

PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE UM SOLO ELETROPOSITIVO INFLUENCIADAS PELA ADIÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA⁽¹⁾

V. M. BENITES⁽²⁾ & E. S. MENDONÇA⁽³⁾

RESUMO

Um Latossolo Vermelho-Amarelo com mineralogia predominantemente gibbsítica e com caráter eletropositivo foi utilizado para estudos de propriedades eletroquímicas e mecanismos de dispersão, diante da adição de matéria orgânica. Foram utilizadas duas fontes orgânicas, caracterizadas como material não humificado (esterco) e humificado (ácido húmico extraído de turfa). Porções de solo foram incubadas com doses de 0; 7,5; 15,0; 22,5; e 30,0 g kg⁻¹ dos adubos orgânicos. Foram analisados argila dispersa em água, condutividade elétrica, pH em água e em KCl, bem como determinados o ponto de efeito salino nulo (PESN) e o potencial elétrico superficial (Ψ_o). Observou-se comportamento distinto entre os tratamentos com esterco e com ácidos húmicos em relação à dispersão de argilas. A adição de esterco provocou aumento da dispersão, o que pode estar relacionado com o aumento da condutividade elétrica pela presença de sais. Por outro lado, a adição de ácido húmico promoveu a floculação das argilas, em decorrência, provavelmente, da formação de complexos argilo-húmicos. O PESN decresceu linearmente com a adição dos adubos orgânicos, principalmente nos tratamentos com ácido húmico. A floculação não esteve obrigatoriamente associada a uma condição de baixo módulo de Ψ_o . Nos tratamentos com doses mais elevadas de ácido húmico, foi observada carga negativa, apesar de não se observar dispersão de argila, provavelmente pelo fato de os ácidos húmicos apresentarem propriedades eletroquímicas distintas da matriz mineral, em função da sua condição de polieletrólito e da possibilidade de alteração na configuração da macromolécula.

Termos de indexação: adubação orgânica, argila dispersa em água, ponto de efeito salino nulo, Latossolos ácricos.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em março de 1997 e aprovado em março de 1998.

⁽²⁾ Doutorando do Curso de Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa. Av. PH Rolfs, s/n. CEP 36571-000 Viçosa (MG). E-mail: vinicius@solos.ufv.br

⁽³⁾ Professor Adjunto do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. CEP 36571-000, Viçosa (MG).

SUMMARY: *ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AN ELECTROPOSITIVE SOIL INFLUENCED BY THE ADDITION OF DIFFERENT ORGANIC MATTER SOURCES*

A gibbsitic Red-Yellow Oxisol with electropositive character was used to study the effect of organic matter on electrochemical properties and dispersion mechanisms. Two organic sources were used, one characterized by non-humified compounds (cattle manure) and another by humified compounds (peat humic acids). The soil was incubated with 0; 7,5; 15,0; 22,5 and 30,0 g kg⁻¹ of organic manure. Water dispersible clay, electrical conductivity, water and KCl pH, and the zero point of saline effect (ZPSE) and superficial electric potential (Ψ_o) were measured. Clay dispersion behavior was distinct when the soil was treated with cattle manure and humic acids. Soil dispersion increased with the addition of cattle manure, which may be related to the increase of electrical conductivity due to the amount of salts in the manure. On the other hand, the addition of humic acid induced clay flocculation, which was probably due to the formation of clay-humic complexes. The ZPSE linearly decreased with the addition of organic manure, especially with humic acids. The flocculation was not necessarily associated with the low modal condition of Ψ_o . Negative charge was observed in the treatments with high levels of humic acids, but no clay dispersion was observed, probably due to the electrochemical properties of the humic acids, as a result of its polyelectrolytic condition and the possibility of changing the macromolecule configuration.

Index terms: organic manure, ZPSE, water dispersible clay, acric Oxisol.

INTRODUÇÃO

O solo como um sistema disperso apresenta cargas eletroquímicas responsáveis pelos mecanismos de dispersão e floculação dos colóides e pela capacidade de troca catiônica e aniônica, entre outros processos. Essas cargas têm origem na fração mineral, sobretudo na fração argila, e na fração orgânica.

Em relação às cargas originadas nas argilas, observa-se uma diferenciação entre cargas variáveis e cargas permanentes. Por ação do intemperismo ocorrem o decréscimo das cargas permanentes e o aumento das cargas variáveis. A remoção da sílica e a presença de óxidos de Fe e Al na fração argila levam à formação de cargas positivas de natureza variável (Morais et al., 1976; Gillman & Uehara, 1980) e de natureza permanente (Tessens & Zauyah, 1982). Em solos tropicais bastante intemperizados, sobretudo em alguns Latossolos, pode-se observar o caráter ácido, indicando, portanto, que, neste solo, o pH em KCl encontra-se acima do pH em água (Alleoni & Camargo, 1994).

Para o estudo do comportamento eletroquímico dos solos, Schofield (1949) foi o primeiro a propor a determinação do ponto de carga zero (PCZ), como o pH em que a carga líquida de um solo é igual a zero. Em valores de pH próximos ao PCZ, os colóides do solo apresentam baixo valor em módulo do potencial elétrico superficial, as forças de repulsão eletrostática são minimizadas, favorecendo a floculação (Gillman, 1974). Recentemente, Alleoni & Camargo (1993) propuseram a utilização do termo

ponto de efeito salino nulo (PESN), para identificar o valor de pH obtido no cruzamento de curvas de titulação potenciométrica, conforme Raij & Peech (1972). Outros autores têm adotado esse termo por definirem o verdadeiro PCZ como o ponto no qual o balanço entre todas as cargas, inclusive as permanentes, seria zero, enquanto o PESN estaria relacionado somente com as cargas variáveis (Parker et al., 1979; Sposito, 1981). Dessa forma, com o pH no PCZ, a capacidade de troca catiônica se iguala à capacidade de troca aniônica na ausência de adsorção específica, enquanto no PESN ainda se manifestam as cargas permanentes (Sposito, 1984). Todavia, em solos que não apresentam argila de atividade alta, o PESN tem seu valor próximo ao PCZ e, portanto, o PESN torna-se um bom parâmetro eletroquímico. Essa condição é observada em solos tropicais, sobretudo em Latossolos, compostos quase que exclusivamente por cargas variáveis (Uehara & Gillman, 1980).

A adição de matéria orgânica a um sistema em equilíbrio irá promover alterações nas cargas em razão de fatores diretos e indiretos. A adsorção de ácidos orgânicos pelos colóides minerais irá causar um incremento das cargas negativas do sistema e, portanto, um abaixamento do PCZ (Oades, 1984). Por outro lado, a adição de matéria orgânica pode promover alterações no pH do solo, favorecendo a manifestação de cargas variáveis. Nos solos eletropositivos, esses efeitos se somam, levando-os à eletronegatividade, de forma que o ambiente eletropositivo dos horizontes subsuperficiais se torna eletronegativo próximo à superfície devido ao efeito

da matéria orgânica (Coleman et al., 1989). A relação entre o potencial eletroquímico do meio e a dispersão de argila ainda é um fenômeno pouco estudado. A magnitude desse potencial está relacionada com a dispersão de argila na maioria dos casos, embora, em algumas condições os mecanismos de dispersão não estejam diretamente relacionados com a condição eletrostática do meio, por causa de interações dos colóides inorgânicos com substâncias húmicas (Oades, 1989; Kretzchmar et al., 1993).

Neste trabalho, procurou-se avaliar as diferenças qualitativas dos adubos orgânicos utilizados no manejo de solos tropicais, sobretudo sob o ponto de vista eletroquímico, e sua influência sobre a dispersão de argila em um Latossolo Vermelho-Amarelo com caráter ácido.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização dos materiais utilizados

Foi coletado, no município de Lassance (MG), o horizonte B_w de Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico argiloso (Quadro 1). Esse material apresentou caráter ácido, baixo teor de matéria orgânica e mineralogia predominantemente gibbsítica, evidenciada por difração de raios X.

Como fontes de matéria orgânica, foram utilizados esterco bovino fresco e ácido húmico comercial extraído de turfa, representando material não humificado e humificado, respectivamente (Quadro 2).

Os tratamentos foram distribuídos em um esquema fatorial 2 x 5, com três repetições. O solo foi misturado com as duas formas orgânicas em cinco doses de 0; 7,5; 15,0; 22,5 e 30,0 g kg⁻¹ de adubo orgânico em base seca, correspondendo a adubação com 0, 15, 30, 45 e 60 t ha⁻¹, respectivamente. Após um período de incubação de 90 dias, o material foi seco ao ar e submetido às análises.

Análises químicas e físicas

A argila dispersa em água (ADA) foi determinada segundo método da pipeta (EMBRAPA, 1979), sendo a dispersão mecânica promovida por agitador de baixo impacto durante 3 horas (Jucksch, 1987). A condutividade elétrica (CE) foi medida na suspensão de decantação de argila utilizada na avaliação de argila dispersa em água.

Foram determinados o pH em H₂O e em solução KCl 1 mol L⁻¹, utilizando a proporção 1:2,5 v/v de solo:extrator. A partir desses valores, foi estimado o PCZ, conforme a equação proposta por Keng & Uehara (1974):

$$PCZ = 2 \text{ pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O} \quad (\text{Eq.1})$$

Quadro 1. Características⁽¹⁾ texturais e químicas do horizonte B_w de um Latossolo Vermelho-Amarelo de Lassance (MG)

Análise textural			pH		Δ pH	C orgânico	Ca + Mg	Al	H + Al	S	CTC _{pH 7}	V
Areia	Silte	Argila	H ₂ O	KCl								
g kg ⁻¹						g kg ⁻¹	mmol _c kg ⁻¹				%	
330	260	410	5,1	5,6	0,5	5,8	4,0	0	12,0	5,0	17,0	29

⁽¹⁾ Análises realizadas pelo laboratório de análises de rotina do Departamento de Solos da UFV, segundo EMBRAPA (1979).

Quadro 2. Caracterização química dos adubos orgânicos utilizados

Adubo	Relação C/N ⁽¹⁾	pH H ₂ O	MO ⁽²⁾	K ⁽³⁾	Na ⁽³⁾	Ca ⁽³⁾	Mg ⁽³⁾
			g kg ⁻¹				
Esterco	40,4	7,6	798,9	13,2	17,5	2,8	2,3
Ácido Húmico	19,9	6,8	355,7	8,5	8,5	2,7	4,0

⁽¹⁾ Carbono por Walkley-Black/Nitrogênio por Kjeldahl. ⁽²⁾ Matéria orgânica por calcinação. ⁽³⁾ Obtidos a partir de digestão nitroperclórica.

O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi determinado, em duplicatas, pelo método de titulação potenciométrica descrito por Rajj & Peech (1972), utilizando-se como sal o KCl, considerando suas propriedades de eletrólito simétrico (Sposito, 1981) e um tempo de equilíbrio de 24 h, a fim de evitar o efeito paralelo da oxirredução da matéria orgânica (Siqueira, 1985). A adição de ácido ou base foi feita de forma que o cruzamento das curvas ocorresse próximo ao ponto médio, utilizando o PCZ estimado por Keng & Uehara (1974) como referência.

Os dados de leitura de pH foram submetidos à análise pelo Programa Carga Zero (Fernandes Filho et al., 1995), o qual ajusta cada curva isoeletrolítica ao modelo hiperbólico e calcula a interseção entre estas (PESN). Em todos os tratamentos as curvas se ajustaram ao modelo com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,94.

O potencial elétrico superficial (Ψ_o) foi calculado, segundo Rajj & Peech (1972), utilizando-se a equação simplificada de Nernst:

$$\Psi_o = 59,1 (\text{PESN} - \text{pH}), \text{ em mV} \quad (\text{eq.2})$$

em que o PESN foi calculado tal como exposto, e o pH utilizado foi o pH em água.

Os dados foram analisados estatisticamente pelo sistema de análises estatísticas e genéticas (SAEG), desenvolvido pela Universidade Federal de Viçosa. Foram testadas as correlações entre o PCZ estimado e o PESN, e entre o ΔpH e o Ψ_o . Por análise de regressão, foram determinadas as equações de regressão das variáveis estudadas em função das doses de adubo orgânico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição dos adubos orgânicos ao solo provocou aumento linear da condutividade elétrica em decorrência da disponibilidade de quantidades apreciáveis de sais. Esse efeito foi mais pronunciado nos tratamentos com esterco (Figura 1). A aplicação de 60 t ha^{-1} de esterco corresponde à adição de 1.050 kg de Na^+ e de 792 kg de K^+ , segundo a caracterização do material (Quadro 2). Pratt (1979) observou o aumento da condutividade elétrica em solos adubados com doses elevadas de esterco, sobretudo pela presença de sais de sódio e potássio, atingindo níveis prejudiciais ao perfeito desenvolvimento das culturas.

O ponto de efeito salino nulo (PESN) decresceu linearmente com a incorporação de matéria orgânica ao solo (Figura 2), concordando com os dados de outros autores (Siqueira, 1985; Siqueira et al., 1990). O PESN do solo sem tratamento foi de 5,7, refletindo a mineralogia oxidica, aproximando-se dos valores de PCZ definidos para goethita e gibbsita de horizontes B latossólicos, de 6,4 e 5,1, respectivamente

(Netto, 1996). O decréscimo do PESN deve-se à presença de grupos reativos da matéria orgânica, principalmente de grupos carboxílicos, que apresentam baixo pK e, portanto, se encontram dissociados, manifestando carga negativa na faixa de pH comum para os solos (Schnitzer, 1986). A presença desses grupos faz com que sejam necessários valores de pH mais baixos, para que parte da carga negativa da matéria orgânica seja suprimida, e o balanço de cargas atinja a nulidade, determinando o ponto de carga zero. Além desse efeito, parte das cargas positivas da matriz mineral pode ser anulada pela adsorção específica de ânions orgânicos, causando o abaixamento do PCZ (Oades, 1989).

Sabendo que são os grupos funcionais os responsáveis pelas propriedades eletroquímicas da matéria orgânica, torna-se necessária a consideração qualitativa dos adubos orgânicos utilizados. Embora o teor de matéria orgânica seja maior no esterco, esta se compõe principalmente de lignocelulose e subprodutos pouco alterados. Tais compostos caracterizam-se por apresentarem baixa densidade de grupos funcionais por unidade de carbono, uma vez que tais grupos são formados pela transformação oxidativa da lignina, com a formação dos grupos fenólicos e carboxílicos (Stevenson, 1982). Por outro lado, os ácidos húmicos extraídos de turfa representam um material com elevado grau de humificação, com a presença de grupos funcionais, cujas características refletem-se no seu comportamento eletroquímico. Dessa forma, o decréscimo do PESN foi mais pronunciado nos tratamentos com ácido húmico (Figura 2).

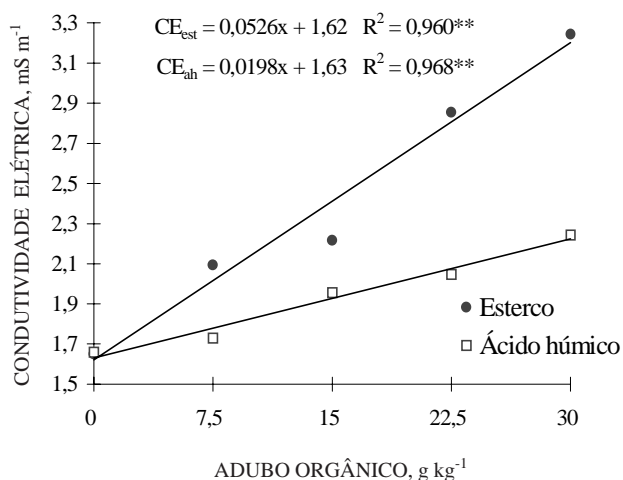


Figura 1. Condutividade elétrica (CE) da suspensão de argila de um Latossolo Vermelho-Amarelo em função das doses de adubo orgânico recebidas. ** significativo a 1% de probabilidade.

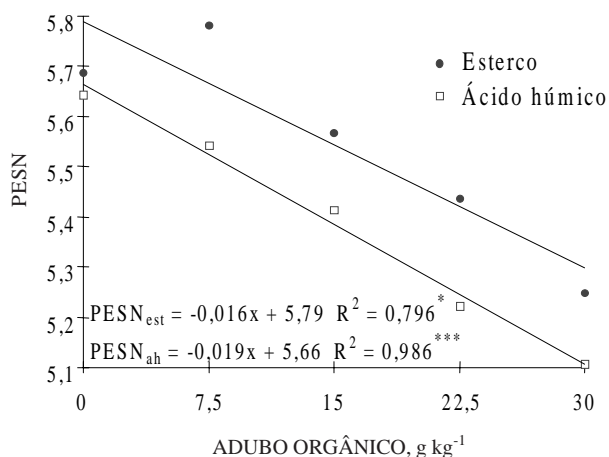


Figura 2. Ponto de efeito salino nulo (PESN) de um Latossolo Vermelho-Amarelo em função das doses de adubo orgânico recebidas. *, * significativo a 5 e 0,1%, respectivamente.**

As correlações entre o PCZ estimado (eq.1) e o PESN foram significativas nos tratamentos com ácido húmico, tendo o PCZ estimado se correlacionado com o PESN, segundo equação linear com inclinação igual a 1,00. Nos tratamentos com esterco, esta correlação não foi significativa, e os valores de PCZ calculados parecem ter subestimado o PESN nas doses mais elevadas (Figura 3).

Pela equação simplificada de Nernst (eq.2), pôde-se verificar que o ΔpH foi diretamente proporcional ao potencial elétrico superficial (Ψ_o). Segundo Uehara & Gillman (1980), o sinal e a magnitude do ΔpH estão relacionados com o sinal e magnitude do Ψ_o. De fato, correlação significativa foi observada entre esses valores, tendo sido essa correlação nos tratamentos com ácido húmico (r = 0,999^{0,1%}) mais significativa que a dos tratamentos com esterco (r = 0,980^{1%}).

Os valores de ΔpH e do potencial elétrico superficial decresceram com o aumento das doses de ambos os adubos orgânicos (Figura 4). Esse comportamento foi mais expressivo nos tratamentos com esterco, em que tanto o abaixamento do PESN quanto o aumento do pH com o aumento das doses contribuíram para o incremento de cargas negativas no meio. O solo, inicialmente eletropositivo, tornou-se eletronegativo com a adição de matéria orgânica. Estudando Latossolos ácidos, Alleoni & Camargo (1994) encontraram valores negativos para o ΔpH nos horizontes superficiais e valores positivos em subsuperfície. Coleman et al. (1989) demonstram que, em um perfil latossólico com mineralogia predominantemente oxidica, o horizonte A apresenta potencial elétrico negativo, provavelmente pela presença de matéria orgânica. O potencial elétrico torna-se eletropositivo, à medida que se aprofunda no perfil, atingindo o que esses autores denominam de

domínio oxidico. Nessa transição, em determinada profundidade, os valores de carga líquida são próximos a zero, e os valores de argila dispersa são baixos.

O efeito de aumento de cargas elétricas negativas conferido pela matéria orgânica pôde ser evidenciado pela adição de esterco ao solo originalmente

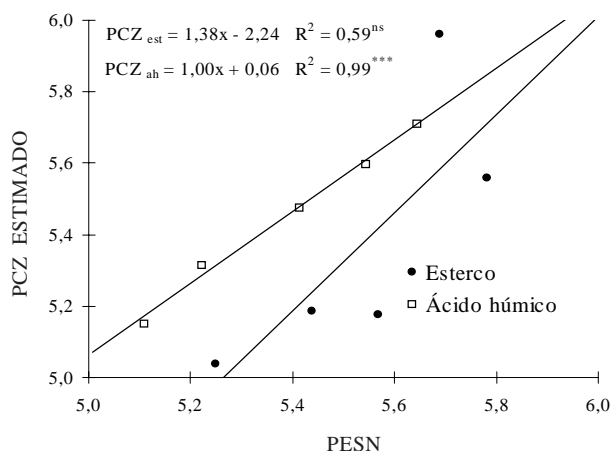


Figura 3. Ponto de carga zero estimado, nos tratamentos com esterco (PCZ_{est}) e com ácido húmico (PCZ_{ah}), em função do ponto de efeito salino nulo (PESN). ns, * não-significativo e significativo a 0,1%, respectivamente.**

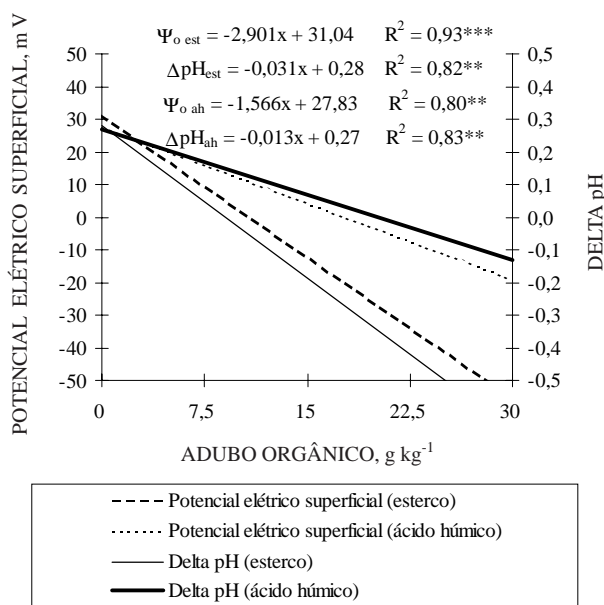


Figura 4. Potencial elétrico superficial (Ψ_{o est} e Ψ_{o ah}) e Delta pH (ΔpH_{est} e ΔpH_{ah}) em função das doses de esterco e ácido húmico, respectivamente. **, * significativo a 1 e 0,1%, respectivamente.**

eletropositivo. Nesse caso, a variação em módulo do potencial elétrico superficial acompanhou o comportamento da dispersão de argila em água (Figura 5a). Enquanto os valores eletropositivos do solo sem tratamento ocasionaram a dispersão de argila, a adição das doses de 7,5 e 15,0 g kg⁻¹ favoreceu a floculação. Com a adição de doses mais elevadas, passou-se a observar efeito dispersivo provocado pelo balanço negativo de cargas. O aumento da condutividade elétrica parece ter influenciado a maior dispersão nas doses extremas. A presença de sais em altas concentrações favorece a expansão da dupla camada difusa dos colóides, tornando-os mais suscetíveis à dispersão.

Nos tratamentos com ácido húmico, observou-se a tendência de aumento das cargas negativas, embora pouco expressiva, com o aumento das doses. Contudo, a presença das cargas negativas não se traduziu em fenômenos de repulsão entre as partículas. Ao contrário, o que se observou foi a floculação das partículas com o aumento das doses atingindo um patamar de quase 100% de floculação nas maiores doses (Figura 5b). Nos ácidos húmicos, as cargas são formadas nos grupos funcionais que estão distribuídos ao longo de toda macromolécula.

As forças eletrostáticas que atuam entre essas cargas fazem com que a molécula sofra deformações, podendo apresentar-se na forma linear ou espiralizada de acordo com as condições de pH, força iônica e concentração de substâncias húmicas no meio (Ghosh & Schnitzer, 1980). Essa propriedade é responsável pela precipitação de complexos formados por ácidos húmicos em pH inferior a 6,5 (Schnitzer, 1986), uma vez que, nessas condições, grande parte dos grupos funcionais não estão dissociados, e a molécula encontra-se na forma espiralizada.

Decorrentes dessas deformações, ocorrem fenômenos de natureza estérica, e parte das cargas do ácido húmico pode-se distanciar da superfície do colóide orgânico, reduzindo seu potencial de repulsão eletrostática, sem deixar de participar das reações de troca com os íons determinadores de potencial. Kretschmar et al. (1993) observaram a redução do efeito da matéria orgânica na estabilização de suspensões de argila em meio com pH inferior a 6,0, sem que a mobilidade eletroforética da suspensão fosse alterada, atribuindo a este comportamento efeitos estéricos da matéria orgânica. Dessa forma, as argilas complexadas pelo ácido húmico precipitam, sem que ocorra a neutralização de todas as cargas orgânicas. Além desses processos, as macromoléculas orgânicas podem promover a agregação de partículas pela ligação simultânea com duas ou mais superfícies, sem que haja a neutralização total das cargas. Embora as forças de repulsão eletrostática continuem atuando, as forças de ligação organominerais podem-se sobrepor a estas, evitando a dispersão (Oades, 1984).

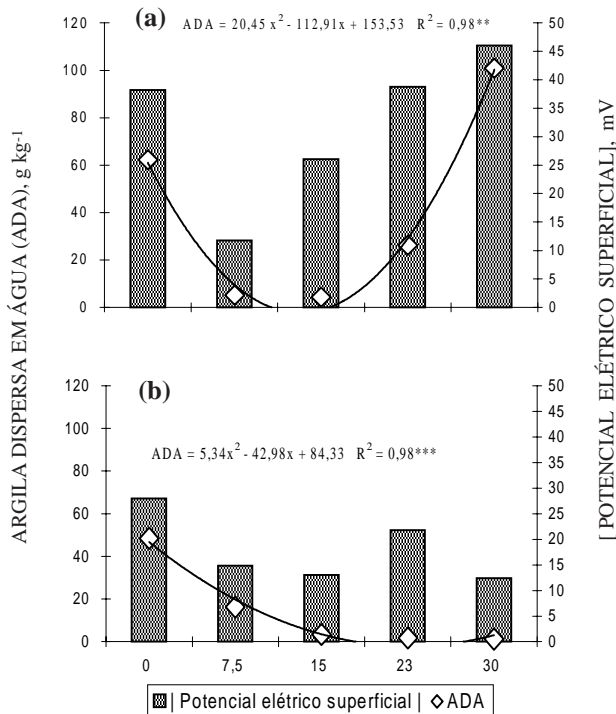


Figura 5. Argila dispersa em água (ADA) e módulo do potencial elétrico superficial de um Latossolo Vermelho-Amarelo em função das doses de: (a) esterco e (b) ácido húmico. **, * significativo a 1 e 0,1%, respectivamente.**

CONCLUSÕES

1. Do ponto de vista de manejo, a matéria orgânica pode apresentar efeito dispersivo ou agregante, de acordo com a quantidade e qualidade do adubo.
2. O uso de ácido húmico nas doses estudadas favoreceu as condições físicas de solos eletropositivos, reduzindo a dispersão de argilas.
3. O valor de PCZ estimado a partir dos valores de pH em H₂O e em KCl demonstrou ser bom avaliador do PESN, e o Δ pH, bom estimador do potencial elétrico superficial.

LITERATURA CITADA

- ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo de Latossolos ácidos. R. Bras. Ci. Solo, 18:175-180, 1994.
- ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo: proposição de nomenclatura. B. Inf. SBSC, 18:5-11, 1993.
- COLEMAN, D.C.; OADES, J.M. & UEHARA, G. Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu, University of Hawaii, 1989. 249p.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979. 249p.
- FERNANDES FILHO, E.I.; RUIZ, H.A.; PAIVA, A.Q. & SOUZA, A.P. Carga Zero: Software para determinação matemática do ponto de carga zero. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLOS, 25., Viçosa, 1995. Resumos Expandidos. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1995. p.206-207.
- GHOSH, K. & SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.*, 129:266-276, 1980.
- GILLMAN, G.P. & UEHARA, G. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals; II. Experimental. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:252-255, 1980.
- GILLMAN, G.P. The influence of net charge on water dispersible clay and sorbed sulphate. *Aust. J. Soil Res.*, 12:173-176, 1974.
- JUCKSCH, I. Calagem e dispersão de argila em amostra de um Latossolo Vermelho-Escuro. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1987. 37p. (Tese de Mestrado)
- KENG, J.C.W. & UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Proc. Soil Crop Sci. Soc.*, 33:119-126, 1974.
- KRETZCHMAR, R.; ROBARGE, W.P. & WEED, S.B. Flocculation of kaolinitic soil clays: effect of humic substances and iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:1277-1283, 1993.
- MORAIS, F.I.; PAGE, A.L. & LUND, L.J. The effect of 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, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 144p. (Tese de Mestrado)
- OADES, J.M. An introduction to organic matter in mineral soils. In: DIXON, J.B.E., WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 89-160.
- OADES, J.M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant Soil*, 76:319-337, 1984.
- PARKER, J.C.; ZELASNY, 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.*, 43:668-673, 1979.
- PRATT, P. Management restrictions in soil application of manure. *J. Anim. Sci.*, 48:134-143, 1979.
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:587-598, 1972.
- SCHNITZER, M. Binding of humic substances by the soil colloids. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.77-102
- SCHOFIELD, R.K. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.*, 1:1-8, 1949.
- SIQUEIRA, C. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável; efeito da matéria orgânica. Itaguaí, Universidade Federal Fluminense do Rio de Janeiro, 1985 113p. (Tese de Doutorado).
- 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, 1990.
- SPOSITO, G. The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 45:292-297, 1981.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. Oxford, Oxford University Press, 1984. 277p.
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, composition and reactions. New York, John Wiley, 1982. 443p.
- TESSENS, E. & ZAUZYAH, S. Positive permanent charge in oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1103-1106, 1982.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G.P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I Theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:250-252, 1980.