta forma  $H^+$  ou  $OH^-$  estariam sendo consumidos por processos que não correspondem àqueles de geração de cargas (Parker et al., 1979; Siqueira et al., 1990b). Este problema pode ser superado por meio da prévia remoção do  $Al^{3+}$  do solo (dessaturação), o que é feito com adição de HCl diluído às amostras com posterior lavagem de seu excesso com água destilada. No entanto, Raji (1973) e Costa et al. (1984) alegam que os resultados assim obtidos não refletiriam a estimativa das cargas de superfície do solo.

Por meio deste trabalho objetivou-se determinar o ponto de carga zero (PCZ) e o comportamento eletroquímico de amostras de superfície e de subsuperfície de três Latossolos Vermelho-Amarelos, com diferentes composições mineralógicas e texturais, por meio da titulação potenciométrica e da adsorção iônica.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Localização e caracterização dos solos**

Foram selecionadas amostras dos horizontes A (0-15 cm) e B (60-80 cm) de um Latossolo Vermelho-Amarelo caulínítico textura muito argilosa procedente do município de Viçosa, MG (LVAc<sub>r</sub>), um Latossolo Vermelho-Amarelo gibbsítico textura muito argilosa procedente do município de São Gotardo, MG (LVA<sub>g</sub>) e um Latossolo Vermelho-Amarelo caulínítico de textura média procedente do município de João Pinheiro, MG (LVA<sub>cm</sub>).

As amostras foram secadas ao ar, destorroadas, passadas por peneira com malha de 2 mm e homogeneizadas. Foram retiradas subamostras para caracterização química e física (Quadro 1).

#### **3.2. Caracterização da carga elétrica do solo por meio da titulação potenciométrica**

O ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) foi determinado baseando-se na metodologia proposta Raij & Peech (1972), utilizando-se soluções de NaNO<sub>3</sub> como eletrólito indiferente. As amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) foram previamente lavadas com solução de HCl, numa relação solo:solução de 1:2,5, com o objetivo de remoção do excesso Al<sup>3+</sup> (dessaturação), sendo a concentração de HCl na solução equivalente à três vezes a quantidade de bases trocáveis de cada solo. Em seguida o excesso de íons cloreto foi removido por meio de lavagens com água deionizada, até que ocorresse a ausência de precipitado de AgCl, no teste com AgNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

Quadro 1: Características químicas e físicas dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAcr), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico de textura média (LVAcm).

Característica	LVAcr		LVAgr		LVAcm	
	A	B	A	B	A	B
pH em H <sub>2</sub> O (1:2,5)	4,20	4,20	4,30	4,40	4,00	4,10
pH em KCl 1 mol.L <sup>-1</sup> (1:2,5)	3,70	4,00	4,20	4,80	4,00	4,30
ΔpH	- 0,50	-0,20	-0,10	+ 0,40	0,00	+ 0,20
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>1/</sup>	1,30	0,50	0,20	0,00	0,60	0,10
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>1/</sup>	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>1/</sup>	0,00	0,02	0,04	0,00	0,03	0,01
H + Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>2/</sup>	9,24	4,62	7,59	4,62	3,96	2,31
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>3/</sup>	13,00	7,00	15,00	5,00	10,00	5,00
Matéria orgânica (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>4/</sup>	4,54	1,66	4,73	2,24	1,79	0,64
CTC efetiva (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,33	0,54	0,33	0,01	0,66	0,12
CTC a pH 7,0 (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	9,27	4,66	7,72	4,63	4,02	2,33
Saturação por bases (%)	0,3	0,9	1,7	0,2	1,5	0,9
Saturação por alumínio (%)	97,7	92,6	60,6	0,0	90,9	83,3
Argila (%) <sup>5/</sup>	65	66	64	73	15	20
Silte (%) <sup>5/</sup>	8	11	24	15	4	3
Areia Fina (%)	9	8	4	4	52	50
Areia Grossa (%)	18	15	8	8	29	27
Densidade do solo (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>6/</sup>	1,02	0,90	0,90	0,94	1,25	1,19
Densidade das partículas (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>7/</sup>	2,52	2,48	2,47	2,45	2,72	2,67
Retenção de água a -10 kPa (kg kg <sup>-1</sup> )	0,286	0,313	0,299	0,311	0,077	0,079

<sup>1/</sup> Extrator: KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (Defelipo & Ribeiro, 1997).

<sup>2/</sup> Extrator: Acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 (Defelipo & Ribeiro, 1997).

<sup>3/</sup> Extrator: Mehlich-1 (Defelipo & Ribeiro, 1997).

<sup>4/</sup> Matéria orgânica = C. Org. x 1,724 (Método Walkley-Black) (Defelipo & Ribeiro, 1997).

<sup>5/</sup> Método da pipeta (EMBRAPA, 1997).

<sup>6/</sup> Método da proveta (EMBRAPA, 1997).

<sup>7/</sup> Método do balão volumétrico (EMBRAPA, 1997).

Após serem secas ao ar, as amostras dessaturadas foram passadas por peneira com malha de 0,7 mm. Quatro gramas das amostras foram acondicionadas em frascos, aos quais adicionaram-se água deionizada, solução de  $\text{NaNO}_3$  e volumes crescentes de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , de forma a obter o volume final de 20 mL com concentrações de 0,001, 0,01 e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$  e diferentes concentrações de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Após 72 horas de contato, período no qual os frascos permaneceram hermeticamente fechados e agitados a cada 12 horas por 10 minutos, foram tomadas medidas de pH na suspensão.

De posse dos dados estabeleceram-se as curvas de titulação potenciométrica relacionando pH com as quantidades de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  adicionados para as diferentes concentrações eletrolíticas. O pH em que ocorre a interseção das curvas de titulação foi tomado como ponto de carga zero por efeito salino (PCZES). Para solos em que as curvas de titulação interceptaram em mais de um ponto foi utilizado o software Carga Zero 1.0 (Fernandes Filho et al., 1995) para estimar o PCZES.

A carga elétrica líquida foi obtida pelas quantidades de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  adsorvidas pelos solos, para cada valor de pH. Estas foram estimadas pela diferença entre as quantidades de  $\text{HCl}$  ou  $\text{NaOH}$  adicionadas à suspensão de solo com solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e as quantidades de ácido ou base necessárias para ajustar ao mesmo valor de pH igual volume da solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , sem o solo. O pH em que as quantidades de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  adsorvidas foram iguais caracterizou o PCZPL.

O mesmo método foi empregado para determinar o PCZ e a carga elétrica líquida em TFSA sem dessaturação de  $\text{Al}^{3+}$ .

### **3.3. Caracterização da carga elétrica do solo por meio da adsorção iônica**

Para determinação de cargas elétricas por meio da adsorção de cátions e ânions indiferentes, foi adaptado o método proposto por Magalhães & Page (1984a). Utilizou-se solução de  $\text{NaNO}_3$  como solução eletrolítica para saturação do solo e  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  como solução extratora de sódio e nitrato. Quatro gramas de terra fina seca em estufa passada por peneira com malha de 0,7 mm foram acondicionados em tubos de centrífuga pré-pesados, adicionando 20 mL de  $\text{NaNO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Após homogeneização, adicionaram-se soluções de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até ajustar-se o pH das suspensões a cinco valores entre 3,5 e

6,0. Após 14 horas, as suspensões foram agitadas e realizaram-se reajustes dos valores originais de pH quando necessário. As suspensões foram centrifugadas, o sobrenadante descartado. Adicionou-se ao solo, por três vezes, 40 mL de  $\text{NaNO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , repetindo-se o processo de centrifugação e descarte do sobrenadante. Em seguida, as amostras foram lavadas cinco vezes com 40 mL de  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , repetindo-se o processo de centrifugação e descarte do sobrenadante. Esta concentração de  $\text{NaNO}_3$  foi utilizada por não provocar dispersão das amostras durante as lavagens. Reajustes do pH foram feitos antes das três últimas lavagens, sendo o pH determinado na suspensão do último extrato considerado como o pH de equilíbrio. Os tubos foram posteriormente drenados e imediatamente pesados. O sódio e o nitrato contidos nas amostras sedimentadas foram extraídos, por três vezes, com 25 mL de solução de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com agitações e centrifugações sucessivas. Nos 75 mL de extrato determinou-se sódio por meio de espectrofotometria de emissão de chama e o nitrato pelo método colorimétrico descrito por Yang et al. (1998). Os resultados foram corrigidos para a solução ocluída no solo. As cargas negativas e positivas foram expressas como as quantidades de  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  adsorvidas, respectivamente. O valor de pH correspondente a quantidades equivalentes de  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  adsorvidos foi considerado o ponto de carga zero líquida (PCZL).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Determinação de cargas pelo método de titulação potenciométrica

A interseção das curvas de titulação potenciométrica, para as concentrações 0,001, 0,01 e 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>, com e sem dessaturação (Figuras 1 e 2), determinam o valor do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES), ou seja, um valor de pH constante, independente da concentração salina da solução. A valores de pH abaixo do PCZES o aumento na concentração salina implicou em elevação do pH do solo, devido a maior adsorção do ânion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, com conseqüente aumento da atividade de OH<sup>-</sup> na solução. Acima do PCZES o aumento na concentração salina resultou em diminuição do pH em decorrência da maior adsorção do cátion Na<sup>+</sup>, promovendo aumento na atividade de H<sup>+</sup> na solução.

A determinação do PCZES, pela interseção das curvas de titulação com amostras dessaturadas, foi possível para os horizontes A do LVAc<sub>r</sub> e do LVAc<sub>m</sub> e o horizonte B do LVA<sub>g</sub>r (Figura 1), enquanto para as amostras não dessaturadas a determinação foi possível para o horizonte B do LVA<sub>g</sub>r e os horizontes A e B do LVAc<sub>m</sub> (Figura 2). Para as demais amostras a interseção das curvas não foi pontual, ocorrendo em uma faixa de valores de pH. Nestes casos, com auxílio do software Carga Zero (Fernandes Filho et al., 1995) foi possível calcular o pH médio para caracterizar o PCZES.

Observou-se a tendência de menores PCZES para as amostras não dessaturadas (Quadro 2). Entretanto, as diferenças de PCZES entre as técnicas podem ser consideradas negligíveis para esses solos. Isto permite inferir que a

dessaturação e a trituração das amostras de solo podem ser desnecessárias na obtenção dos valores de PCZES.

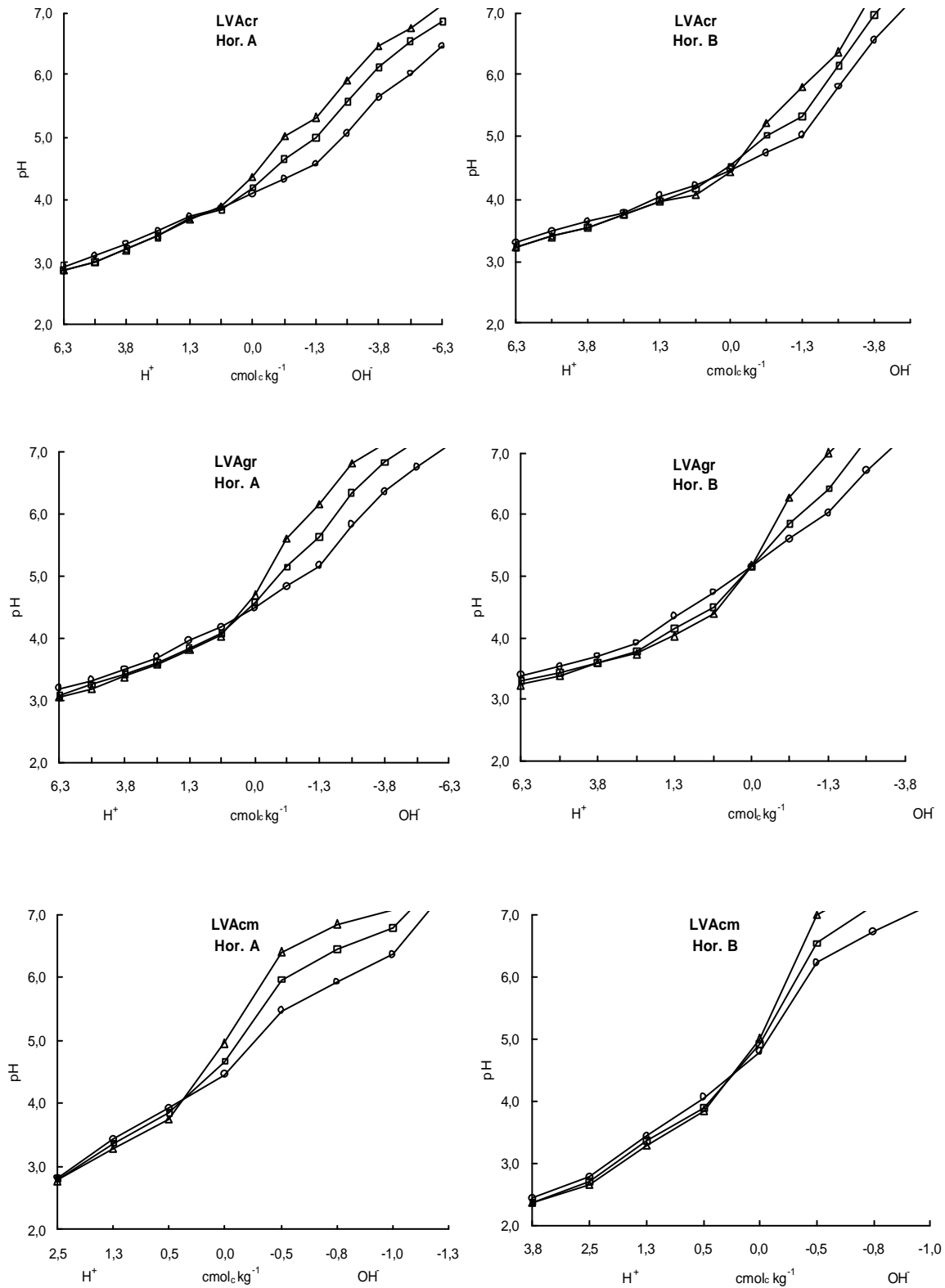


Figura 1: Curvas de titulação potenciométrica para as concentrações de NaNO<sub>3</sub> de 0,05 mol L<sup>-1</sup> (o), de 0,01 mol L<sup>-1</sup> (□) e de 0,001 mol L<sup>-1</sup> (Δ).em amostras dessaturadas dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulinitico muito argiloso (LVAc), gibbsitico muito argiloso (LVAgr) e caulinitico textura média (LVAc).

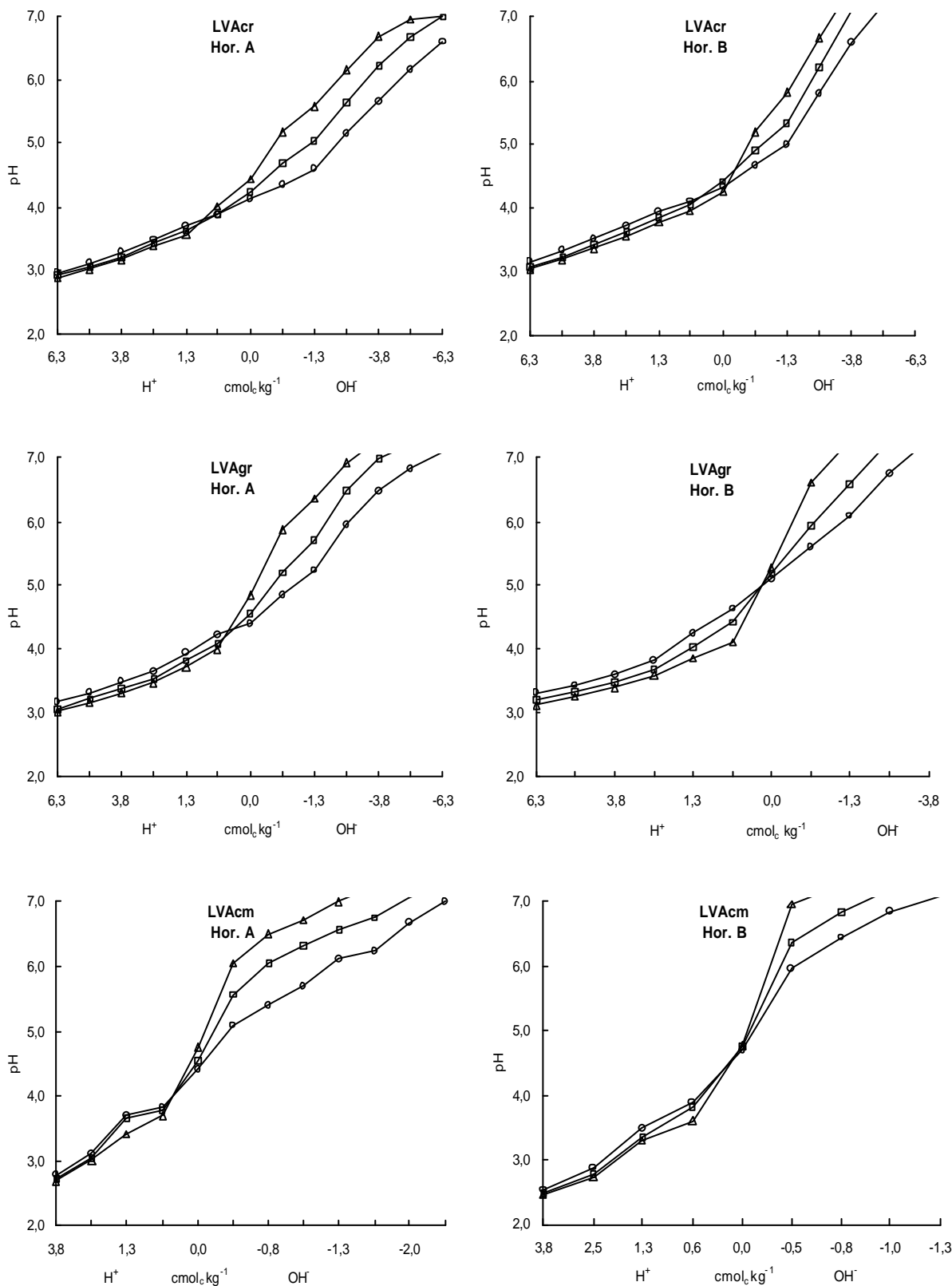


Figura 2: Curvas de titulação potenciométrica para as concentrações de NaNO<sub>3</sub> de 0,05 mol L<sup>-1</sup> (o), de 0,01 mol L<sup>-1</sup> (□) e de 0,001 mol L<sup>-1</sup> (Δ) em amostras não dessaturadas dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulinitico muito argiloso (LVAc), gibbsitico muito argiloso (LVAgr) e caulinitico textura média (LVAcm).

Quadro 2: Ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) e ponto de carga zero protônica líquida (PCZPL) determinados por meio da titulação potenciométrica em amostras dessaturadas (D) e em amostras não dessaturadas (ND) dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico franco-arenoso (LVAcM).

Solo	Horizonte	PCZES		PCZPL	
		D	ND	D	ND
LVAc	A	3,85	3,71	4,05	4,12
	B	4,29	4,20	4,47	4,37
LVAgr	A	4,27	4,24	4,50	4,41
	B	5,05	4,95	5,20	5,17
LVAcM	A	4,10	4,05	4,42	4,38
	B	4,46	4,60	4,72	4,65

No quadro 2 verifica-se, também, o ponto de carga zero protônica líquida (PCZPL) dos solos, obtido a partir da variação da carga elétrica líquida de acordo com o pH em  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 3).

Independente do procedimento utilizado, observaram-se menores valores de PCZES e PCZPL nas camadas superficiais dos solos (Quadro 2), o que se deve aos maiores teores de matéria orgânica. Diversos trabalhos têm mostrado que a carga negativa, que se manifesta com os maiores teores de matéria orgânica, é o principal fator responsável pelos menores valores de PCZES e PCZPL nos horizontes superficiais dos solos (Raij & Peech, 1972; Morais et al., 1976; Marcano-Martinez & McBride, 1989; Siqueira et al., 1990a).

Além do efeito da matéria orgânica, ressalta-se o efeito da mineralogia dos solos sobre o PCZES e PCZPL. Verifica-se, pelo quadro 2, que o solo gibbsítico (LVAgr), mesmo possuindo teores de matéria orgânica mais elevados, apresentou os maiores valores de PCZES e PCZPL. Estes resultados concordam com Netto (1996) que encontrou valores de PCZ para gibbsita e caulinita na ordem de 5,1 e 3,9, respectivamente. Dentre os solos caulíníticos, o LVAcM apresentou maior valor de PCZES e PCZPL por possuir menor teor de matéria orgânica.

### Amostras dessaturadas

### Amostras não dessaturadas

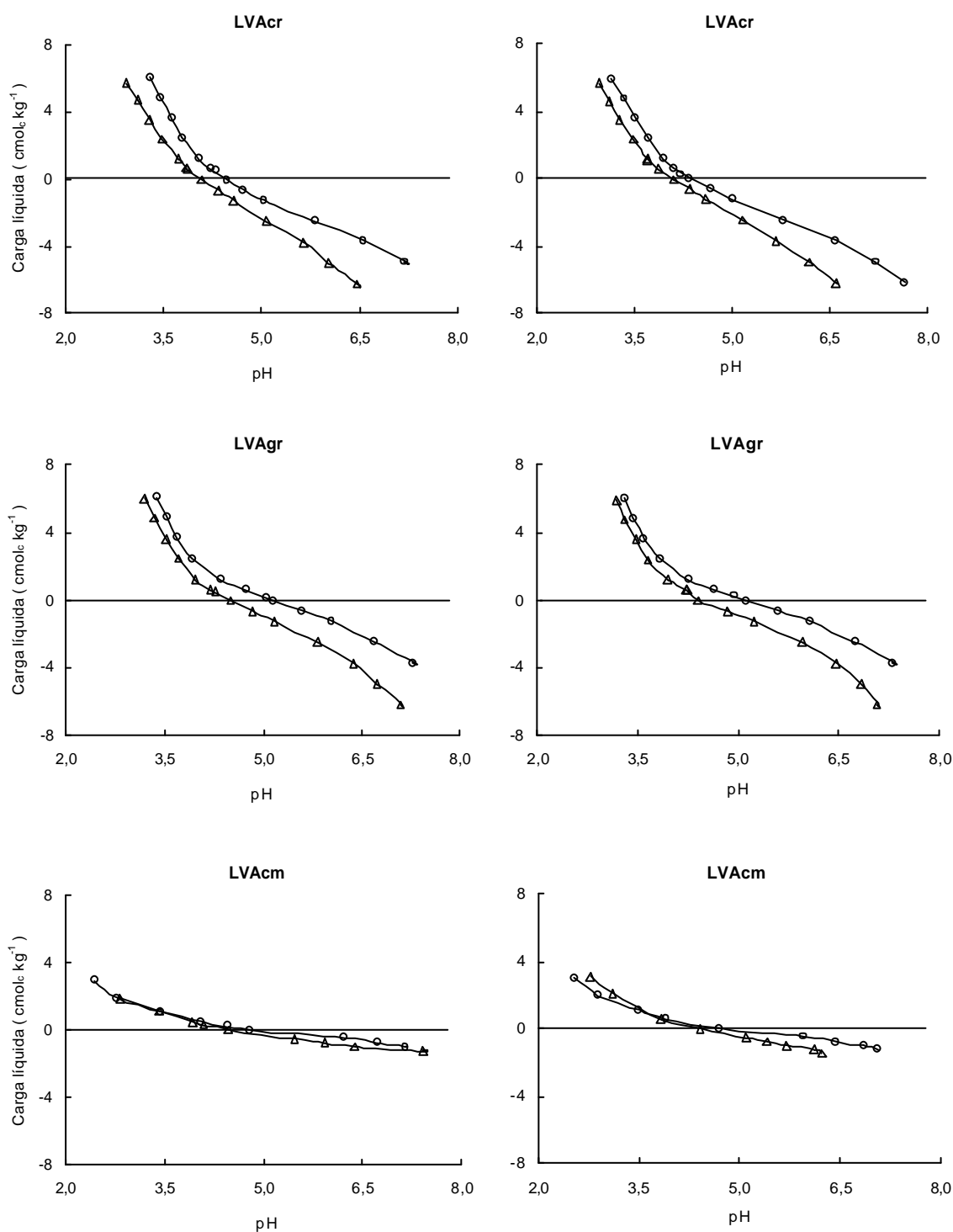


Figura 3: Variação da carga elétrica líquida estimada pela adsorção de  $H^+$  ou  $OH^-$  pelo método de titulação potenciométrica em amostras dessaturadas e não dessaturadas dos horizontes A ( $\Delta$ ) e B (O) dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico textura média (LVAcM), de acordo com o pH em  $NaNO_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (1:5).

#### 4.2. Determinação de cargas pelo método de adsorção iônica

Na figura 4 estão representados as variações na adsorção de  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  e da carga líquida, obtida pela diferença de adsorção entre os íons em função do pH do solo para concentração salina de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . Nota-se que a adsorção catiônica aumenta enquanto a aniônica diminui com o incremento do pH, refletindo em aumento da carga líquida negativa dos solos. Observa-se que o ponto de carga zero líquida (PCZL) pôde ser determinado para os solos LVAgr e LVAcm, mas não para o LVAc, que apresentou-se eletronegativo em toda faixa de pH considerada. No solo LVAc, devido a sua constituição caulínica e combinada com teores de matéria orgânica mais elevados, o abaixamento do pH não foi suficiente para que as cargas positivas se sobrepusessem as negativas, o que possibilitaria estimar o PCZL.

A variação na carga líquida dos solos de acordo com o pH foi expressa por meio de equações de regressão, permitindo estimar o pH referente ao PCZL para os horizontes A e B dos solos LVAgr e LVAcm (Quadro 3). Apesar do pH não ter sido suficientemente baixo para atingir-se o PCZL no LVAc, este foi estimado por meio da equação de regressão, extrapolando a faixa de pH utilizada (Quadro 3). Os valores confirmam o efeito da matéria orgânica, condicionando menor PCZL no horizonte A, assim como, o efeito da mineralogia mais oxídica do LVAgr refletindo em maiores PCZL, principalmente no horizonte B.

Quadro 3: Equações de regressão relacionando a variação da carga elétrica líquida ( $\sigma$ ) de acordo com o pH em  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (1:5) e o ponto de carga zero líquida (PCZL), obtidos pelo método de adsorção iônica, nos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínico textura média (LVAcm).

Solo	Horizonte	Equações de regressão	R <sup>2</sup>	PCZL
LVAc	A	$\sigma = 3,40 - 1,80 \text{ pH}$	0,99	1,89 <sup>tr</sup>
	B	$\sigma = 2,43 - 0,90 \text{ pH}$	0,95	2,70 <sup>1/</sup>
LVAgr	A	$\sigma = 10,68 - 2,49 \text{ pH}$	0,99	4,30
	B	$\sigma = 8,15 - 1,53 \text{ pH}$	0,99	5,33
LVAcm	A	$\sigma = 1,26 - 0,30 \text{ pH}$	0,99	4,20
	B	$\sigma = 2,91 - 0,59 \text{ pH}$	0,98	4,92

<sup>tr</sup> valores extrapolados.

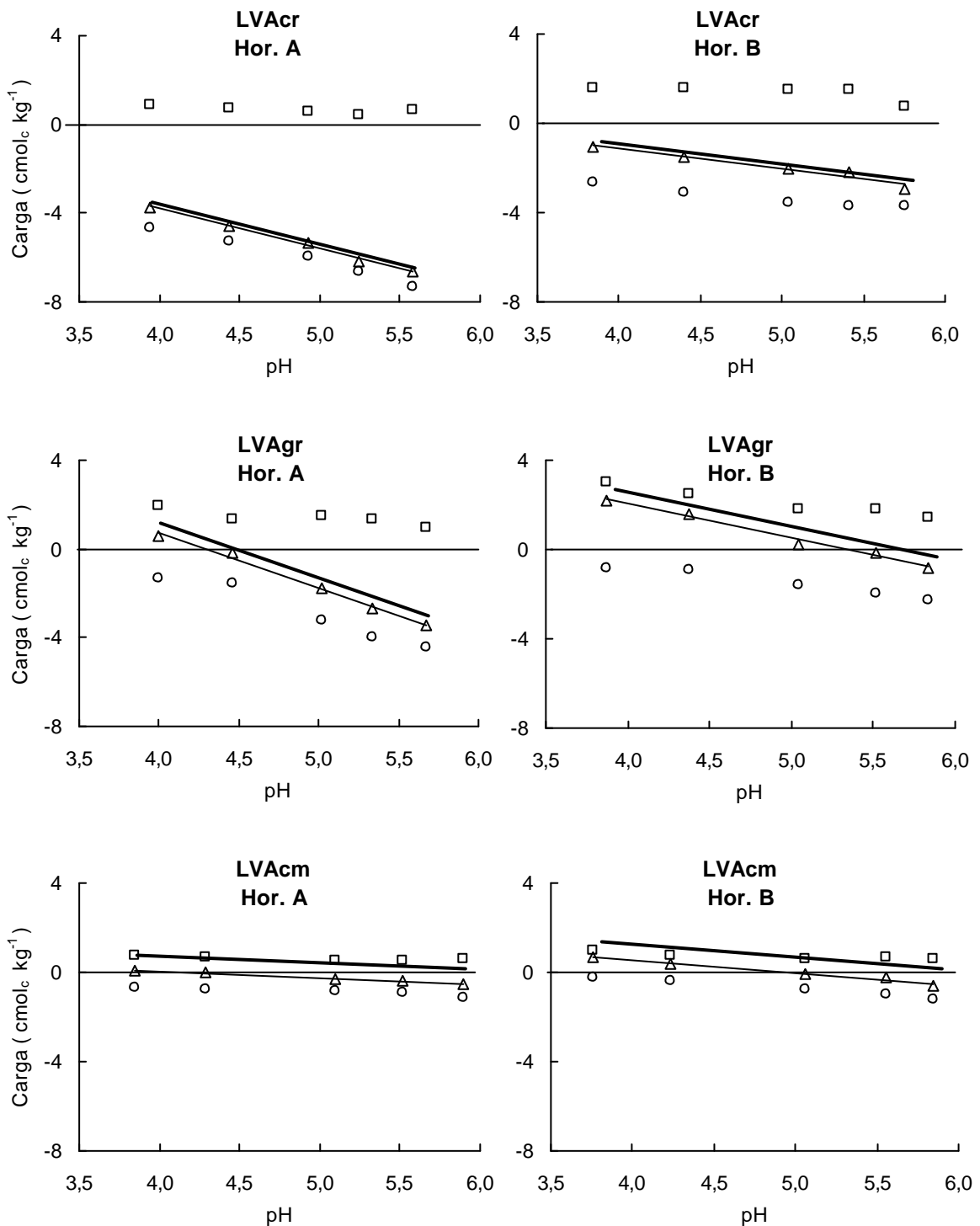


Figura 4: Variação da carga elétrica líquida ( $\Delta$ ), da adsorção do  $\text{Na}^+$  ( $\circ$ ) e do  $\text{NO}_3^-$  ( $\square$ ) de acordo com o pH em  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (1:5), nos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico textura média (LVAcM), pelo método de adsorção iônica.

### 4.3. Comparação entre os métodos de titulação potenciométrica e de adsorção iônica

Os métodos de titulação potenciométrica e de adsorção iônica, podem ser comparados por meio dos valores de PCZ obtidos (Quadros 2 e 3) ou por meio da variação da carga elétrica líquida de acordo com o pH do solo (Figura 5). Os maiores valores de PCZL (Quadro 3) do que de PCZPL (Quadro 2) no horizonte B dos solos LVAgr e LVAcM indicam a possibilidade de predominância de cargas positivas permanentes (Sposito, 1983; Magalhães & Page, 1984b; Marcano-Martinez & McBride, 1989). Estas são estimadas pela diferença entre a adsorção aniônica e a catiônica no pH correspondente ao PCZPL (Quadro 4). Este procedimento representa uma estimativa da existência de cargas permanentes no solo, uma vez que o balanço de cargas elétricas segue basicamente, segundo Fontes et al. (2001), a equação:

$$\sigma_{in} = \sigma_H + \sigma_o,$$

onde  $\sigma_{in}$ ,  $\sigma_H$  e  $\sigma_o$  representam a carga superficial intrínseca ou inerente à partícula, a carga protônica líquida da superfície com cargas variáveis e a carga estrutural permanente, respectivamente. Quando o componente  $\sigma_H$ , determinado pela curva de titulação potenciométrica, assumir valor zero (PCZPL) a carga superficial intrínseca da partícula ( $\sigma_{in}$ ) corresponde apenas às cargas permanentes ( $\sigma_o$ ).

Uma hipótese para ocorrência de cargas positivas permanentes no LVAgr e LVAcM seria a presença de titânio nas camadas octaédricas da caulinita e em óxidos, devido à substituição isomórfica do  $Al^{3+}$  (Tessens & Zauyah, 1982).

A variação na carga líquida dos solos de acordo com o pH em  $NaNO_3$  0,05 mol  $L^{-1}$ , pouco diferiu entre os procedimentos de titulação potenciométrica (Figura 5). Assim, para os solos estudados, a atuação conjunta da dessaturação e maior trituração das amostras não implicaram em diferenciação na determinação de cargas.

O método de titulação potenciométrica subestimou as cargas negativas líquidas para os horizontes A e B do LVAcr e o horizonte A do LVAgr (Figura 5). Segundo Magalhães & Page (1984b) tal fato ocorre devido ao consumo do  $H^+$  adicionado por processos que não correspondem à geração de cargas, como

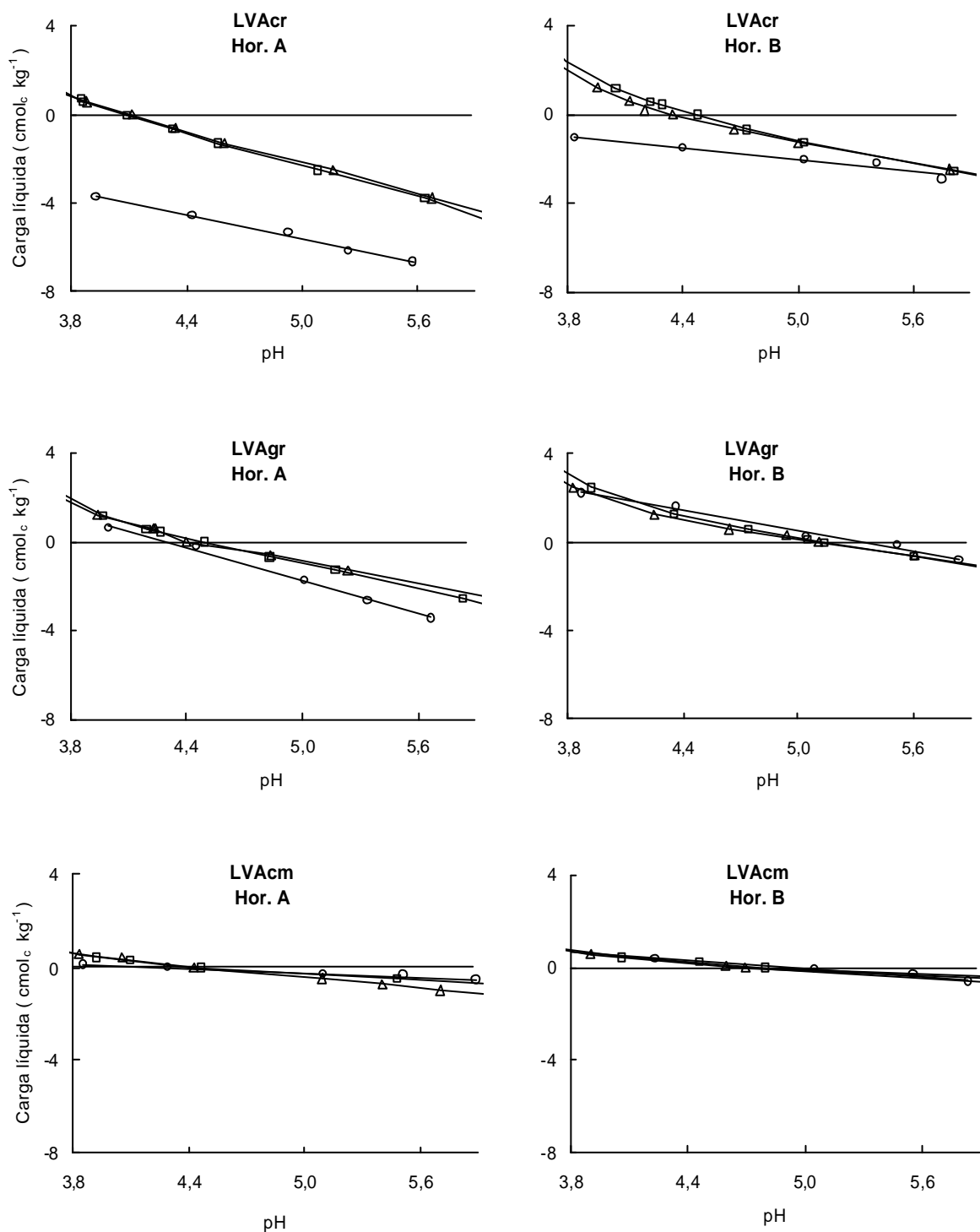


Figura 5: Variação da carga elétrica líquida de acordo com o pH em  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (1:5) nos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulinitico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulinitico textura média (LVAcM), pelo método de titulação potenciométrica, com (□) e sem (Δ) dessaturação, e pelo método de adsorção iônica (○).

Quadro 4: Estimativa de cargas permanentes em amostras dessaturadas e não dessaturadas dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAcr), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico textura média (LVAcm), considerando o ponto de carga zero protônica líquida.

Solo	Horizonte	Amostras	
		Dessaturadas	Não dessaturadas
		$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$	
LVAcr	A	-3,89	-4,02
	B	-1,58	-1,49
LVAgr	A	-0,50	-0,28
	B	+0,20	+0,25
LVAcm	A	-0,07	-0,06
	B	+0,12	+0,16

reações de dissolução de óxidos de ferro, alumínio e manganês das superfícies das partículas e reações com componentes orgânicos. Ademais, a presença de cargas permanentes pode estar associada a esta diferença entre métodos, uma vez que o método de titulação potenciométrica não discrimina este tipo de carga. Observou-se que os horizontes A e B do LVAcr e o horizonte A do LVAgr apresentaram as maiores estimativas de cargas permanentes negativas (Quadro 4). Marcano-Martinez & McBride (1989) relataram que numa faixa de pH entre 4 e 7 os métodos de titulação potenciométrica e adsorção iônica tinham estreita concordância, desde que as cargas permanentes do solo fossem de pouca expressão.

No horizonte B do LVAgr e nos horizontes A e B do LVAcm, a estimativa de cargas líquidas pelo método de titulação potenciométrica refletiu adequadamente as cargas líquidas estimadas pelo método de adsorção iônica (Figura 5).

## 5. CONCLUSÕES

1. Os valores de pH correspondentes ao PCZ, pelos métodos de titulação potenciométrica e de adsorção iônica, refletiram a mineralogia e os teores de matéria orgânica dos solos.

2. O solo gibbsítico, mesmo com maiores teores de matéria orgânica, apresentou maior PCZ, indicando a importância da composição mineralógica nesta determinação.

3. Em razão dos menores teores de matéria orgânica, observou-se maior PCZ no horizonte B do que no A, nos três solos. Entre os dois solos caulíníticos, verificou-se maior PCZ no de textura média, por possuir menor teor de matéria orgânica.

4. Os métodos de titulação potenciométrica e de adsorção iônica estimaram cargas elétricas líquidas equivalentes para o horizonte B do solo gibbsítico e os horizontes A e B do solo caulínítico de textura média. Para os horizontes A e B do solo caulínítico de textura muito argilosa e o horizonte A do solo gibbsítico, o método de titulação potenciométrica subestimou a carga negativa líquida, devido à presença de cargas negativas permanentes.

## **CAPÍTULO 2**

### **MOBILIDADE DO NITRATO EM COLUNAS DE SOLOS COM CARGA VARIÁVEL**

#### **1. RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da variação da carga elétrica líquida sobre a mobilidade do nitrato em amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbisítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico textura média (LVAc<sub>m</sub>). Os solos foram previamente esterilizados. Às amostras foram adicionadas quantidades de HCl ou NaOH, de modo a condicionar cinco valores de pH, obtendo-se diferentes cargas elétricas líquidas. O experimento foi realizado, em condições de laboratório, com colunas de lixiviação com 20 cm de altura e 5 cm de diâmetro. As colunas foram preenchidas com amostras de TFSA, de forma a condicionar a densidade inerente a cada solo. As colunas de solo, previamente saturadas, foram eluídas com soluções de KNO<sub>3</sub> ou Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> veiculando 200 mg dm<sup>-3</sup> de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e com água, em quantidade correspondente a três volumes de poros. Encerrada a eluição, as colunas de solo foram fracionadas em oito seções de 2,5 cm, procedendo-se a secagem das amostras para posterior determinação de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Verificou-se que o aumento da carga líquida positiva dos solos implicou em aumento na retenção de nitrato. Observaram-se menores quantidades de nitrato retidas nos horizontes superficiais dos solos, sendo esse efeito atribuído ao maior teor de matéria orgânica, acarretando em repulsão do nitrato. Maiores quantidades de nitrato retidas foram observadas nas colunas preenchidas com o horizonte B do LVAgr, principalmente

nas seções superiores, apresentando 85% de retenção para uma carga líquida positiva de  $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Considerando-se os solos caulíníticos, verificou-se menor retenção no LVAcm, que além de menor teor de argila, apresentou menor carga líquida positiva. A aplicação de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , como fluido deslocador, aumentou a retenção do nitrato em relação à aplicação de  $\text{KNO}_3$ . Tal efeito pode ser atribuído ao incremento nas cargas líquidas positivas proporcionadas pelo  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo mais evidenciado para as maiores cargas líquidas negativas.

## NITRATE MOBILITY IN COLUMNS OF SOILS WITH VARIABLE CHARGES

### ABSTRACT

The objective of this work was to study the effect of the liquid electrical charge variation on the nitrate mobility in samples of the Horizons A and B of the following Red-Yellow Latosols: very loamy kaolinitic (LVAc<sub>r</sub>), very loamy gibbsitic (LVAg<sub>r</sub>) and medium texture kaolinitic (LVAc<sub>m</sub>). The soils had been previously sterilized. Amounts of HCl and NaOH were added to the samples, in a way to provide five pH values, thus achieving different liquid electrical charges. The experiment was carried out in laboratory conditions, with soil columns with the height of 20 cm and a 5 cm diameter. The columns were filled with samples that were air dried and sieved to 2 mm, thus conditioning the density inherent to each soil. The columns of soil, previously saturated, were eluted with solutions of KNO<sub>3</sub> or Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, carrying 200 mg dm<sup>-3</sup> of N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and with water, in a quantity equivalent to three volumes of pores. After the elution, the columns of soil were divided into eight sections with 2,5 cm, then the samples were dried for further N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> determination. It was observed that the increase of the positive liquid charge of the soils provided an increase of the nitrate retention. It was noticed that there were smaller quantities of nitrate retained in the superficial horizons of the soils, and such effect was attributed to a higher level of organic matter, which resulted in nitrate repulsion. Higher retained amounts of nitrate were observed in the superior section of the columns filled with the Horizon B of the LVAg<sub>r</sub>, presenting 85% of retention for a positive liquid charge of 2 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. As to the kaolinitics soils, it was verified a lower retention of LVAc<sub>m</sub>, which presented a smaller amount of clay and a lower

positive liquid charge. The application of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , as a dislocating fluid, increased the nitrate retention, when comparing to the application of  $\text{KNO}_3$ . Such effect may be attributed to the increase of the positive liquid charges, due to the  $\text{Ca}^{2+}$ , which is more evident in the highest negative liquid charges.

## 2. INTRODUÇÃO

Grande atenção tem sido dispensada aos impactos no ambiente e na saúde humana causados pelo uso de produtos químicos na agricultura. Países que usaram intensivamente estes produtos, muitas vezes recomendados em pacotes tecnológicos visando o aumento da produtividade, destinam grandes financiamentos a pesquisas com o objetivo de minimizar seus impactos. Dentre os fatores que potencialmente causam danos ao ambiente e aos seres vivos, ressalta-se o uso inadequado de fertilizantes químicos e de dejetos animais, em especial aqueles ricos em nitrogênio.

As formas de N inorgânicas comumente encontradas no solo são  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{N-NH}_4^+$ , produzidas principalmente pela mineralização da matéria orgânica ou pela adição de fertilizantes, sendo que, sob condições de bom arejamento, o  $\text{N-NO}_3^-$  tem sido detectado como forma dominante (Fernandes & Rossiello, 1995).

Apesar de estar sujeito à mobilização pelos microrganismos do solo, o  $\text{N-NO}_3^-$  é caracterizado pela alta mobilidade, podendo acumular-se em águas subterrâneas, contaminando-as e, em águas superficiais, contribuindo para sua eutroficação.

Vários trabalhos têm sido realizados com o intuito de esclarecer os fatores químicos, físicos e microbiológicos que, de alguma forma, exercem influência na movimentação de  $\text{N-NO}_3^-$  no solo. Neste tipo de estudo, merecem especial atenção os aspectos relacionados ao balanço de cargas elétricas nos solos, como por exemplo, a mineralogia da fração argila, matéria orgânica, acidez e ocorrência de adsorção específica, tanto de ânions como de cátions.

Têm sido observadas correlações positivas entre adsorção do nitrato e teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extraídos com  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Kinjo & Pratt, 1971a) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Toner et al., 1989; Eick et al., 1999), o que pode ser atribuído ao incremento em cargas positivas geradas por esses óxidos. Borggaard (1984) observou que a fração amorfa dos óxidos de ferro extraídos com EDTA teve maior capacidade de adsorção de  $\text{Cl}^-$  do que os óxidos da fração cristalina, obtidos pela diferença entre o ferro extraído com EDTA-ditionito e o ferro extraído com EDTA, atribuindo-se tal efeito à maior superfície específica dos óxidos amorfos.

A magnitude de adsorção do nitrato por óxidos de ferro e alumínio e pela caulinita pode ser explicada por meio da quantificação da carga elétrica do solo. O conhecimento do ponto de carga zero (PCZ) permite estimar, para um dado valor de pH, se o solo é eletronegativo (pH maior que o PCZ) ou eletropositivo (pH menor que o PCZ). Netto (1996) observou que o PCZ da hematita ocorreu com o pH 7,4, da goethita a pH 6,4, da gibbsita a pH 5,1 e a caulinita a pH 3,9. Isso indica que quanto mais oxidado for o solo maior a quantidade de cargas positivas na faixa de pH comumente encontrada nos solos agrícolas, o que possibilita maior retenção de nitrato.

Tem-se verificado, também, aumento da adsorção do nitrato em horizontes mais profundos, o que é atribuído à diminuição dos teores de matéria orgânica do solo (Black & Waring, 1976a; Black & Waring, 1979; Oliveira et al., 2000). Em solos altamente intemperizados, a matéria orgânica é a principal responsável pelas cargas negativas. A diminuição na quantidade de carga positiva contribui para a movimentação do nitrato no perfil do solo, que segue o fluxo da água (Black & Waring, 1976b).

Poucos trabalhos são encontrados na literatura sobre a movimentação do nitrato em decorrência da variação da carga elétrica. A alteração na acidez do solo, pela adição de ácidos ou bases, é uma alternativa frequentemente utilizada na maioria dos trabalhos, subentendendo-se que a variação do pH modifica a carga elétrica líquida. Assim, é importante mencionar que o aumento da acidez implica em aumento das cargas positivas, devido a protonação de grupos  $\text{Fe-OH}$  e  $\text{Al-OH}$  na superfície das argilas. Com o incremento da carga líquida positiva retarda-se a lixiviação do nitrato, principalmente no horizonte B de solos altamente intemperizados, conforme constataram Singh & Kanehiro (1969), Bellini et al. (1996) e Rasiah & Armour (2001).

Além dos fatores anteriormente mencionados, a movimentação do nitrato é afetada pela presença de outros íons na solução do solo. Íons sulfato e, principalmente, fosfato apresentam maior afinidade pelas superfícies adsorventes em relação ao nitrato, diminuindo sua retenção nestas superfícies (Wong et al., 1990; Katou et al., 1996; Rose, 1998; Eick et al., 1999). A adsorção específica do fosfato e do sulfato, além de bloquear sítios dos colóides com cargas positivas, incrementa a proporção de cargas negativas, resultando em maior repulsão de ânions como o nitrato (Kinjo & Pratt, 1971b). Analogamente, Li et al. (1995) relataram que no horizonte Bh de espodosolos, também os ácidos orgânicos competem efetivamente com o nitrato pelos sítios de adsorção.

Os cátions presentes na solução do solo também afetam a movimentação do nitrato no perfil. Kinniburgh et al. (1975) relataram a existência de adsorção específica de cálcio a grupamentos Fe-OH na superfície de óxidos de ferro, proporcionando abertura de novos sítios de cargas positivas, efetivos na adsorção do nitrato. O cálcio ligado às cargas negativas de radicais orgânicos também expõe cargas positivas, o que pode contribuir para retardar movimentação do nitrato.

Além dos fatores químicos relatados, o comportamento do nitrato no solo depende de fatores físicos e biológicos. Têm sido realizados estudos objetivando esclarecer o efeito da estrutura do solo sobre o retardamento na sua movimentação (Kinjo et al., 1978; Addiscott et al., 1991). Observando menores quantidades de nitrato lixiviado em colunas preenchidas com amostras de solo indeformadas do que naquelas preenchidas com amostras deformadas, Wong et al. (1987) concluíram que a destruição dos agregados diminuiu a contribuição da fase líquida intra-agregados, onde o nitrato estaria protegido da perda por lixiviação.

Esala & Leppänen (1998), em ensaio com colunas de lixiviação utilizando solos que receberam  $\text{N-NO}_3^-$ , verificaram que a incubação por 13 dias promoveu retardamento na dessorção do nitrato, o que foi atribuído à difusão do nitrato para o interior de microporos, em resposta a um gradiente de concentração. Nestas condições a hipótese de imobilização do nitrato e denitrificação foi descartada, considerando que a incubação foi conduzida a 3°C.

O presente trabalho, objetivou estudar o efeito da variação da carga elétrica líquida sobre a mobilidade do nitrato, aplicado como  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , em amostras dos horizontes A e B de três Latossolos Vermelho-Amarelos, com diferentes características mineralógicas e texturais.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionadas amostras dos horizontes A (0-15 cm) e B (60-80 cm) de um Latossolo Vermelho-Amarelo caulínítico textura muito argilosa procedente do município de Viçosa, MG (LVAc), de um Latossolo Vermelho-Amarelo gibbsítico textura muito argilosa procedente do município de São Gotardo, MG (LVAgr) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo caulínítico textura média procedente do município de João Pinheiro, MG (LVAcm), cujas características químicas e físicas foram apresentadas no Capítulo 1.

#### 3.1. Caracterização eletroquímica dos solos

Para a caracterização eletroquímica dos solos utilizou-se o método titulação potenciométrica empregando-se terra fina seca ao ar (TFSA) não dessaturada. Para tanto, amostras de quatro gramas foram acondicionadas em frascos, aos quais adicionaram-se 10 mL de  $\text{NaNO}_3$   $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  e volumes crescentes de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, adicionaram-se alíquotas de água deionizada, de forma a obter em um volume final de 20 mL concentrações crescentes de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  e uma concentração de  $\text{NaNO}_3$  de  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ . Os frascos permaneceram hermeticamente fechados e foram regularmente agitados a cada 12 horas por 10 minutos. Após 72 horas tomaram-se valores de pH na suspensão.

A curva de titulação potenciométrica foi estabelecida relacionando o pH com as quantidades de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  adicionadas. A carga elétrica líquida foi obtida pelas quantidades de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  adsorvidas pelos solos, para cada valor de pH. Estas foram estimadas pela diferença entre as quantidades de  $\text{HCl}$  ou  $\text{NaOH}$

adicionadas à suspensão solo-solução e as respectivas quantidades necessárias para ajustar ao mesmo valor de pH igual volume da solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  sem o solo. Foram estabelecidas regressões relacionado a carga elétrica líquida ao pH em  $\text{NaNO}_3$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ . A partir dessas regressões estimaram-se os pontos de carga zero protônica líquida (PCZPL).

### 3.2. Preparo dos solos

Quantidades de solução de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , estimadas a partir das curvas de titulação potenciométrica, foram adicionadas ao solo por meio de soluções de HCl ou NaOH para atingir dois valores de pH acima, dois abaixo e um próximo ao ponto de carga zero protônica líquida (PCZPL). Essas quantidades foram adicionadas às amostras de TFSA por meio de um volume de solução correspondente a 80% da água retida a  $-10 \text{ kPa}$ . Decorrido um período de equilíbrio de 15 dias, as amostras foram esterilizadas em autoclave à  $120^\circ\text{C}$  por duas horas, em dois ciclos intercalados em 48 horas.

Após a esterilização, as amostras foram secadas a  $105^\circ\text{C}$  e passadas por peneira com malha de 2 mm. Subamostras foram retiradas para determinação do pH em  $\text{NaNO}_3$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  numa relação solo:solução de 1:5. A partir do pH atingido no solo, estimou-se a carga elétrica líquida por meio das equações de regressão relacionando carga elétrica líquida ao pH.

### 3.3. Ensaio de lixiviação

Foram utilizadas colunas de PVC com 5 cm de diâmetro e 25 cm de altura. As paredes internas das colunas foram revestidas com parafina com objetivo de minimizar o fluxo preferencial de água. Para conter o solo e facilitar a drenagem, a parte inferior da coluna foi coberta com tecido sintético (organza) preso por uma luva de PVC. Sobre o tecido foi colocada uma camada de lã de vidro para evitar perda de solo.

As colunas foram preenchidas com os solos até 5 cm da borda superior. A superfície superior do solo na coluna foi coberta com lã de vidro para evitar a desagregação com o impacto do fluido deslocador.

Determinou-se para cada solo o volume de poros ( $V_p$ ) pela fórmula:

$$V_p = \pi r^2 h [1 - (D_s/D_p)]$$

em que,  $r$  é o raio interno da coluna (cm),  $h$  é a altura da coluna de solo (cm),  $D_s$  é a densidade do solo ( $\text{g cm}^{-3}$ ) e  $D_p$  é a densidade das partículas ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

Para cada um dos seis materiais (três solos e dois horizontes) os tratamentos consistiram da combinação de cinco cargas elétricas líquidas e duas soluções eluentes fontes de N, mais cinco testemunhas correspondentes a eluição com água, constituindo um arranjo fatorial  $(5 \times 2) + 5$ . O delineamento experimental foi em blocos casualizados com três repetições, sendo o ensaio conduzido em condições de laboratório.

Inicialmente, as colunas de solo foram saturadas com água deionizada. Em seguida aplicou-se, de forma gradual, os volumes das soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , equivalentes a três volumes de poros, acrescentando a cada coluna  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ . O mesmo procedimento foi adotado para percolação com água deionizada apenas.

O efluente foi descartado e 24 horas após o encerramento da eluição, os solos foram retirados das colunas, fracionando-os em seções com 2,5 cm de altura. Na porção central de cada seção, coletaram-se amostras com um diâmetro de 2,5 cm. As amostras foram secadas a  $105^\circ\text{C}$  e, posteriormente, submetidas à extração com  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  numa relação solo: solução de 1:5, determinando-se  $\text{N-NO}_3^-$  no extrato por colorimetria (Yang et al., 1998).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio das equações de regressão relacionando a carga elétrica líquida com o pH, estimaram-se os valores de pH correspondentes ao PCZPL de cada solo (Quadro 1).

Os valores de pH previstos foram de 3,5, 4,2, 5,0, 5,5 e 6,0, sendo que os valores de pH efetivamente alcançados pela adição de volumes de HCl ou NaOH, estimados a partir da curva de titulação potenciométrica, estão representados no quadro 2. Verifica-se que os valores de pH efetivamente obtidos não corresponderam exatamente àqueles esperados, o que é inerente ao erro experimental.

As cargas elétricas líquidas referentes aos valores de pH alcançados nas amostras são apresentadas no quadro 3.

### 4.1. Distribuição dos teores de $\text{N-NO}_3^-$ nas colunas de solo

Para todos os solos, após eluição com  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  aplicados como soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$ , obtiveram-se maiores teores de  $\text{N-NO}_3^-$  no horizonte B do que no A (Quadro 4). Este comportamento pode ser explicado pelos menores teores de matéria orgânica no horizonte B do solo, minimizando a repulsão aniônica e a competição dos grupamentos orgânicos com o nitrato pelos sítios com cargas positivas na superfície das partículas coloidais (Marcano-Martinez & McBride, 1989).

Quadro 1: Equações de regressão relacionando carga elétrica líquida ( $\sigma$ ), em  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , com o pH em  $\text{NaNO}_3$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  (1:5) e valores de pH correspondentes ao ponto de carga zero protônica líquida (PCZPL), em amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbítico muito argiloso (LVAg) e caulínico textura média (LVAcM).

Solo	Hor.	Regressão	R <sup>2</sup>	PCZPL
LVAc	A	$\sigma = -10,56 + 44,53/\text{pH}$	0,91	4,22
	B	$\sigma = -10,66 + 47,68/\text{pH}$	0,95	4,48
LVAg	A	$\sigma = -9,98 + 45,26/\text{pH}$	0,91	4,54
	B	$\sigma = -7,28 + 37,12/\text{pH}$	0,91	5,10
LVAcM	A	$\sigma = -4,13 + 18,79/\text{pH}$	0,94	4,55
	B	$\sigma = -2,71 + 12,95/\text{pH}$	0,96	4,78

Quadro 2: Valores de pH efetivamente obtidos nas amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbítico muito argiloso (LVAg) e caulínico textura média (LVAcM), após adição de quantidades crescentes de HCl ou NaOH estimadas a partir da curva de titulação potenciométrica, para atingir os valores de pH previstos.

pH previsto	LVAc		LVAg		LVAcM	
	A	B	A	B	A	B
3,5	3,47 (2,6) <sup>1/</sup>	3,61 (3,1)	3,61 (3,2)	3,89 (3,0)	3,59 (2,7)	3,62 (4,3)
4,2	3,85 (3,4)	3,91 (2,1)	4,12 (2,5)	4,11 (1,4)	4,07 (2,2)	4,00 (3,2)
5,0	4,75 (9,6)	4,97 (6,0)	5,18 (4,1)	5,13 (2,5)	5,11 (2,7)	4,99 (5,1)
5,5	5,16 (8,9)	5,40 (3,1)	5,64 (3,8)	5,77 (2,8)	5,66 (7,0)	5,70 (3,1)
6,0	5,33 (7,8)	5,72 (1,6)	5,96 (3,0)	6,18 (1,9)	5,93 (4,7)	6,04 (4,5)

<sup>1/</sup> Valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação, em %.

Quadro 3: Carga elétrica líquida média referente aos valores de pH efetivamente obtidos nas amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbítico muito argiloso (LVAg) e caulínico textura média (LVAcM).

pH previsto	LVAc		LVAg		LVAcM	
	A	B	A	B	A	B
	$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$					
3,5	2,28 (14,6) <sup>1/</sup>	2,56 (15,8)	2,58 (15,3)	2,28 (12,5)	1,10 (12,4)	0,87 (17,4)
4,2	1,01 (37,8)	1,53 (16,9)	1,00 (26,8)	1,75 (7,0)	0,49 (20,6)	0,53 (19,4)
5,0	-1,13 (77,5)	-1,04 (54,0)	-1,23 (29,2)	-0,05 (385)	-0,45 (21,7)	-0,11 (115)
5,5	-1,88 (39,1)	-1,82 (14,9)	-1,95 (15,2)	-0,85 (21,0)	-0,80 (28,8)	-0,44 (16,3)
6,0	-2,17 (29,5)	-2,32 (5,7)	-2,38 (9,7)	-1,27 (8,9)	-0,96 (15,1)	-0,56 (16,9)

<sup>1/</sup> Valores entre parênteses indicam o coeficiente de variação, em %.

Quadro 4: Teores médios de  $\text{N-NO}_3^-$ , em  $\text{mg kg}^{-1}$ , nas amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAg) e caulínítico textura média (LVAc), após a eluição com três volumes de poros de  $\text{H}_2\text{O}$  e com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ .

Solo	Hor.	Fluido deslocador		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$
		$\text{mg kg}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$		
LVAc	A	8,28 a B	27,91 b A	31,59 b A
	B	5,39 a B	67,75 a A	73,95 a A
LVAg	A	5,92 a C	43,88 b B	58,22 b A
	B	4,33 a C	97,64 a B	109,65 a A
LVAc	A	3,44 a B	20,55 b A	21,72 b A
	B	2,61 a C	29,42 a B	33,25 a A

Letras minúsculas comparam os horizontes dentro de cada solo e letras maiúsculas o fluido deslocador dentro de cada horizonte, pelo teste de Tukey a 5%.

A mineralogia da fração argila e a textura dos solos refletiram na magnitude dos teores de  $\text{N-NO}_3^-$  retidos nas colunas de solo (Quadro 4). Obtiveram-se maiores teores de nitrato no solo gibbsítico muito argiloso (LVAg) do que no caulínítico de mesma classe textural (LVAc). Os menores teores de nitrato foram encontrados para o solo caulínítico com textura média (LVAc), podendo ser atribuído à menor quantidade de carga positiva líquida (Quadro 3). Dessa forma, a magnitude da carga líquida positiva, o maior teor de argila e o maior teor de óxidos, implicaram em maior adsorção do nitrato.

Qafoku & Sumner (2001) observaram que em solos com mais de 90% de caulinita a adsorção do nitrato foi negligível. Entretanto, quando à caulinita associavam-se óxidos de ferro e alumínio a adsorção era expressiva, destacando-se a importância destes óxidos na retenção aniônica. A grande superfície específica dos óxidos de ferro é um dos fatores que favorecem a maior adsorção aniônica (McLaughlin et al., 1981).

Nos horizontes A e B do LVAg e no horizonte B do LVAc, a presença de  $\text{Ca}^{2+}$ , como cátion acompanhante do nitrato, conduziu a maiores teores de nitrato adsorvidos. Nos horizontes A e B do LVAc e no horizonte A do LVAc a presença de  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  não implicou em diferença na retenção do ânion (Quadro 4).

De forma geral, não se observaram diferenças entre dos teores de  $\text{N-NO}_3^-$  nas seções da coluna de solo, indicando que houve um perfil uniforme de distribuição. Entretanto, acúmulo de  $\text{N-NO}_3^-$  foi verificado nas seções superiores das colunas com o horizonte A do LVAc com carga negativa líquida de  $2,27 \text{ cmol}_c$

$\text{kg}^{-1}$ , após eluição com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Figura 1a). Esse resultado pode estar associado ao efeito de ponte do  $\text{Ca}^{2+}$  adsorvido aos sítios com cargas negativas, conforme sugerem Kinniburgh et al. (1975).

Acúmulo progressivo de nitrato foi observado ao longo das colunas com o horizonte B do LVAcm com carga negativa líquida  $0,11 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , após eluição com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Figura 1b). A textura franco-arenosa favoreceu a lixiviação do nitrato na superfície, sendo o acúmulo nas seções inferiores decorrente, provavelmente, da presença de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução do solo combinada à existência de carga líquida negativa.

Verificou-se, também acúmulo do nitrato nas seções superiores das colunas com horizonte B do LVAgr com carga positiva líquida de  $2,28 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (Figura 1c) e  $1,75 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (Figura 1d), independente do elemento utilizado. No tratamento em que o LVAgr apresentou maior carga positiva líquida (Figura 1c), os teores de  $\text{N-NO}_3^-$  com eluição com  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  foram semelhantes. Entretanto, com a menor carga positiva líquida (Figura 1d), a eluição com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  proporcionou maiores teores de nitrato, reforçando a hipótese do efeito da ponte de  $\text{Ca}^{2+}$  para a adsorção do nitrato.

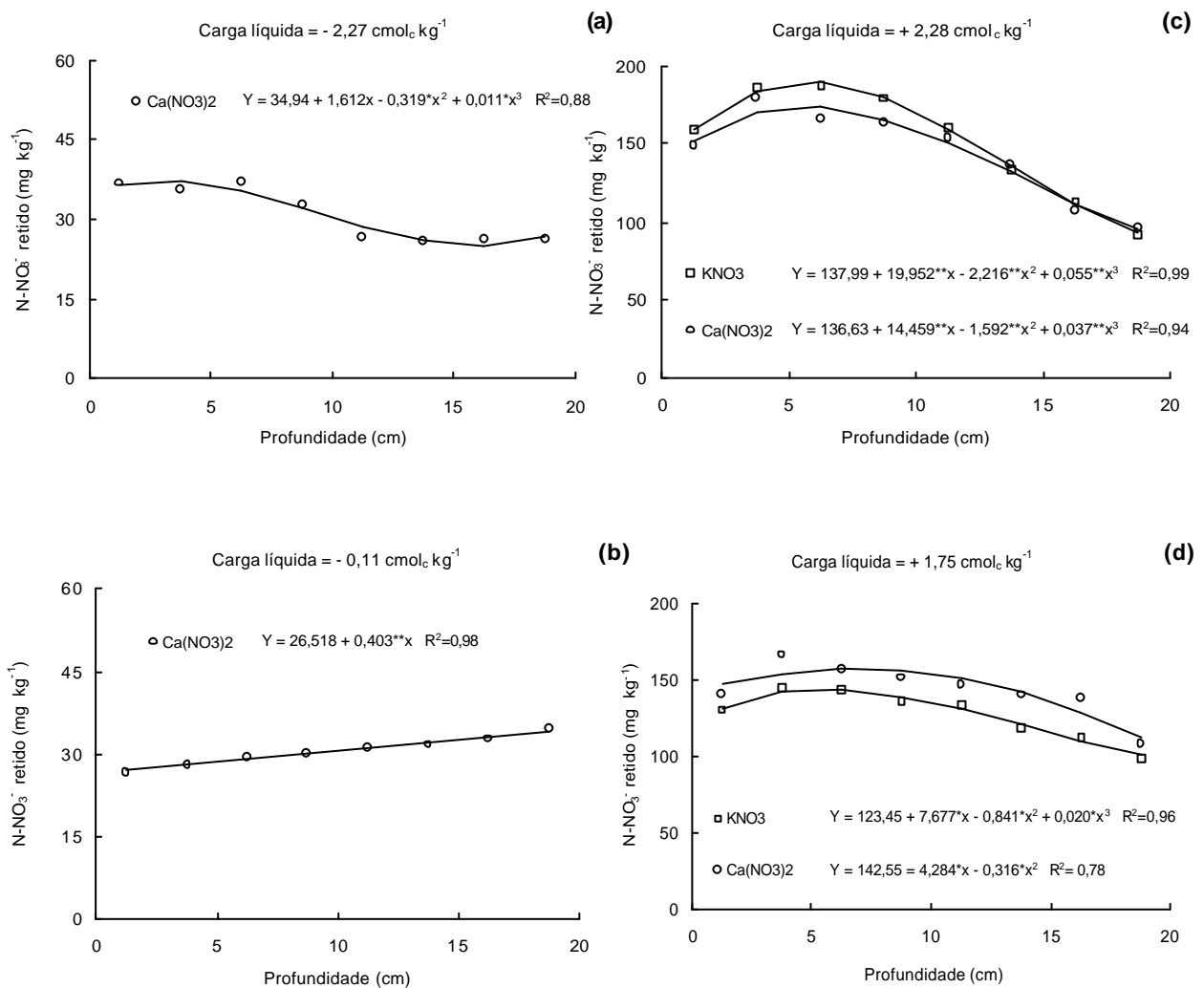


Figura 1: Distribuição dos teores de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nas colunas de solo do horizonte A do Latossolo Vermelho-Amarelo caulinitico muito argiloso (a) e do horizonte B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulinitico textura média (b) e gibbsítico muito argiloso (c, d), com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de KNO<sub>3</sub> ou Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> veiculando 200 mg dm<sup>-3</sup> de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, em volume correspondente a três volumes de poros.

## 4.2. Quantidade de nitrato retida nas colunas de solo de acordo com a carga elétrica líquida

O efeito da carga elétrica na retenção de nitrato variou com o solo e com o fluido deslocador. As variações nas quantidades de nitrato retidas nos horizontes A e B dos três solos de acordo com a variação da carga elétrica líquida após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e com água encontram-se nas figuras 2, 3 e 4. As equações de regressão correspondentes às figuras 2, 3 e 4 são mostradas no quadro 5.7

Nos horizontes B do LVAc (Figura 2) e do LVAgr (Figura 3) a adsorção do nitrato veiculado pelas soluções de  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  aumentou significativamente com o aumento da carga elétrica positiva líquida. No horizonte B do LVAcm (Figura 4), este resultado foi verificado apenas quando o fluido deslocador foi o  $\text{KNO}_3$ .

Para os horizontes A do LVAc e do LVAcm a variação da carga elétrica líquida não causou diferenças significativas na retenção de nitrato. Dentre estes dois solos, ambos com predomínio de caulinita na fração argila, observou-se menor quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  adsorvida para o LVAcm, em virtude de sua textura franco-arenosa. A maior proporção da fração areia confere a este solo menor quantidade de carga positiva líquida, facilitando o processo de lixiviação. Pode ter contribuído para as maiores quantidades retidas no LVAc a difusão do nitrato para o interior dos agregados (Wong et al., 1987; Esala & Leppänen, 1998).

Vários trabalhos utilizando colunas de lixiviação, em campo e em ambiente controlado, mostram relação inversa entre o pH do solo com os teores de nitrato adsorvidos (Singh & Kanehiro, 1969; Bellini et al., 1996; Rasiah & Armour, 2001). Estes autores esclarecem que a diminuição do pH implica em aumento das cargas positivas devido a protonação de grupos  $\text{Fe-OH}$  e  $\text{Al-OH}$  na superfície dos colóides. Qafoku et al. (2000), estudando solos com cargas variáveis, não detectaram adsorção do nitrato a pH 6,47, para concentrações variando entre 5 e  $30 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ . No entanto, a pH 4,21, para as mesmas concentrações na solução de equilíbrio, a adsorção pelo solo foi de aproximadamente 5,5 e  $8,5 \text{ mmol kg}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ .

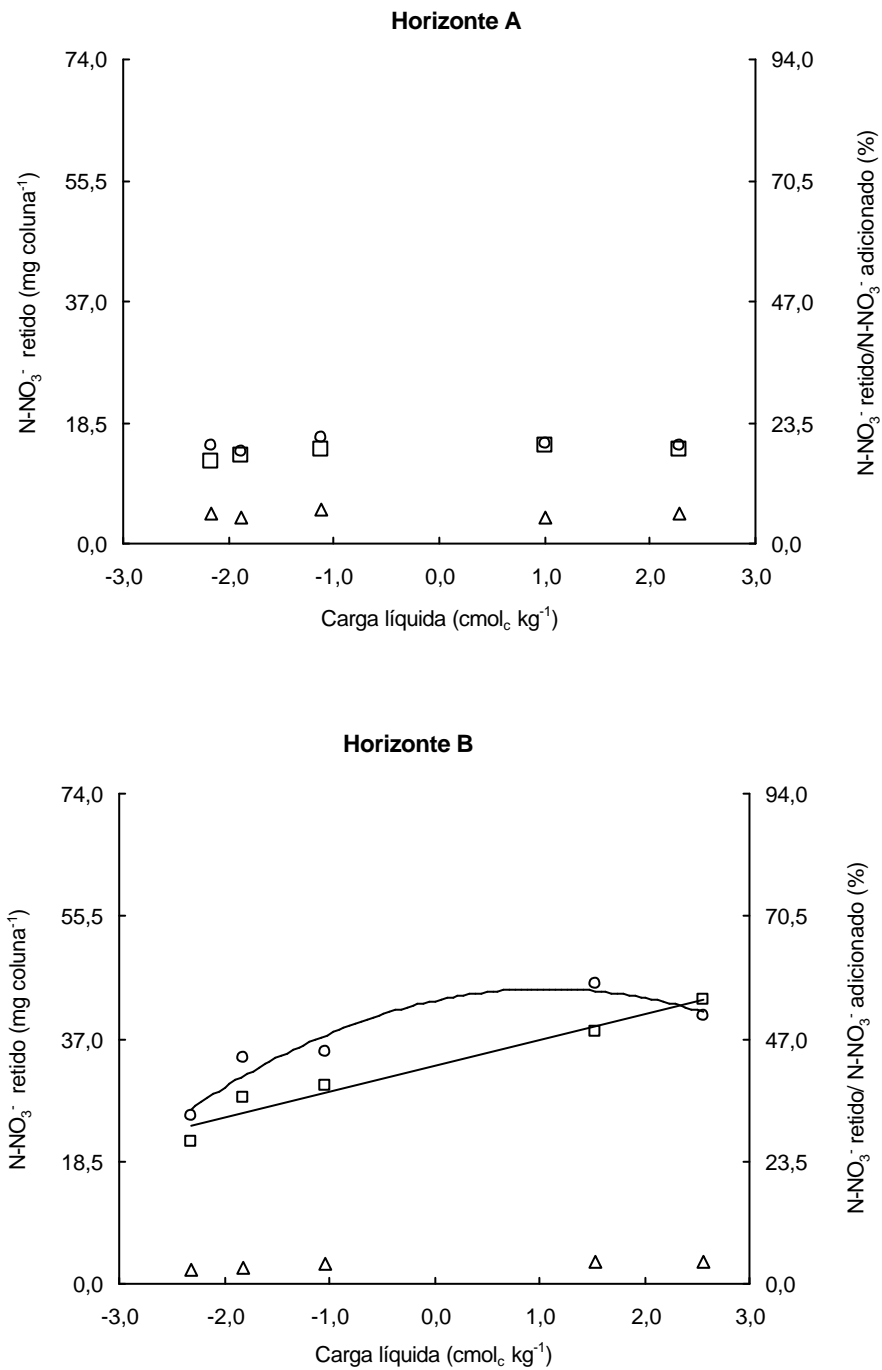


Figura 2: Quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  retido, em termos absoluto e relativo, nas colunas com os horizontes A e B do Latossolo Vermelho-Amarelo caulínítico muito argiloso, com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ( $\square$ ) ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$  ( $\circ$ ) veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ , e com  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\triangle$ ) em volume correspondente a três volumes de poros.

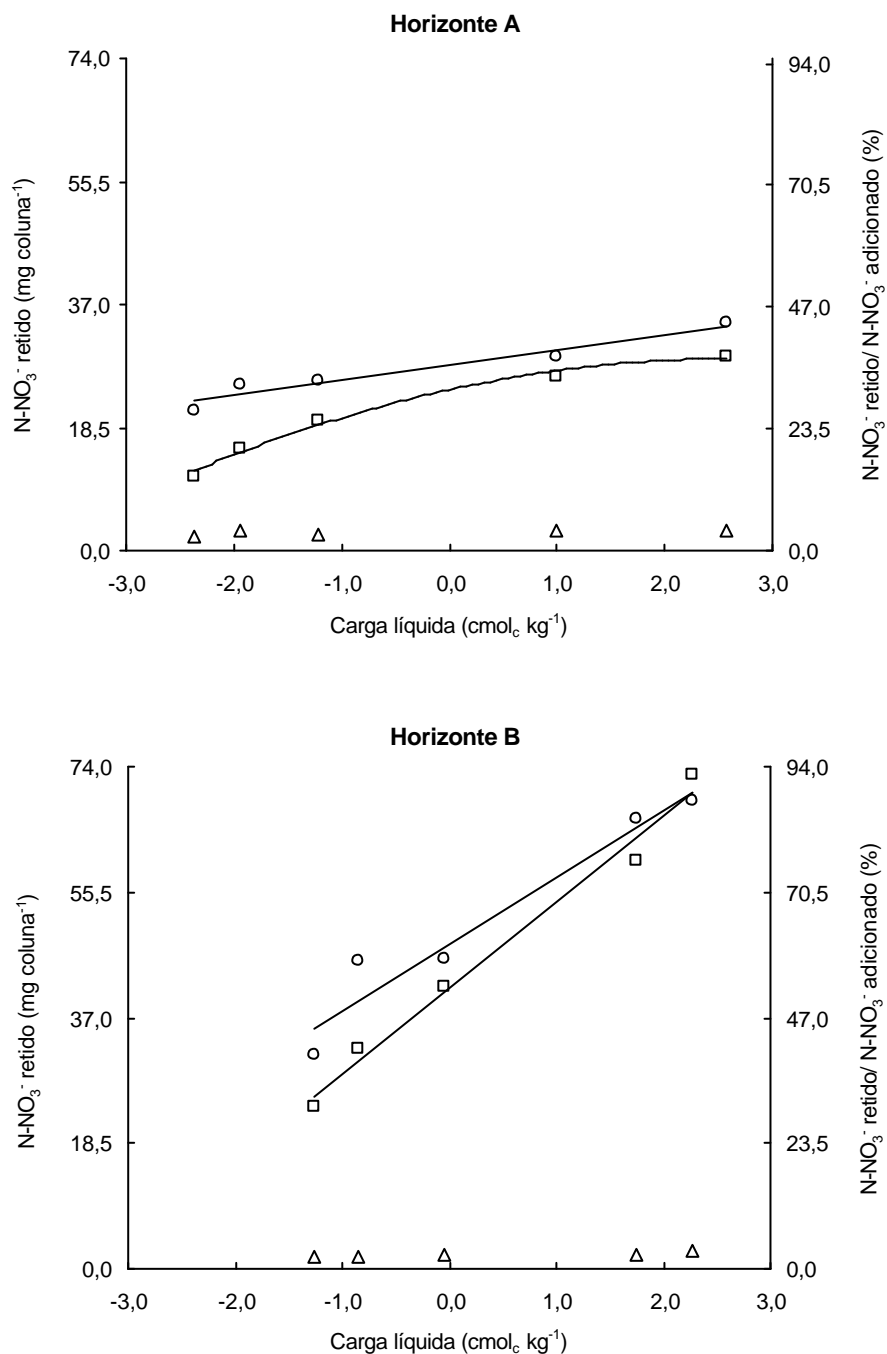


Figura 3: Quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  retido, em termos absolutos e relativos, nas colunas com os horizontes A e B do Latossolo Vermelho-Amarelo gibbsítico muito argiloso, com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  (□) ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$  (○) veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ , e com  $\text{H}_2\text{O}$  (△) em volume correspondente a três volumes de poros.

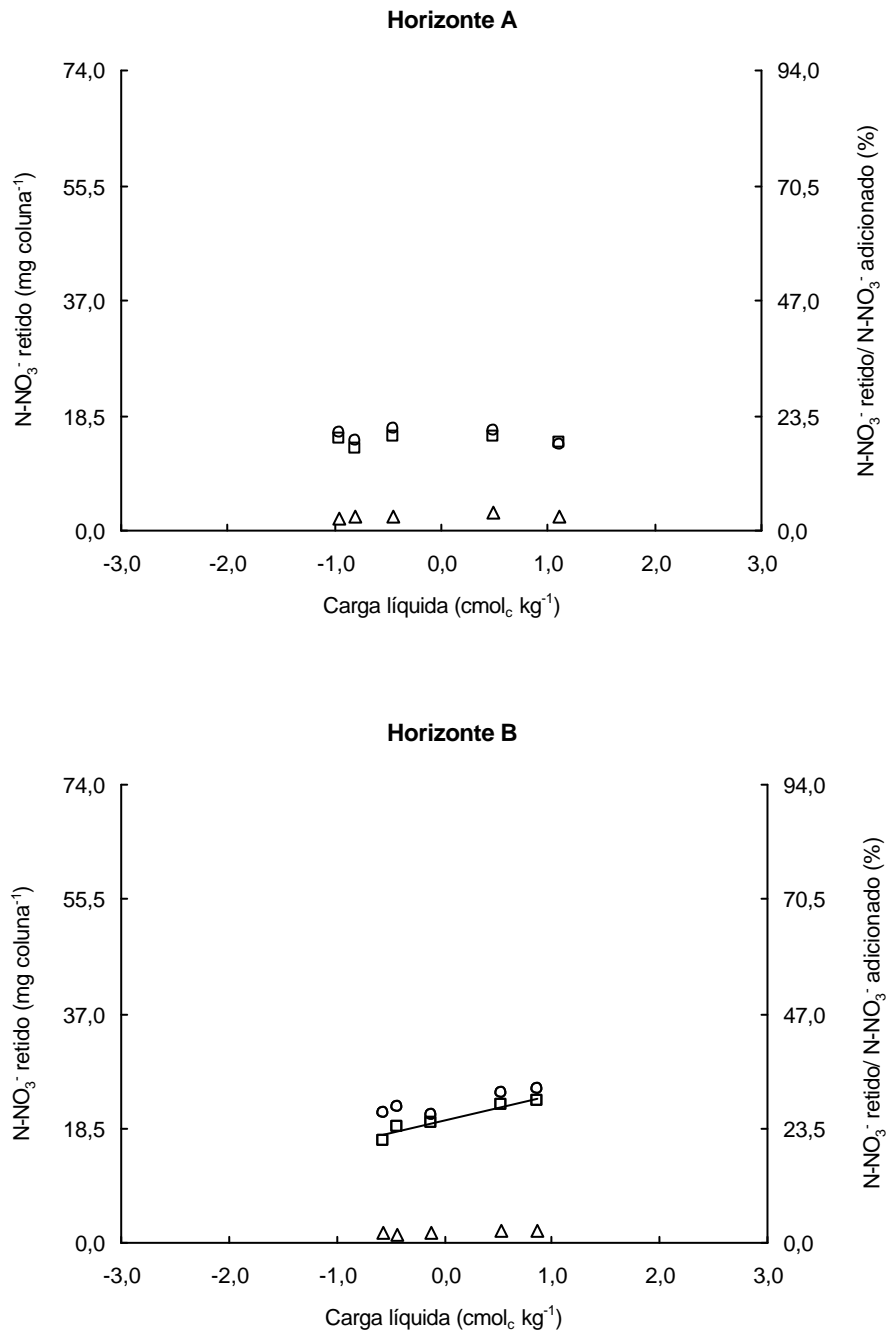


Figura 4: Quantidade de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> retido, em termos absolutos e relativos, nas colunas com os horizontes A e B do Latossolo Vermelho-Amarelo caulínítico textura média, com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de KNO<sub>3</sub> (□) ou Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (○) veiculando 200 mg dm<sup>-3</sup> de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, e com H<sub>2</sub>O (Δ) em volume correspondente a três volumes de poros.

Quadro 5: Equações de regressão relacionando a quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  retido nas colunas, em termos absolutos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e relativos (%), com a variação da carga elétrica líquida nos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbisítico muito argiloso (LVAg) e caulínítico textura média (LVAc), após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e com  $\text{H}_2\text{O}$ , em volumes correspondentes a três volumes de poros

Solo	Hor.	Fonte	$\text{N-NO}_3^-$ retido ( $\text{mg coluna}^{-1}$ )	$R^2$	$\text{N-NO}_3^-$ retido (%)	$R^2$
LVAc	A	$\text{H}_2\text{O}$	$Y = ? = 4,39$		$Y = ? = 5,59$	
		$\text{KNO}_3$	$Y = ? = 13,92$		$Y = ? = 17,72$	
		$\text{Ca(NO}_3)_2$	$Y = ? = 15,19$		$Y = ? = 19,34$	
	B	$\text{H}_2\text{O}$	$Y = ? = 2,83$		$Y = ? = 3,61$	
		$\text{KNO}_3$	$Y = 32,93 + 3,90^{**}x$	0,94	$Y = 41,93 + 4,96^{**}x$	0,94
		$\text{Ca(NO}_3)_2$	$Y = 42,70 + 3,39x - 1,58x^2$	0,85	$Y = 54,37 + 4,31x - 2,01x^2$	0,85
LVAg	A	$\text{H}_2\text{O}$	$Y = ? = 2,69$		$Y = ? = 3,42$	
		$\text{KNO}_3$	$Y = 24,17 + 3,55^{**}x - 0,67x^2$	0,98	$Y = 30,78 + 4,53^{**}x - 0,85x^2$	0,98
		$\text{Ca(NO}_3)_2$	$Y = 27,87 + 2,29^{**}x$	0,92	$Y = 35,48 + 2,92^{**}x$	0,92
	B	$\text{H}_2\text{O}$	$Y = ? = 2,04$		$Y = ? = 2,59$	
		$\text{KNO}_3$	$Y = 41,41 + 12,69^{**}x$	0,98	$Y = 52,73 + 16,15^{**}x$	0,98
		$\text{Ca(NO}_3)_2$	$Y = 47,91 + 9,76^{**}x$	0,93	$Y = 60,99 + 12,43^{**}x$	0,93
LVAc	A	$\text{H}_2\text{O}$	$Y = ? = 2,42$		$Y = ? = 3,08$	
		$\text{KNO}_3$	$Y = ? = 14,43$		$Y = ? = 18,38$	
		$\text{Ca(NO}_3)_2$	$Y = ? = 15,36$		$Y = ? = 19,55$	
	B	$\text{H}_2\text{O}$	$Y = ? = 1,76$		$Y = ? = 2,24$	
		$\text{KNO}_3$	$Y = 19,75 + 4,18^{**}x$	0,90	$Y = 25,14 + 5,32^{**}x$	0,90
		$\text{Ca(NO}_3)_2$	$Y = ? = 22,57$		$Y = ? = 28,74$	

\* e \*\* significativo a 5 e 1 %, respectivamente, pelo teste t.

Destaca-se o efeito do cátion acompanhante sobre a redução da movimentação do nitrato no horizonte B do LVAcr (Figura 2) e nos horizontes A e B do LVAgr (Figura 3). Verificou-se que a eluição do nitrato como  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  implicou em maior adsorção do nitrato do que como  $\text{KNO}_3$ . Para o solo LVAgr percebe-se que tal efeito torna-se mais pronunciado com o aumento das cargas negativas (Figura 3). Efeito semelhante foi registrado por Bolan et al. (1993) ao verificar maior adsorção de sulfato quando adicionado como  $\text{CaSO}_4$  do que como  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , atribuindo ao aumento da quantidade de cargas positivas, proporcionada pela adsorção de cálcio no solo. Estes autores observaram, ainda, que a adsorção de sulfato devido ao  $\text{Ca}^{2+}$  era mais acentuada em solos mais eletronegativos.

As figuras 2, 3 e 4 mostram, ainda, a retenção do nitrato nos solos em termos relativos, ou seja, a relação entre o nitrato recuperado pelo extrator,  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  (1:5), e o nitrato adicionado ao solo. Verificou-se nos horizontes A do LVAcr (Figura 2) e do LVAcm (Figura 4) que aproximadamente 20% do  $\text{N-NO}_3^-$  adicionado permaneceu retido, independente da fonte. Mesmo para o horizonte B do LVAcm, que apresentou aumento significativo na adsorção do nitrato com o aumento das cargas positivas, a retenção de  $\text{N-NO}_3^-$  não ultrapassou 30% do adicionado.

Reforça-se a argumentação sobre maior adsorção do nitrato em solos oxídicos em relação aos cauliniticos ao se comparar a proporção do nitrato no LVAcr (Figura 2) e no LVAgr (Figura 3). Para uma carga positiva líquida no horizonte A, equivalente a  $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , o LVAgr apresentou retenção de 36% e 41% do nitrato, após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente. Estes valores foram cerca de duas vezes maiores do que no LVAcr.

No horizonte B, considerando-se a carga positiva líquida de  $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , a retenção do nitrato no LVAcr foi de 51 e 59%, após eluição com  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente, o que se deve ao menor teor de matéria orgânica. No horizonte B do LVAgr a retenção do nitrato atingiu 85%, utilizando-se ambas fontes para mesma carga líquida. Estes resultados ilustram o efeito da composição mineralógica do solo.

## 5. CONCLUSÕES

1. Verificou-se que o aumento da carga positiva líquida dos solos implicou em maior retenção do nitrato nas colunas de solo, sendo que as maiores quantidades de nitrato retidas foram observadas no solo com composição mineralógica oxídica.

5. Considerando-se os solos caulíníticos, verificaram-se menores quantidades de nitrato retidas no solo com textura média, o qual apresentou, também, menor carga líquida positiva.

6. A aplicação de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  como fluido deslocador aumentou a retenção do nitrato em relação a aplicação de  $\text{KNO}_3$ . Esse efeito foi mais evidente nos solos mais eletronegativos.

7. Observaram-se menores quantidades de nitrato retidas nos horizontes superficiais, sendo esse efeito atribuído ao maior teor de matéria orgânica, acarretando na repulsão do nitrato.

## **CAPÍTULO 3**

### **DIFUSÃO DO NITRATO EM SOLOS COM CARGA VARIÁVEL**

#### **1. RESUMO**

O objetivo do trabalho foi determinar o coeficiente de difusão do nitrato ( $\text{DNO}_3^-$ ) de acordo com a variação da carga elétrica líquida em amostras esterilizadas dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbítico muito argiloso (LVAg) e caulínico textura média (LVAc). Foram adicionadas quantidades de HCl ou NaOH às amostras, de modo a condicionar cinco valores de pH, obtendo-se, assim, cinco condições de carga elétrica líquida. O experimento foi realizado com câmaras de difusão compostas de duas células sobrepostas, cada uma com 5 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro. Solo que recebeu  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  (solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) foi adicionado à célula inferior até 4 cm da borda, sendo colocado uma membrana de celulose nesta superfície. O restante da célula inferior e a célula superior foram preenchidos com solo não adubado. Adotou-se umidade e densidade inerentes a cada solo. Transcorridas 24 h, as células foram separadas, amostrando-se apenas o solo da camada acima da membrana na célula inferior. Determinou-se o  $\text{N-NO}_3^-$  extraído por solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os coeficientes de difusão foram estimados a partir da quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  adicionada na camada abaixo da membrana e da quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  difundido através desta, considerando-se o conteúdo volumétrico de água. Verificou-se que o aumento da carga líquida positiva dos solos implicou em redução no  $\text{DNO}_3^-$ , devido à maior retenção aniônica. Os

menores valores foram observados para o LVAc<sub>m</sub>, atribuído à maior tortuosidade do meio poroso, uma vez que este solo apresentou o menor grau de saturação. Observaram-se maiores  $\text{DNO}_3^-$  nos horizontes A, em razão dos maiores teores de matéria orgânica. Considerando-se o horizonte A dos dois solos argilosos, verificaram-se maiores  $\text{DNO}_3^-$  no LVAc<sub>r</sub>, provavelmente devido à menor tortuosidade e à menor interação do nitrato com as superfícies dos colóides. Nos horizontes B do LVAc<sub>r</sub> e do LVAc<sub>g</sub>, não se observaram diferenças expressivas no  $\text{DNO}_3^-$ . Ficou evidente que além da carga elétrica líquida do solo, a saturação dos poros com água, como determinante do fator de impedância, contribui para definição do  $\text{DNO}_3^-$ .

## NITRATE DIFFUSION IN VARIABLE CHARGE SOILS

### ABSTRACT

The objective of the present work was to determine the nitrate diffusion coefficient ( $D_{NO_3^-}$ ), according to the variation of the liquid electrical charge in sterilized samples of the horizons A and B of the following Red-yellow Latosols: very loamy kaolinitic (LVAc<sub>r</sub>), very loamy gibbsitic (LVAg<sub>r</sub>) and medium texture kaolinitic (LVAc<sub>m</sub>). Amounts of HCl or NaOH were added to the samples, in a way to condition five pH values, thus achieving five liquid electrical charge conditions. The experiment was carried out with diffusion chambers with two cells, one put upon the other, each one with 5 cm of width and 5 cm of diameter. The soil which received  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  of  $N-NO_3^-$  ( $NH_4NO_3$  solution) was added to the inferior cell up to 4 cm from the border, and a cellulose membrane was put on that surface. The rest of the inferior cell and the superior cell were filled with non-fertilized soil. Humidity and density inherent to each soil were adopted. After 24 hours, the cells were separated, and only the soil from the layer over the membrane in the inferior cell was sampled. It was determined the  $N-NO_3^-$  extracted the KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  solution. The diffusion coefficients were estimated according to the amount of  $N-NO_3^-$  added to the layer below the membrane and the amount of  $N-NO_3^-$  diffused through it, considering the volumetrical content of water. It was observed that the increase of the positive liquid charge of the soils provoked a  $D_{NO_3^-}$  reduction, due to the the highest anionic retention. The lowest values were observed for the LVAc<sub>m</sub>, due to a greater porous medium tortuosity, since this soil presented the lowest saturation degree. Higher  $D_{NO_3^-}$  was observed in the horizons A, due to the higher amount of

organic matter. As to the Horizon A of the other two loamy soils, higher  $\text{DNO}_3^-$  was found in the LVAcr, probably due to the lower tortuosity and the lower interaction between the nitrate and the colloid surfaces. In the horizons B of the LVAcr and the LVAgr, no significant differences were found in the  $\text{DNO}_3^-$ . It was evident that, besides the liquid electrical charge of the soil, the saturation of the pores with water, as a determinant of the impedance factor, contributes to the  $\text{DNO}_3^-$  definition.

## 2. INTRODUÇÃO

No solo os nutrientes movimentam-se por fluxo de massa e por difusão. Embora o primeiro desses mecanismos sempre atue, a importância relativa de cada processo depende da natureza do íon. Íons fracamente retidos têm sua cinética no solo altamente influenciada pelo movimento de água, sendo o nitrato um exemplo (Barber, 1995). Entretanto, alguns trabalhos têm ressaltado a importância da difusão do  $\text{NO}_3^-$ , da solução do solo para o interior de agregados, contribuindo para reduzir perdas por lixiviação (Wong et al., 1990; Esala & Leppänen, 1998).

Evidência da importância da difusão foi, também, relatada por Gregory et al. (1979) ao verificar que grande parte do nitrato absorvido pelo trigo durante a estação de crescimento ocorreu devido a sua movimentação por difusão dos agregados até as raízes.

A difusão de íons na solução do solo difere da difusão em solução pura, devido à tortuosidade do percurso ao longo da rede de poros e à interação com a fase sólida. Desta forma, fatores que alteram o percurso do íon e modificações no balanço de cargas elétricas, terão influência sobre a difusão.

Adaptando-se a primeira Lei de Fick para estudos sobre a mobilidade de solutos e íons na solução do solo, a difusão pode ser descrita por (Wild, 1981):

$$D_s = D_l \theta f_l (dC_l/dC_o) \quad (1)$$

em que,  $D_s$  é o coeficiente de difusão do íon no solo, em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ;  $D_l$  é o coeficiente de difusão do íon em solução aquosa, em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ;  $\theta$  é o conteúdo volumétrico de

água no solo, em  $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ;  $f_i$  é o fator de impedância, adimensional e  $dC/dC_0$  é o inverso da capacidade tampão do íon.

Por meio da determinação do coeficiente de difusão, vários estudos têm sido realizados visando elucidar os componentes que influenciam a difusão dos íons no solo. Nesses estudos, têm se utilizado câmaras preenchidas com amostras de terra fina seca ao ar (TFSA), o que implica na destruição dos agregados de maior tamanho presentes em condições naturais. Barraclough & Tinker (1981), observaram que a difusividade de brometo em TFSA foi equivalente à difusividade em amostras indeformadas, em condições onde o conteúdo de água não era limitante. Concluíram que os resultados assim obtidos permitem a extrapolação para condições naturais. O movimento de brometo tem sido usado para simular a mobilidade de nitrato devido ao comportamento similar, com a vantagem de não sofrer transformações por processos químicos ou biológicos (Silvertooth et al., 1992).

Verifica-se, pela equação 1, que o aumento do coeficiente de difusão está relacionado com o aumento do conteúdo volumétrico de água (Hira & Singh, 1977; Rao & Datta, 1985) e da concentração do nutriente no solo (Nye, 1979). Além disso, ele aumenta com a diminuição do teor de argila, que altera  $dC/dC_0$  e  $f_i$  (So & Nye, 1989; Olesen et al., 1999), e da viscosidade da água, que modifica  $f_i$  (Hira & Singh, 1977; Novais & Smyth, 1999).

A compactação do solo é outro fator que pode alterar o coeficiente de difusão, dependendo do íon em estudo, por modificar o conteúdo volumétrico de água e a tortuosidade (Hira & Singh, 1977). Estes autores verificaram que o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , caracterizado pela alta afinidade com os sítios de adsorção, teve o coeficiente de difusão incrementado pelo aumento da densidade de 1,25 a 1,60  $\text{g cm}^{-3}$ , tanto em solo argiloso como em solo arenoso. Com o incremento da densidade do solo para 1,75  $\text{g cm}^{-3}$ , o coeficiente de difusão decresceu devido ao aumento da interação entre solo e o P em solução. Com a diminuição do conteúdo de água, o efeito da densidade sobre o coeficiente de difusão foi menos expressivo, indicando que o conteúdo de água passa a ser mais limitante para o transporte. Para  $\text{Cl}^-$ , ânion caracterizado pela baixa afinidade pelas superfícies adsorventes dos colóides do solo, verificaram que o coeficiente de difusão aumentou com o aumento da densidade dos solos, em toda faixa estudada (1,25 a 1,75  $\text{g cm}^{-3}$ ). Resultados divergentes foram observados por Reddy et al. (1980) e

Ma et al. (1999), onde o aumento da densidade proporcionou diminuição do coeficiente de difusão do nitrato em solo de textura média saturado.

Além das características físicas do solo, as suas características eletroquímicas conduzem a diferentes coeficientes de difusão. Vários trabalhos demonstram que o incremento em cargas positivas nos solos retarda significativamente o movimento de nitrato (Kinjo & Pratt, 1971a; Toner et al., 1989; Eick et al., 1999; Qafoku et al., 2000; Qafoku & Sumner, 2001). Wang & Yu (1989b) observaram aumento no coeficiente de difusão do nitrato devido à elevação do pH de solos que predominavam colóides com cargas variáveis. No entanto, em solo com predomínio de minerais silicatados do tipo 2:1, com alta densidade de cargas negativas permanentes, este efeito não foi evidenciado.

Aliado aos fatores de natureza física e química, a atividade microbiana influencia a difusão, principalmente para o nitrato, devido aos processos de denitrificação e imobilização, que causam diminuição da concentração de  $\text{N-NO}_3^-$  na solução do solo e, conseqüentemente, diminuição da difusão. Petersen et al. (1996), por exemplo, constatou que a denitrificação em solos sob pastagem limitou a difusão de nitrato.

Este trabalho objetivou determinar o coeficiente de difusão do nitrato de acordo com a variação da carga elétrica líquida de amostras dos horizontes A e B de três Latossolos Vermelho-Amarelos, com diferentes composições mineralógicas e texturais.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

O coeficiente de difusão do nitrato no solo foi determinado em câmaras de difusão, baseando-se no método proposto por Schofield & Graham-Bryce (1960) e também usado por Hira & Singh (1977), utilizando-se amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbissítico muito argiloso (LVAgr) e caulínico textura média (LVAc). Os solos foram condicionados a cinco valores de cargas líquidas, sendo os procedimentos para este ajuste descritos no Capítulo 2. Preparados os materiais, foram separadas duas subamostras, uma das quais recebeu  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ , por meio de solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . O experimento foi conduzido em blocos casualizados com três repetições.

As câmaras de difusão consistiram de duas células de PVC sobrepostas, cada uma com 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, sendo as paredes internas revestidas com parafina. A célula inferior foi montada sobre uma superfície de isopor, sendo fixada à célula superior com fita adesiva.

O solo com N foi acondicionado na célula inferior até altura de 4 cm, em quantidade suficiente para atingir as densidades inerentes a cada solo, indicadas no quadro 1 do Capítulo 1. Além da densidade, a umidade foi peculiar a cada solo, correspondendo a 80% da quantidade de água retida a  $-10 \text{ kPa}$  para o LVAc e 90% para o LVAgr e o LVAc (Quadro 1 do Capítulo 1). Esses teores de água foram definidos, objetivando o adequado acondicionamento dos solos nas câmaras. Sobre o solo adubado foi colocada uma membrana de celulose, utilizada no extrator de Richards para determinar o potencial da água no solo. A membrana, cortada no mesmo diâmetro da câmara, foi previamente saturada com água

deionizada na câmara de difusão. O volume restante da célula inferior e a totalidade da célula superior foram preenchidos com solo sem receber N, mantendo-se as respectivas densidades e umidades. Após serem preenchidas com o solo, as câmaras foram vedadas para evitar a evaporação de água e mantidas à temperatura de  $30^{\circ}\text{C} \pm 1$ .

Transcorrido 24 horas, as câmaras foram desmontadas, descartando o solo que preencheu a célula superior. A camada de 1 cm de solo sobre a membrana foi amostrada coletando-se a parte central, com auxílio de um anel de PVC com 2,5 cm de diâmetro. As amostras foram secadas a  $105^{\circ}\text{C}$  e passadas por peneira com malha de 2 mm. Extraiu-se o nitrato com  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  numa relação solo:solução de 1:5, determinando-o por colorimetria (Yang et al., 1998).

O coeficiente de difusão do nitrato foi calculado pela equação:

$$Q/Q_{\infty} = (2/L) (D\text{NO}_3^- t/\pi)^{1/2}$$

em que,  $D\text{NO}_3^-$  é o coeficiente de difusão de nitrato ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ );  $Q_t$  é a quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  que difundiu para a seção não adubada em um tempo  $t$  ( $8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$ ), sendo obtida pela diferença entre o  $\text{N-NO}_3^-$  quantificado na seção de difusão e o  $\text{N-NO}_3^-$  nativo;  $Q_{\infty}$  é a quantidade de  $\text{N-NO}_3^-$  adicionada à seção de comprimento  $L$  (4 cm).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação dos coeficientes de difusão de nitrato ( $\text{DNO}_3^-$ ) de acordo com as cargas elétricas líquidas nos horizontes A e B dos solos em estudo está representada na figura 1. Verifica-se que o incremento na carga positiva líquida implicou em redução do  $\text{DNO}_3^-$ , independente do solo e do horizonte.

Os resultados obtidos corroboram com os registrados por Wang & Yu (1989a; 1989b), que relataram aumento do  $\text{DNO}_3^-$  com o aumento do pH de solos altamente intemperizados. Concluíram que o aumento do  $\text{DNO}_3^-$  ocorreu devido ao incremento de cargas negativas na superfície dos óxidos e da caulinita. Não observaram, porém, variação significativa no  $\text{DNO}_3^-$  em função do pH para solos com predomínio de illita e vermiculita, com alta densidade de cargas negativas permanentes.

A magnitude dos valores encontrados para o  $\text{DNO}_3^-$  foi da ordem de  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , caracterizando uma mobilidade no solo cerca de 10.000 vezes maior que a de fósforo, que é da ordem de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Hira & Singh, 1977; Novais & Smyth, 1999). Reddy et al. (1980), trabalhando com colunas de solo de textura média, saturado, encontraram valores de  $\text{DNO}_3^-$  na ordem de  $1,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , enquanto Ma et al. (1999), trabalhando nas mesmas condições, com o mesmo tipo de solo, observaram valores de  $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Esta variação pode ser devido as diferentes densidades do solo, considerando que Reddy et al. (1980) trabalharam com densidade  $1,14 \text{ g cm}^{-3}$  e Ma et al. (1999) com  $1,30 \text{ g cm}^{-3}$ .

Maiores  $\text{DNO}_3^-$  foram registrados no horizonte A, para todos os solos (Figura 1). Pressupõe-se que as cargas elétricas negativas proporcionadas pela

matéria orgânica no horizonte A dos solos causam repulsão do nitrato, diminuindo sua adsorção no solo (Black & Waring, 1976a; Hartemink et al., 1996; Oliveira et al., 2000). Além de condicionar maior quantidade de cargas negativas, a matéria orgânica é capaz de ocupar preferencialmente sítios com cargas positivas em relação ao nitrato (Marcano-Martinez & McBride, 1989).

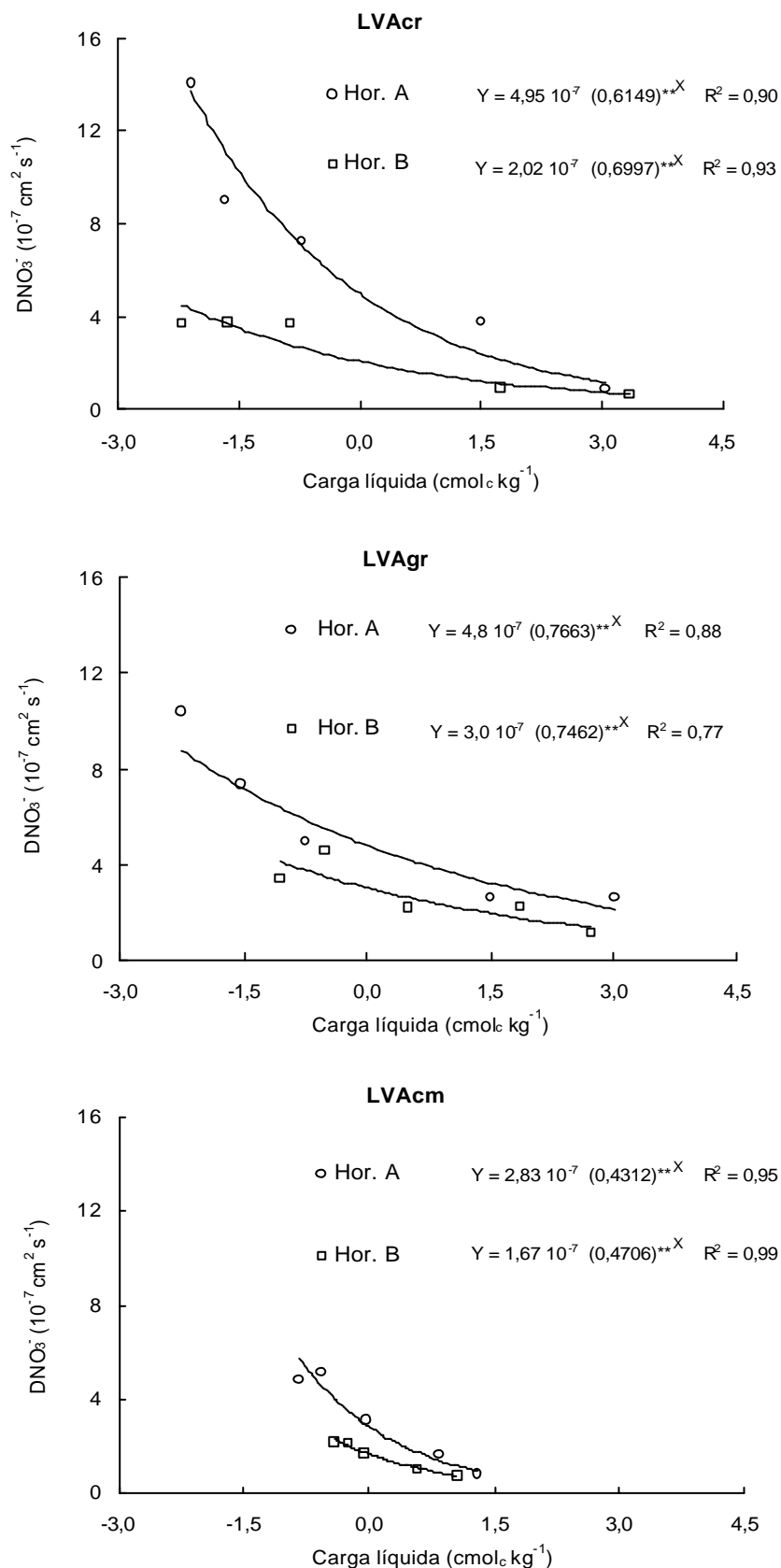


Figura 1: Variação no coeficiente de difusão do nitrato de acordo com a carga elétrica líquida em amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico textura média (LVAcM).

Os menores  $\text{DNO}_3^-$  observados para o LVAcm (Figura 1), podem ser atribuídos à maior tortuosidade da trajetória percorrida pelo nitrato. A tortuosidade do meio poroso é o principal componente do fator de impedância, que não é facilmente determinado. No entanto, segundo Ruiz et al. (1988), o grau de saturação pode ser utilizado como um indicativo da tortuosidade. Assim, os menores graus de saturação observados para o LVAcm colaboram para explicar os menores valores de  $\text{DNO}_3^-$  (Quadro 1).

Segundo Novais & Smyth (1999), solos arenosos conferem uma trajetória mais tortuosa acarretando em menor difusão. Entretanto, Ruiz et al. (1988) relataram que tais relações variam com o grau de saturação do solo. Estes autores verificaram que, próximos a saturação, a tortuosidade em solos arenosos é menor do que em solos argilosos. Com a perda de água esvaziam-se os grandes poros, diminuindo o grau de saturação, o que implica em aumento proporcionalmente maior da tortuosidade no solo arenoso do que no solo argiloso.

Considerando-se o horizonte A dos dois solos argilosos, cujos teores de matéria orgânica são similares, verificaram-se maiores  $\text{DNO}_3^-$  no LVAcr (Figura 1), o que pode ser atribuído, em parte, ao maior grau de saturação (Quadro 1), além da presença de cargas negativas permanentes, conforme o quadro 4 do Capítulo 1, proporcionando maior repulsão do nitrato. Os menores  $\text{DNO}_3^-$  encontrados no LVAgr estão, também, relacionados à natureza oxídica da fração argila. Conforme mostrado no Capítulo 2, o horizonte A do LVAgr reteve maiores quantidades de nitrato do que no LVAcr. Wang & Yu (1989b), verificaram que o incremento em 25% nos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em solos predominantemente caulíníticos reduziu em 51% o  $\text{DNO}_3^-$ , devido ao aumento de cargas positivas.

Nos horizontes B dos solos LVAcr e LVAgr, que apesar da mineralogia distinta, apresentaram os teores de matéria orgânica semelhantes e menores que no horizonte A, não se observaram diferenças expressivas no  $\text{DNO}_3^-$  (Figura 1). Pode-se inferir que a maior tortuosidade no LVAcr, indicada pelo menor grau de saturação (Quadro 1), pode ter limitado a difusão em relação ao LVAgr. A maior facilidade de transporte no LVAgr, devido à maior grau de saturação com água, pode ter contribuído para amenizar a interação do nitrato com as superfícies oxídicas eletropositivamente carregadas. Essas combinações explicariam a obtenção dos  $\text{DNO}_3^-$  relativamente semelhantes para os dois solos.

Quadro 1: Porosidade (P), umidade em base volumétrica ( $\theta$ ) e grau de saturação ( $\theta_s$ ) em amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc<sup>r</sup>), gibbsítico muito argiloso (LVAg<sup>r</sup>) e caulínítico textura média (LVAc<sup>m</sup>).

Solo	Hor.	P	$\theta$	$\theta_s$
			$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	
LVAc <sup>r1/</sup>	A	0,595	0,234	0,393
	B	0,637	0,226	0,355
LVAg <sup>r2/</sup>	A	0,636	0,242	0,381
	B	0,616	0,263	0,427
LVAc <sup>m2/</sup>	A	0,540	0,086	0,159
	B	0,554	0,085	0,153

<sup>1/</sup> e <sup>2/</sup> 80 e 90 % da água retida a - 10 kPa, respectivamente.

## 5. CONCLUSÕES

1. O coeficiente de difusão do nitrato foi da ordem de  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , coerente com os valores comumente citados na literatura.
2. Verificou-se que o aumento da carga positiva dos solos implicou em redução no coeficiente de difusão do nitrato.
3. Observaram-se maiores coeficientes de difusão do nitrato nos horizontes A do que nos horizontes B, ressaltando o efeito da matéria orgânica.
4. Para os dois solos argilosos, verificou-se, no horizonte A, maior coeficiente de difusão do nitrato no solo caulínítico em relação ao gibbsítico. Nos horizontes B, não se observaram diferenças expressivas no coeficiente de difusão do nitrato.
5. Além da carga elétrica líquida do solo, a saturação dos poros com água, como determinante do fator de impedância, contribui para definição do coeficiente de difusão do nitrato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDISCOTT, T.M.; WHITMORE, A.P. & POWLSON, D.S. Farming, fertilizers and the nitrate problem. C.A.B. International, Wallingford, 1991.
- ALLEONI, L. R.F. & CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo: Proposição de nomenclatura. Bol. Inform. SBCS, 18:5-11, 1993.
- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO Jr, E.S.; SOUZA, R.B. de & FONSECA, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 131p.
- BARBER, S.A. Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach. New York, John Wiley, 1995. 414p.
- BARRACLOUGH, P.B. & TINKER, P.B. The determination of ionic diffusion coefficient in field soils. I. Diffusion coefficient in sieved soils in relation to water content and bulk density. J. Soil Science, 32:225-236, 1981.
- BELLINI, G.; SUMNER, M.E.; RADCLIFFE, D.E. & QAFOKU, N.P. Anion transport through columns of highly weathered acid soil: Adsorption and retardation. Soil Sci. Soc. Am. J., 60:132-137, 1996.
- BLACK, A.S. & WARING, S.A. Adsorption of nitrate, chloride, and sulfate by some highly weathered soils from south-east Queensland. Aust. J. Soil Res., 17:271-282, 1979.
- BLACK, A.S. & WARING, S.A. Nitrate leaching and adsorption in a Krasnozem from Redland Bay, Qld. II Soil factors influencing adsorption. Aust. J. Soil Res., 14:181-188, 1976a.
- BLACK, A.S. & WARING, S.A. Nitrate leaching and adsorption in a Krasnozem from Redland Bay, Qld. III Effect of nitrate concentration on adsorption and movement in soil columns. Aust. J. Soil Res., 14:189-195, 1976b.
- BOLAN, N.S.; SYERS, J.K. & SUMNER, M.E. Calcium-induced sulfate adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 57:691-696, 1993.

- BORGGGAARD, O.K. Influence of iron oxides on the non-specific anion (chloride) adsorption by soil. *J. Soil Science.*, 35:71-78, 1984.
- CAMARGO, O.A. & ALLEONI, L.R.F. Alguns métodos e terminologias em eletroquímica de solos. In.: ALVAREZ V., V.H.; FONTES, L.E.F. & FONTES, M.P.F. (eds.). *O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado*. Viçosa, MG, SBCS, Universidade Federal de Viçosa, 1996, p 475-484.
- COSTA, L.M. da; MORAIS, E.J.; RIBEIRO, A.C. & FONSECA, S. da. Cargas elétricas de um Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes coberturas florestais. *R. Ceres*, 31:351-359, 1984.
- DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (Metodologia). *Bol. de extensão nº 29, 2ª ed.*, Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.
- EICK, M.J.; BRADY, W.D. & LYNCH, C.K. Charge properties and nitrate adsorption of some acid Southeastern soils. *J. Env. Qual.*, 28:138-144, 1999.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed., EMBRAPA-CNPQ, Rio de Janeiro 1997. 212p.
- ESALA, M. & LEPPÄNEN, A. Leaching of <sup>15</sup>N-labeled fertilizer nitrate in undisturbed soil columns after simulated heavy rainfall. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:1221-1238, 1998.
- ESPINOZA, W.; GAST, R.G. & ADAMS Jr, R.S. Charge characteristics and nitrate retention by two Andepts from South-Central Chile. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39:842-846, 1975.
- FERNANDES FILHO, E.I.; RUIZ, H.A.; PAIVA, A.Q. & SILVA, A.P. Carga Zero: Software para determinação do ponto de carga zero (PCZ). In: XXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Viçosa, 1995. *Anais ... Viçosa: SBCS, 1995*, p.206-206.
- FERNANDES, M.S. & ROSSIELO, R.O.P. Mineral nitrogen in plant physiology and plant nutrition. *Crit. Rev. Plant Sci.*, 14:111-148, 1995.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. de; & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 58:627-646, 2001.
- GILLMAN, G.P. & UEHARA, G. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: II. Experimental. *Soil Sci. Am. J.*, 44:252-255, 1980.
- GREGORY, P.J.; CRAWFORD, D.V. & MCGOWAN, M. Nutrient relations of winter wheat. 2. Movement of nutrients to the root and their uptake. *J. Agric. Sci.*, 93:495-504, 1979.
- HARTEMINK, A.E.; BURESH, R.J.; JAMA, B. & JANSSEN, B.H. Soil nitrate and water dynamics in sesbania fallows, weed fallows, and maize. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:568-574, 1996.

- HIRA, G.S. & SINGH, N.T. Observed and predicted rates of phosphorus diffusion in soils of varying bulk density and water content. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:537-540, 1977.
- KATOU, H.; CLOTHIER, B.E. & GREEN, S.R. Anion transport involving competitive adsorption during transient water flow in an Andisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:1368-1375, 1996.
- KINJO, T. & PRATT, P.F. Nitrate adsorption: I. In some acid soils of Mexico and South America. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:722-725, 1971a.
- KINJO, T. & PRATT, P.F. Nitrate adsorption: II. In competition with chloride, sulfate, and phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:725-728, 1971b.
- KINJO, T.; KIEHL, E.J. & PRATT, P.F. Movimento do nitrato em colunas de terra de um Latossolo. *R. Bras. Ci. Solo*, 2:106-109, 1978.
- KINNIBURGH, D.G.; SYERS, J.K. & JACKSON, M.L. Specific adsorption of trace of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:464-470, 1975.
- LI, Y.C.; ALVA, A.K.; CALVERT, D.V. & BANKS, D.J. Adsorption and transport of nitrate and bromide in a Spodosol. *Soil Sci.* 160:400-404, 1995.
- MA, L., LINDAU, C.W., HONGPRAYOON, C., BURHAN, W., JANG, B.C., PATRICK, W.H. Jr., & SELIM, H.M. Modeling urea, ammonium, and nitrate transport and transformations in flooded soil columns. *Soil Sci.*, 164:123-132, 1999.
- MAGALHÃES, A.F. & PAGE, A.L. Características das cargas elétricas dos solos da Zona da Mata de Pernambuco. I. Determinação das cargas de superfície. *R. Bras. Ci. Solo*, 8:173-177, 1984a.
- MAGALHÃES, A.F. & PAGE, A.L. Características das cargas elétricas dos solos da Zona da Mata de Pernambuco. II. Avaliação comparativa entre métodos de determinação. *R. Bras. Ci. Solo*, 8:179-182, 1984b.
- MARCANO-MARTINEZ, E. & McBRIDE, M.B. Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:1040-1045, 1989.
- McLAUGHLIN, J.R.; RYDEN, J.C. & SYERS, J.K. Sorption of inorganic phosphate by iron-and aluminium-containing components. *J. Soil Sci.* 32:365-377, 1981.
- MORAIS, I.F.; PAGE, A.L. & LUND, L.J. The effect of pH, salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of brazilian tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:521-527, 1976.
- NETTO, A.R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1996, 144p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).

- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, Departamento de solos, 1999. 399p.
- NYE, P.H. Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. *Adv. Agron.*, 31:225-272, 1979.
- OLESEN, T.; MOLDRUP, P. & GAMST, J. Solute diffusion and adsorption in six soils along a texture gradient. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:519-524, 1999.
- OLIVEIRA, J.R.A.; VILELA, L. & ANGELAYARZA, M. Adsorção de nitrato em solos de cerrado do Distrito Federal. *Pesq. Agropec. Bras.*, 35:1199-1205, 2000.
- PARKER, J.C.; ZELAZNY, L.W.; SAMPATH, S. & HARRIS, W.G. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:668-674, 1979.
- PETERSEN, S.O.; NIELSEN, T.H.; FROSTEGÅRD, Å & OLESEN, T. O<sub>2</sub> uptake, C metabolism and denitrification associated with manure hot-spots. *Soil Biol. Biochem.*, 28:341-349, 1996.
- QAFOKU, N.P. & SUMNER, M.E. Retention and transport of calcium nitrate in variable charge subsoils. *Soil Sci.* 166:297-307, 2001.
- QAFOKU, N.P.; SUMNER, M.E. & RADCLIFFE, D.E. Anion transport in columns of variable charge subsoils: Nitrate and chloride. *J. Env. Qual.*, 29:484-493, 2000.
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36: 587-593, 1972.
- RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia.* 32:337-347, 1973.
- RAO, M.S. & DATTA, B. Influence of soil physical properties on diffusion and uptake of phosphorus. *Soil moisture. Int. Agroph.* 2:201-211, 1986.
- RASIAH, V. & ARMOUR, J.D. Nitrate accumulation under cropping in the Ferrosols of Far North Queensland wet tropics. *Aust. J. Soil Res.*, 39:329-341, 2001.
- REDDY, K.R., PATRICK, W.H. Jr. & PHILLIPS, R.E. Evaluation of selected processes controlling nitrogen loss in a flooded soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:1241-1246, 1980.
- ROSE, S. Anion adsorption and desorption characteristics of a Piedmont Ultisol: Some implications for the fate of sulfate deposition. *Water, Air, Soil Poll.*, 101:333-347, 1998.
- RUIZ, H.A.; FERNANDES, B.; NOVAIS, R.F., ALVAREZ V., V.H. & FERREIRA, P.A. Efeito do conteúdo de água sobre os níveis críticos de fósforo em dois Latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 12:43-48, 1988.

- SCHOFIELD, R.K. & GRAHAM-BRYCE, I.J. Diffusion in soils. *Nature*, 188:1048-1049, 1960.
- SILVERTOOTH, J.C.; WATSON, J.E.; MALCUIT, J.E. & DOERGE, T.A. Bromide and nitrate movement in an irrigated cotton production system. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:548-555, 1992.
- SINGH, B.R. & KANEHIRO, Y. Adsorption of nitrate in amorphous and kaolinitic Hawaiian soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33:681-683, 1969.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R. & VELLOSO, A.C.X. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: III. Erros na avaliação das cargas. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:19-24, 1990b.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C. X. & SANTOS, G.A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: II. Quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:13-17, 1990a.
- SO, H.B. & NYE, P.H. The effect of bulk density, soil water content and soil type on the diffusion of chloride in soil. *J. Soil Sci.*, 40:743-749, 1989.
- SPOSITO, G. On the measurement of permanent charge in Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1058-1059, 1983.
- SPOSITO, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia*, 43:169-176, 1989.
- TESSENS, E. & ZAYUAH, S. Positive permanent charge in Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1103-1106, 1982.
- TONER, C.V.; SPARKS, D.L. & CARSKI, T.H. Anion exchange chemistry of middle atlantic soils: Charge properties and nitrate retention kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:1061-1067, 1989.
- UEHARA, G & GILLMAN, G.P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: II. Theory. *Soil Sci. Am. J.*, 44:250-252, 1980.
- WANG, E.J. & YU, T.R. Diffusion of Ions in Variable-charge Soils: 1. Determining diffusion coefficients with miniature ion-selective electrodes. *Soil Sci.*, 147:34-39, 1989a.
- WANG, E.J. & YU, T.R. Diffusion of ions in variable-charge soils: 2. Effect of soil surface charge on diffusion coefficients of cations and anions. *Soil Sci.*, 147:91-96, 1989b.
- WILD, A. Mass flow and diffusion. In: GREENLAND, D.J. & HAYNES, M.H.B., ed. *The chemistry of soil processes*. Chichester, John Wiley, 1981. p.37-80.
- WONG, M.T.F.; HUGHES, R. & ROWELL. D.L. The retention of nitrate in acid soils from the tropics. *Soil Use Man.*, 6:72-74, 1990.

WONG, M.T.F.; WILD, A. & JUO, A.S.R. Retarded leaching of nitrate measured in monolith lysimeters in south-east Nigeria. *J. Soil Sci.*, 38:511-518, 1987.

YANG, J.E., SKOGLEY, E.O; SCHAFF, B.E. & KIM, J.J. A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin, and extracts. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62:1108-1115, 1998.

## **APÊNDICE**

Quadro 1A: Distribuição dos teores de  $\text{N-NO}_3^-$  em oito seções de 2,5 cm de espessura nas colunas com horizontes A e B do Latossolo Vermelho-Amarelo caulinitico muito argiloso, com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e com  $\text{H}_2\text{O}$ , em volumes correspondentes a três volumes de poros

Hor.	Camada	Carga líquida ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )														
		2,28			1,01			-1,13			-1,88			-2,17		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$
A	(cm)	$\text{mg kg}^{-1}$														
	0-2,5	7,46	29,34	35,07	7,06	32,69	32,02	9,61	29,17	35,49	7,13	26,42	29,32	7,77	29,62	36,86
	2,5-5	7,87	30,02	36,71	7,39	32,34	32,41	9,46	28,81	34,93	6,91	25,02	27,97	7,23	28,61	35,48
	5-7,5	8,44	29,08	35,22	7,47	33,00	32,44	9,59	27,76	34,58	7,24	26,48	29,29	7,92	27,23	37,20
	7,5-10	8,60	24,47	33,52	7,49	33,48	31,29	9,77	28,71	33,41	7,31	26,27	32,23	7,83	24,63	32,74
	10-12,5	8,53	27,69	31,56	7,47	33,29	29,85	9,85	27,60	33,71	7,45	24,14	28,78	7,98	24,09	26,70
	12,5-15	9,24	27,58	31,50	8,13	31,60	29,15	9,75	26,74	35,25	7,89	24,24	29,08	8,27	24,12	25,97
	15-17,5	9,04	23,96	28,58	8,04	31,60	27,96	9,99	26,61	33,19	7,84	24,15	29,94	8,43	24,85	26,37
	17,5-20	8,88	25,69	31,40	8,25	32,80	28,21	9,71	27,29	32,31	8,21	23,47	29,55	8,55	27,71	26,44
		Carga líquida ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )														
		2,56			1,53			-1,04			-1,82			-2,32		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$
B		$\text{mg kg}^{-1}$														
	0-2,5	5,64	79,41	68,18	4,90	72,18	85,80	6,21	60,11	68,93	5,08	62,93	81,82	4,77	46,48	60,46
	2,5-5	5,86	92,75	80,30	4,57	79,02	93,77	5,63	63,65	72,88	5,72	59,51	79,39	4,29	45,64	56,92
	5-7,5	6,74	100,21	82,21	5,24	84,04	93,73	6,00	64,71	73,70	5,22	59,29	81,01	4,66	46,17	58,12
	7,5-10	6,64	104,15	81,42	6,46	85,15	95,74	5,66	64,81	73,96	4,94	57,11	78,05	4,29	46,25	53,75
	10-12,5	6,98	101,05	81,81	8,02	85,08	94,81	6,28	57,80	69,99	5,05	58,89	77,07	4,77	44,76	52,79
	12,5-15	7,51	97,25	80,79	7,86	85,37	96,13	5,76	64,42	66,61	4,92	58,80	78,09	4,58	39,71	52,67
	15-17,5	8,11	87,76	71,01	8,26	79,89	94,16	6,68	63,34	74,48	4,98	57,77	74,61	4,84	39,69	43,02
	17,5-20	8,87	76,97	66,09	9,23	84,57	95,55	5,84	59,54	72,44	5,70	57,35	57,30	4,57	36,90	38,42

Quadro 2A: Distribuição dos teores de  $\text{N-NO}_3^-$  em oito seções de 2,5 cm de espessura nas colunas com horizontes A e B do Latossolo Vermelho-Amarelo gibbsítico muito argiloso, com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e com  $\text{H}_2\text{O}$ , em volume correspondente a três volumes de poros

Hor.	Camada	Carga líquida ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )														
		2,58			1,00			-1,23			-1,95			-2,38		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$
A	(cm)	$\text{mg kg}^{-1}$														
	0-2,5	6,10	57,24	66,39	6,93	47,56	53,62	5,58	37,89	56,08	6,57	33,58	55,28	4,42	31,57	43,38
	2,5-5	6,53	60,91	73,97	6,88	54,93	60,10	5,08	37,49	56,77	5,91	35,28	51,39	4,37	28,43	40,91
	5-7,5	6,50	67,88	76,56	6,81	55,19	66,41	5,46	43,49	54,80	5,80	32,95	55,93	4,29	29,33	34,36
	7,5-10	6,46	68,64	81,08	6,86	53,75	65,34	5,11	41,87	58,60	6,28	31,39	52,24	4,50	25,00	32,41
	10-12,5	6,49	61,26	84,99	7,06	63,23	69,12	5,49	41,02	60,17	6,04	31,52	46,94	4,71	21,35	33,53
	12,5-15	6,82	65,32	86,58	7,08	59,13	69,03	5,17	41,67	55,54	6,20	31,65	48,29	4,52	20,62	34,62
	15-17,5	6,59	61,24	85,35	7,30	60,46	72,77	5,54	45,02	57,77	6,20	32,89	51,56	4,68	20,68	34,32
	17,5-20	6,62	65,77	87,33	7,48	58,67	71,37	5,27	47,57	60,14	6,22	31,25	49,16	4,68	20,55	34,68
		Carga líquida ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )														
		2,28			1,75			-0,05			-0,85			-1,27		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$
B		$\text{mg kg}^{-1}$														
	0-2,5	3,73	159,00	149,40	4,18	130,48	140,90	4,62	96,68	105,99	3,47	71,16	104,54	4,27	54,21	76,28
	2,5-5	3,66	186,13	179,73	4,15	144,18	166,08	4,23	95,70	100,50	3,60	71,20	102,67	4,07	52,41	76,69
	5-7,5	3,58	188,29	165,93	3,84	143,36	157,24	4,88	90,18	100,22	3,39	68,79	101,89	3,64	49,78	71,03
	7,5-10	4,62	179,50	164,44	4,10	136,37	150,88	3,87	88,68	96,37	3,44	68,17	101,74	3,42	52,42	66,86
	10-12,5	6,14	160,39	153,67	4,21	133,15	146,54	4,80	84,17	107,02	3,29	68,47	96,75	3,29	52,39	67,38
	12,5-15	8,45	134,01	136,05	4,10	118,13	139,87	3,60	93,45	91,92	3,47	64,59	93,98	3,32	51,88	66,43
	15-17,5	9,93	113,01	106,68	4,23	113,04	137,97	4,75	85,05	95,33	3,47	62,93	87,02	4,27	51,08	59,46
	17,5-20	7,05	92,59	95,78	4,62	98,82	108,08	4,34	89,15	85,98	3,73	58,43	80,71	3,46	53,99	50,13

Quadro 3A: Distribuição dos teores de  $\text{N-NO}_3^-$  em oito seções de 2,5 cm de espessura nas colunas com horizontes A e B do Latossolo Vermelho Amarelo caulinitico textura média, com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e com  $\text{H}_2\text{O}$ , em volume correspondente a três volumes de poros

Hor.	Camada	Carga líquida ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )														
		1,10			0,49			-0,45			-0,80			-0,96		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
A	(cm)	$\text{mg kg}^{-1}$														
	0-2,5	3,27	21,07	20,69	4,91	20,94	22,26	3,90	24,49	24,50	3,44	20,60	22,50	3,14	23,12	23,99
	2,5-5	3,27	18,50	20,11	4,50	20,71	22,40	3,07	19,88	24,02	3,31	19,73	20,34	2,80	22,69	23,76
	5-7,5	3,29	18,95	20,19	4,09	22,28	23,20	3,31	20,41	22,80	3,31	17,71	20,08	2,97	22,64	23,44
	7,5-10	3,32	18,80	19,00	4,04	20,79	22,38	3,12	20,20	23,67	3,04	17,43	19,78	3,08	20,29	24,62
	10-12,5	3,43	19,49	19,43	3,75	20,63	22,38	3,36	21,81	23,60	3,15	17,37	20,99	3,00	20,82	23,31
	12,5-15	3,27	19,55	18,92	3,86	21,18	22,59	3,36	21,56	21,47	3,47	17,57	19,92	3,03	20,92	20,99
	15-17,5	3,76	20,30	18,48	4,20	21,16	22,63	3,44	20,25	22,37	3,18	18,66	19,55	2,98	19,88	21,10
	17,5-20	3,45	22,13	19,45	4,22	22,95	23,82	3,12	22,23	25,16	3,17	19,78	19,37	3,05	22,56	19,65
		Carga líquida ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )														
		0,87			0,53			-0,11			-0,44			-0,56		
		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
B		$\text{mg kg}^{-1}$														
	0-2,5	2,78	31,55	33,97	3,21	30,04	33,07	2,75	26,80	26,87	2,08	29,13	34,07	2,45	27,61	31,75
	2,5-5	2,86	31,09	36,01	3,13	31,13	33,91	2,51	28,70	28,15	2,13	27,54	32,88	2,29	26,16	31,74
	5-7,5	2,97	32,45	36,24	3,08	31,78	33,42	2,67	28,83	29,27	2,35	27,07	31,69	2,35	24,50	32,64
	7,5-10	2,91	34,76	35,76	2,95	31,68	33,86	2,54	28,63	30,19	2,05	31,82	32,91	2,21	22,93	30,74
	10-12,5	2,89	36,68	37,42	2,95	32,59	34,49	2,65	28,31	31,05	2,11	29,69	31,64	2,64	22,57	30,54
	12,5-15	2,78	33,34	37,90	3,08	33,49	35,87	2,56	28,13	31,60	2,05	25,75	32,29	2,43	25,26	31,92
	15-17,5	2,73	33,54	38,21	3,00	35,00	37,13	2,56	29,33	32,71	2,24	27,45	32,31	2,37	21,07	29,29
	17,5-20	2,89	36,19	38,59	3,05	35,86	38,87	2,64	30,31	34,59	2,16	25,01	31,65	2,29	23,04	32,92

Quadro 4A: Desdobramento da análise de variância dos teores de nitrato nos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAg) e caulínítico textura média (LVAcM)

Fontes de variação	GL	Quadrado Médio					
		LVAc-A	LVAc-B	LVAg-A	LVAg-B	LVAcM-A	LVAcM-B
Bloco	2	2.964,86**	3.255,88**	8.011,50**	1.058,41**	1.019,75**	53,27**
Carga	4	128,72**	8.834,85**	8.840,44**	44.733,39**	71,32**	337,30**
Fonte	2	18.849,13**	169.745,70**	87.661,34**	398.843,30**	12.574,69**	33.452,83**
Camada	(7)	37,44 <sup>ns</sup>	201,55 <sup>ns</sup>	39,30 <sup>ns</sup>	2.909,53**	10,14 <sup>ns</sup>	9,51 <sup>ns</sup>
Carga x Fonte	8	86,24*	2.817,60**	1.997,73**	116.633,77**	21,24 <sup>ns</sup>	92,81**
Fonte x Camada	(14)	21,58 <sup>ns</sup>	83,88 <sup>ns</sup>	17,48 <sup>ns</sup>	837,19**	4,88 <sup>ns</sup>	5,85 <sup>ns</sup>
Carga x Camada	(28)	7,99 <sup>ns</sup>	92,68 <sup>ns</sup>	69,85 <sup>ns</sup>	594,48**	2,28 <sup>ns</sup>	10,83 <sup>ns</sup>
Carga x Fonte x Camada	(56)	5,44 <sup>ns</sup>	34,96 <sup>ns</sup>	30,13 <sup>ns</sup>	221,41**	1,83 <sup>ns</sup>	4,49 <sup>ns</sup>
Camada/H <sub>2</sub> O/carga <b>A</b>	7	1,07 <sup>ns</sup>	3,57 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	17,53 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>
Camada/KNO <sub>3</sub> /carga <b>A</b>	7	12,24 <sup>ns</sup>	311,15 <sup>ns</sup>	47,20 <sup>ns</sup>	3740,94**	4,65 <sup>ns</sup>	12,56 <sup>ns</sup>
Camada/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /carga <b>A</b>	7	21,29 <sup>ns</sup>	139,59 <sup>ns</sup>	164,79 <sup>ns</sup>	2605,44**	1,67 <sup>ns</sup>	7,21 <sup>ns</sup>
Camada/H <sub>2</sub> O/carga <b>B</b>	7	0,53 <sup>ns</sup>	9,32 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	0,41 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>
Camada/KNO <sub>3</sub> /carga <b>B</b>	7	1,52 <sup>ns</sup>	64,88 <sup>ns</sup>	70,42 <sup>ns</sup>	757,47**	2,10 <sup>ns</sup>	11,72 <sup>ns</sup>
Camada/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /carga <b>B</b>	7	10,37 <sup>ns</sup>	33,15 <sup>ns</sup>	120,93 <sup>ns</sup>	886,10**	0,86 <sup>ns</sup>	12,48 <sup>ns</sup>
Camada/H <sub>2</sub> O/carga <b>C</b>	7	0,08 <sup>ns</sup>	0,39 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	0,65 <sup>ns</sup>	0,21 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>
Camada/KNO <sub>3</sub> /carga <b>C</b>	7	2,81 <sup>ns</sup>	22,38 <sup>ns</sup>	34,58 <sup>ns</sup>	63,80 <sup>ns</sup>	7,06 <sup>ns</sup>	3,03 <sup>ns</sup>
Camada/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /carga <b>C</b>	7	3,77 <sup>ns</sup>	23,67 <sup>ns</sup>	12,46 <sup>ns</sup>	148,98 <sup>ns</sup>	4,26 <sup>ns</sup>	18,61*
Camada/H <sub>2</sub> O/carga <b>D</b>	7	0,58 <sup>ns</sup>	32,18 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>
Camada/KNO <sub>3</sub> /carga <b>D</b>	7	4,37 <sup>ns</sup>	10,10 <sup>ns</sup>	5,86 <sup>ns</sup>	58,70 <sup>ns</sup>	4,89 <sup>ns</sup>	14,61 <sup>ns</sup>
Camada/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /carga <b>D</b>	7	4,61 <sup>ns</sup>	185,07 <sup>ns</sup>	30,39 <sup>ns</sup>	215,99 <sup>ns</sup>	3,09 <sup>ns</sup>	2,12 <sup>ns</sup>
Camada/H <sub>2</sub> O/carga <b>E</b>	7	0,53 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>	0,53 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>
Camada/KNO <sub>3</sub> /carga <b>E</b>	7	14,41 <sup>ns</sup>	43,53 <sup>ns</sup>	61,68 <sup>ns</sup>	6,23 <sup>ns</sup>	4,83 <sup>ns</sup>	13,73 <sup>ns</sup>
Camada/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /carga <b>E</b>	7	77,89*	172,42 <sup>ns</sup>	45,75 <sup>ns</sup>	230,59 <sup>ns</sup>	9,47 <sup>ns</sup>	4,27 <sup>ns</sup>
Resíduo	238	34,27	162,04	132,12	119,50	8,86	17,19
Coeficiente de Variação (%)		25,91	25,87	31,92	15,50	27,21	13,67

<sup>ns</sup>, \*, \*\* não significativo a 5% e significativo a 5% e 1%, respectivamente.

As letras em negrito simbolizam as cargas elétricas líquidas, partindo da mais positiva (**A**) para a mais negativa (**E**).

Quadro 5A: Quantidade média de  $\text{NNO}_3^-$  retido nas colunas com amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínítico muito argiloso (LVAcrr), gibbistítico muito argiloso (LVAgr) e caulínítico textura média (LVAcmm) com diferentes cargas elétricas líquidas, após eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca(NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e com  $\text{H}_2\text{O}$  em volumes correspondentes a três volumes de poros.

Solo	Hor.	Carga líquida $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{mg N-NO}_3^- \text{ coluna}^{-1}$			
				$\text{KNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$		
LVAcrr	A	2,28	4,47	14,30	15,08		
		1,01	3,94	14,90	15,36		
		-1,13	5,12	14,50	16,30		
		-1,88	4,00	13,37	14,21		
		-2,17	4,45	12,53	15,00		
		2,56	3,30	42,99	40,37		
	B	1,53	3,24	38,20	45,46		
		-1,04	2,88	29,80	35,06		
		-1,82	2,53	28,05	34,10		
		-2,32	2,23	21,35	25,33		
		LVAgr	A	2,58	2,90	29,20	34,19
				1,00	3,13	26,31	29,21
-1,23	2,44			19,50	25,44		
B	-1,95		2,88	15,25	25,06		
	-2,38		2,09	11,19	20,94		
	2,28		2,69	72,88	68,99		
LVAcmm	A	1,75	2,01	60,06	66,29		
		-0,05	2,07	41,56	45,60		
		-0,85	1,64	32,37	45,30		
	B	-1,27	1,76	23,86	31,56		
		1,10	2,40	14,13	13,93		
		0,49	3,00	15,07	16,16		
		-0,45	2,32	15,07	16,49		
		-0,80	2,31	13,15	14,55		
		-0,96	2,07	14,74	15,65		
B	0,87	1,93	22,96	24,97			
	0,53	2,10	22,36	24,24			
	-0,11	1,73	19,00	20,67			
	-0,44	1,42	18,79	22,01			
	-0,56	1,62	16,42	20,97			

Quadro 6A: Desdobramento da análise de variância para as quantidades de nitrato nas colunas de lixiviação com os Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAgr) e caulínico franco-arenoso (LVAc), após a eluição com soluções de  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  veiculando  $200 \text{ mg dm}^{-3}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e com  $\text{H}_2\text{O}$ , em volumes correspondentes a três volumes de poros.

Fontes de Variação	GL	Quadrado Médio		
		LVAc	LVAgr	LVAc
Bloco	2	64,2506**	149,7857**	38,0074**
Horizonte	1	3.510,3420**	6.196,2060**	366,5869**
Fonte	2	4.335,8790**	11.749,8400**	2.582,0180**
Carga	(4)	144,6123**	1180,4130**	12,5070 <sup>ns</sup>
Horizonte x Fonte	2	1.124,1610**	1.676,2870**	129,2549**
Fonte x Carga	(8)	37,7959**	297,4731**	2,2824 <sup>ns</sup>
Horizonte x Carga	(4)	117,4603**	272,1334**	13,4160 <sup>ns</sup>
Horizonte x Fonte x Carga	(8)	28,9528*	77,5438**	4,2919 <sup>ns</sup>
Carga d/ $\text{H}_2\text{O}$ d/ Hor. A	4	0,6752 <sup>ns</sup>	0,5272 <sup>ns</sup>	0,3557 <sup>ns</sup>
Carga d/ $\text{KNO}_3$ d/ Hor. A	4	2,7650 <sup>ns</sup>	168,4010**	1,9924 <sup>ns</sup>
Carga d/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ d/ Hor. A	4	1,6958 <sup>ns</sup>	74,6761**	3,5229 <sup>ns</sup>
Carga d/ $\text{H}_2\text{O}$ d/ Hor. B	4	0,6265 <sup>ns</sup>	0,5026 <sup>ns</sup>	0,2127 <sup>ns</sup>
Carga d/ $\text{KNO}_3$ d/ Hor. B	4	219,6809**	1211,7280**	21,7506*
Carga d/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ d/ Hor. B	4	170,1266**	746,7448**	11,2372 <sup>ns</sup>
Resíduo	58	11,8226	11,6637	5,3299
Coeficiente de Variação (%)		19,75	13,69	18,10

<sup>ns</sup>, \*, \*\* não significativo a 5% e significativo a 5% e 1%, respectivamente.

Quadro 7A: Valores médios do coeficiente de difusão do nitrato ( $\text{DNO}_3$ ) de acordo com a variação da carga elétrica líquida em amostras dos horizontes A e B dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulinitico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAg) e caulinitico textura média (LVAc) com diferentes cargas elétricas.

Solo	Hor.	Carga líquida	$\text{DNO}_3 \times 10^{-7}$
		$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
LVAc	A	3,05	0,82
		1,51	3,79
		-0,72	7,28
		-1,66	9,03
		-2,10	14,10
	B	3,34	0,66
		1,72	0,89
		-0,87	3,70
		-1,65	3,77
		-2,22	3,72
LVAg	A	3,00	2,63
		1,50	2,61
		-0,75	4,96
		-1,53	7,33
		-2,26	10,40
	B	2,73	1,16
		1,86	2,27
		0,49	2,19
		-0,53	4,63
		-1,06	3,47
LVAc	A	1,31	0,80
		0,84	1,63
		-0,03	3,10
		-0,57	5,14
		-0,84	4,86
	B	1,04	0,77
		0,57	1,07
		-0,06	1,76
		-0,26	2,13
		-0,43	2,22

Quadro 8A: Desdobramento da análise de variância para os coeficientes de difusão do nitrato de acordo com a variação na carga elétrica líquida em amostras dos Latossolos Vermelho-Amarelos caulínico muito argiloso (LVAc), gibbsítico muito argiloso (LVAg) e caulínico textura média (LVAc).

Fontes de Variação	GL	Quadrado Médio		
		LVAc	LVAg	LVAc
Bloco	2	$0,29.10^{-13}$ ns	$0,99.10^{-14}$ ns	$0,18.10^{-14}$ ns
Horizonte	1	$0,15.10^{-11}$ **	$0,60.10^{-12}$ **	$0,17.10^{-12}$ **
Carga	(4)	$0,60.10^{-12}$ **	$0,29.10^{-12}$ **	$0,98.10^{-13}$ **
Horizonte x Carga	(4)	$0,25.10^{-12}$ **	$0,92.10^{-13}$ **	$0,25.10^{-13}$ **
Carga d/ Hor A	4	$0,77.10^{-12}$ **	$0,33.10^{-12}$ **	$0,11.10^{-12}$ **
Carga d/ Hor B	4	$0,79.10^{-13}$ **	$0,54.10^{-13}$ *	$0,13.10^{-13}$ ns
Residuo	18	$0,16.10^{-13}$	$0,15.10^{-13}$	$0,47.10^{-14}$
Coeficiente de Variação (%)		26,61	29,12	29,30

ns, \*, \*\* não significativo a 5% e significativo a 5% e 1%, respectivamente.