



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbc.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

ALVES, M. E.; MACEDONIO, C. R.; LAVORENTI, A.
PONTO DE EFEITO SALINO NULO: DETERMINAÇÃO ANALÍTICO-COMPUTACIONAL A PARTIR
DE DADOS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA
Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 26, núm. 2, 2002, pp. 553-559
Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180218325031>

- Como citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

PONTO DE EFEITO SALINO NULO: DETERMINAÇÃO ANALÍTICO-COMPUTACIONAL A PARTIR DE DADOS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA⁽¹⁾

M. E. ALVES⁽²⁾, C. R. MACEDONIO⁽³⁾ & A. LAVORENTI⁽⁴⁾

RESUMO

O ponto de efeito salino nulo (PESN) de amostras de solo é normalmente determinado por método gráfico e corresponde ao valor de pH referente ao ponto de interseção de curvas de titulação potenciométrica. Embora a elaboração dos gráficos em planilhas eletrônicas diminua a subjetividade existente no traçado manual, um tempo considerável é necessário quando a determinação do PESN envolve grande número de amostras. Este trabalho objetivou o desenvolvimento de um programa computacional para a determinação analítica do PESN de amostras de solo, com vistas em eliminar a subjetividade do método gráfico, proporcionar rapidez às determinações e permitir o conhecimento do grau de precisão dos valores calculados. Com o procedimento de cálculo desenvolvido, determinaram-se os valores de PESN a partir de resultados experimentais de titulação potenciométrica obtidos por outros autores. A comparação dos valores calculados pelo programa com os apresentados nos trabalhos consultados, os quais foram obtidos pelos autores por meio do método gráfico convencional, demonstrou ser o método analítico-computacional proposto bastante adequado para a determinação rápida e não-subjetiva do PESN de amostras de solo.

Termos de indexação: PCZ, software, atributo eletroquímico.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Trabalho apresentado no XXVIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Londrina (PR), 1 a 6 de julho de 2001. Recebido para publicação em abril de 2001 e aprovado em janeiro de 2002.

⁽²⁾ Engenheiro-Agrônomo. Rua do Trabalho 196, Vila Independência, CEP 13418-220 Piracicaba (SP). E-mail: mealves@ibest.com.br

⁽³⁾ Técnico em Informática do Departamento de Genética, ESALQ/USP. E-mail: crmacedo@esalq.usp.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP. E-mail: alavoren@esalq.usp.br

SUMMARY: *PZSE: ANALYTICAL-COMPUTATIONAL APPROACH TO ITS DETERMINATION FROM POTENTIOMETRIC TITRATION DATA*

The point of zero salt effect (PZSE) of soil samples is usually determined by a graphic method where the PZSE corresponds to the pH value observed at the crossing point of drafted potentiometric titration curves. Although the use of graphic software decreases the personal bias that normally occurs when the titration curves are drafted by hand, this determination method can be time-consuming when there is a great number of soil samples. The present work aimed to develop a software to permit rapid and non-subjective determination of the PZSE of soil samples as well as to evaluate the precision of calculated values. By a comparison of the program calculated values with those presented in the consulted studies, obtained by authors using the conventional graphic method, the proposed computational analytic method proved to be adequate for the purposes above mentioned.

Index terms: PZC, software, electrochemical attribute.

INTRODUÇÃO

O ponto de efeito salino nulo (PESN) corresponde ao valor de pH no qual a concentração salina da solução em contato com a fase sólida não exerce influência sobre a magnitude das cargas elétricas de caráter variável que se manifestam na superfície das partículas coloidais existentes no solo (Sposito, 1989). A determinação do valor desse atributo é de grande importância em estudos físico-químicos dos solos com cargas variáveis, visto que alguns fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface sólido-líquido são influenciados pela distribuição superficial de cargas elétricas, a qual varia de acordo com a diferença existente entre os valores de pH e de PESN. Além disso, fenômenos eletroquímicos, como a adsorção específica de cátions e ânions, podem promover modificações na distribuição superficial de cargas, as quais se podem refletir em mudanças no valor do PESN.

O PESN é normalmente determinado por meio de gráficos construídos a partir de resultados experimentais de titulação potenciométrica, sendo igual ao valor de pH correspondente ao ponto de interseção de curvas estabelecidas para diferentes concentrações salinas. Essas curvas relacionam as quantidades de íons H^+ e OH^- adsorvidos por amostras de solo aos valores de pH atingidos pelas suspensões na condição de equilíbrio (Raij & Peech, 1972).

Teoricamente, todas as curvas de titulação potenciométrica deveriam cruzar-se em um mesmo ponto; contudo, em geral isso não ocorre. Em alguns casos, pode-se observar mais de um ponto de interseção entre as curvas traçadas, especialmente quando a determinação do PESN é efetuada em amostras provenientes de solos menos intemperizados.

O uso de planilhas eletrônicas na elaboração das curvas de titulação potenciométrica e a subsequente determinação manual do ponto de cruzamento dessas curvas reduzem a subjetividade existente na determinação convencional do valor do PESN. Contudo, mesmo com esse procedimento, um tempo considerável é necessário para definir o PESN nos casos em que grande número de amostras é analisado.

Nesse contexto, este trabalho objetivou o desenvolvimento de um método analítico-computacional, com vistas em possibilitar a determinação rápida e não-subjetiva do valor do PESN de amostras de solo e permitir, ao mesmo tempo, o conhecimento do grau de precisão dos valores calculados.

MATERIAL E MÉTODOS

Estabelecimento da relação funcional entre dados de titulação potenciométrica

A primeira etapa do desenvolvimento do método de determinação analítico-computacional do PESN consistiu na identificação de uma relação funcional entre as variáveis medidas na etapa de titulação potenciométrica, ou seja, entre os valores de pH das suspensões e as quantidades adsorvidas de H^+ e OH^- pelas amostras de solo nas diferentes séries eletrolíticas. A função ideal deveria ser aplicável tanto a vários tipos de solos, os quais deveriam apresentar ampla variação quanto aos atributos que exercem influência sobre o PESN, quanto a todas as séries eletrolíticas comumente utilizadas no método potenciométrico. Além desses aspectos, seria desejável que o modelo em questão não oferecesse grande dificuldade computacional para seu ajuste matemático e para o cálculo de suas raízes.

Visando definir a relação funcional supracitada, amostras de camadas subsuperficiais de quinze solos representativos do estado de São Paulo foram coletadas, secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de malha. Em seguida, essas amostras foram caracterizadas e utilizadas para a obtenção dos dados necessários à determinação do PESN.

As determinações de pH e dos teores de óxidos dos ataques sulfúrico e alcalino foram realizadas segundo EMBRAPA (1997). A semiquantificação dos teores de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada foi efetuada por meio de análise térmica diferencial, com posterior correção dos teores para a fração argila. Os teores de hematita e goethita foram estimados a partir dos teores de Fe extraídos na fração argila com ditionito-citrato e oxalato ácido de amônio (Buurman et al., 1996) e dos valores da relação Hm/(Hm + Gt) e da substituição em Al na estrutura desses óxidos, os quais foram calculados a partir de dados obtidos por meio de difratometria de raios X (Resende et al., 1987; Netto, 1996) (Quadro 1).

Os dados de titulação potenciométrica utilizados no procedimento de cálculo foram obtidos em triplicata, empregando-se o método proposto por Raij & Peech (1972), com modificações adotadas por Costa et al. (1984). Foram utilizadas três séries eletrolíticas, constituídas por soluções de NaCl, nas concentrações de 0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹, e seis recipientes por série.

Uma vez obtidos, os dados de titulação potenciométrica foram utilizados para o ajuste de várias equações por meio do software Table Curve®. O ajustamento das equações foi efetuado separadamente para cada série eletrolítica, considerando o

valor de pH das suspensões como variável dependente das quantidades de H⁺ e OH⁻ adsorvidos pelas subamostras de solo. Esse procedimento permitiu verificar que, dentre as várias equações que se ajustaram ao fenômeno, o modelo polinomial de quarto grau foi o que melhor se adequou aos requisitos estabelecidos para a escolha da relação funcional de interesse.

Verificou-se que não houve influência significativa da heterogeneidade das amostras utilizadas sobre a adequação do modelo polinomial de quarto grau na estimativa de valores de pH a partir das quantidades adsorvidas de H⁺ e OH⁻ pelas amostras de solo (Figura 1). A excelente correspondência obtida entre os valores de pH medidos e os estimados pelo modelo polinomial de quarto grau foi observada para todas as séries eletrolíticas utilizadas, mesmo considerando a variabilidade apresentada pelo conjunto de solos no que se refere aos atributos relacionados, direta ou inversamente, com o PESN, tais como: o grau de intemperismo, avaliado pelo índice Ki (r = -0,80**), os teores de caulinita (r = -0,68**) e a soma dos teores de gibbsita, hematita e goethita (r = 0,80**).

Desenvolvimento dos procedimentos de cálculo e programação

Considerando a equação polinomial de quarto grau para o ajustamento das curvas de titulação potenciométrica, foi desenvolvido um procedimento de cálculo para determinar o valor do PESN. Um programa computacional foi elaborado, utilizando o sistema de desenvolvimento de aplicativos Borland Delphi Standard 3.0® para a realização dos cálculos e apresentação dos resultados.

Quadro 1. Identificação, localização e alguns atributos dos solos estudados

Solo	Classe	Localização	$\Delta pH^{(1)}$	PESN	Ki ⁽²⁾	Ct ^{(3)*}	Gb ^{(4)*}	Hm ^{(5)*}	Gt ^{(6)*}	Ox ^{(7)*}
						g kg ⁻¹				
1	Latossolo Vermelho acriférrico	Ribeirão Preto	0,11	5,57	0,72	234	459	224	33	715
2	Latossolo Vermelho eutroférrico	Iracemópolis	-0,77	5,77	1,14	405	245	205	37	487
3	Latossolo Vermelho distroférrico	Luís Antônio	-0,08	4,47	0,97	408	337	211	9	557
4	Latossolo Vermelho acriférrico	Luís Antônio	0,36	6,07	0,49	150	543	224	40	807
5	Latossolo Amarelo ácrico	Guaíra	0,87	6,96	0,85	297	357	0	207	564
6	Latossolo Vermelho distrófico	Piracicaba	-0,82	4,10	1,44	522	119	23	110	253
7	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico	Piracicaba	-0,94	3,46	1,65	632	10	21	85	115
8	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico	São Carlos	-0,42	4,50	0,69	256	553	2	160	714
9	Nitossolo Vermelho eutroférrico	Piracicaba	-0,63	4,80	1,56	534	23	128	84	235
10	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico	Pindorama	-1,12	2,89	1,75	601	2	3	85	90
11	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico	Vera Cruz	-0,76	3,47	1,81	773	0	14	56	70
12	Argissolo Vermelho distrófico	Rio Claro	-0,81	4,03	1,63	530	0	23	125	148
13	Argissolo Vermelho distrófico	Piracicaba	-1,12	3,58	1,66	513	9	26	89	123
14	Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico	São Pedro	-1,32	3,40	2,13	282	2	11	52	65
15	Neossolo Quartzarênico órtico	São Pedro	-0,47	3,49	1,66	683	16	6	66	87

⁽¹⁾ $\Delta pH = pH \text{ KCl } 1 \text{ mol L}^{-1} - pH \text{ H}_2\text{O}$. ⁽²⁾ $Ki = 1,7 \times (SiO_2)/(Al_2O_3)$. ⁽³⁾ Ct = caulinita. ⁽⁴⁾ Gb = gibbsita. ⁽⁵⁾ Hm = hematita. ⁽⁶⁾ Gt = goethita.

⁽⁷⁾ Ox = Gb + Hm + Gt. * Teor na fração argila.

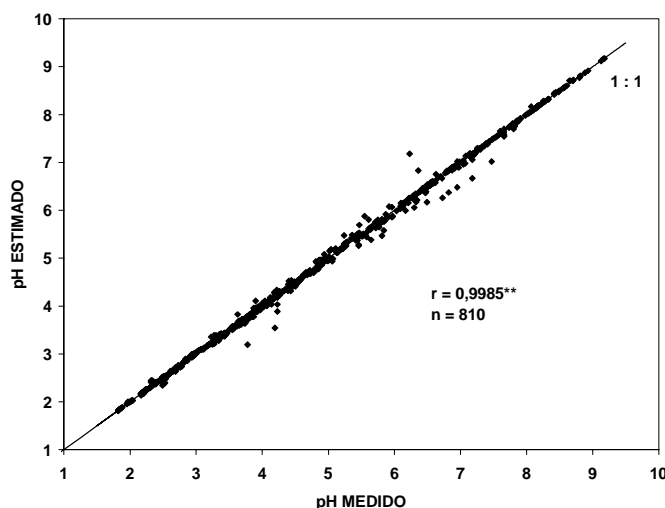


Figura 1. Relação entre os valores medidos de pH e os estimados pelo modelo polinomial de quarto grau.

A partir das concentrações molares de H^+ e de OH^- nas soluções salinas, do volume dessas soluções nos recipientes (ou dos volumes de ácido e de base adicionados às soluções salinas, conforme método utilizado por Costa et al., 1984) e da massa de solo utilizada para as determinações, o programa realiza o cálculo das quantidades de íons H^+ e OH^- adsorvidos pelas amostras, as quais são expressas em $mmol_c\ kg^{-1}$ de solo. Em seguida, utilizando esses valores calculados e os valores de pH atingidos pelas suspensões, o sistema efetua o ajustamento da equação polinomial do quarto grau para cada série eletrolítica, segundo o método dos quadrados mínimos. Para tanto, o programa gera um sistema de equações normais, que, no caso de um polinômio de quarto grau, consiste em um sistema linear constituído por cinco equações e cinco incógnitas, e o soluciona com o emprego do método do escalonamento.

Ao considerar a determinação gráfica do PESN, verifica-se que o ponto de cruzamento entre duas curvas de titulação potenciométrica corresponde a um valor comum de pH para ambas as séries eletrolíticas envolvidas. Desse modo, considerando que a determinação do PESN envolve normalmente três séries eletrolíticas, podem-se determinar separadamente três valores de pH referentes aos pontos de cruzamento das curvas de titulação potenciométrica tomadas duas a duas. Teoricamente, esses três valores deveriam ser iguais, contudo, nem sempre isso se verifica.

Com a adoção da abordagem analítica para a descrição das curvas de titulação potenciométrica pelo polinômio de quarto grau, verifica-se que cada um dos três pontos de cruzamento supracitados pode ser calculado por meio da subtração dos respectivos coeficientes das equações ajustadas, tomadas aos pares, determinando a raiz da equação resultante e substituindo o valor encontrado em qualquer dos polinômios do par considerado.

O programa efetua as subtrações dos coeficientes das equações ajustadas gerando três novas equações, cujas raízes são calculadas iterativamente com o emprego do método de Newton-Raphson. Em seguida, esses valores são substituídos em uma das equações polinomiais que geraram a equação solucionada, resultando no cálculo dos valores parciais do PESN. O valor do PESN fornecido pelo programa corresponde à média aritmética dos três valores parciais encontrados, à qual são associados os valores do desvio-padrão e do coeficiente de variação.

A equação polinomial de quarto grau, embora proporcione excelente concordância entre os valores de pH medidos e estimados, apresenta a desvantagem de poder admitir até quatro valores distintos para as suas raízes. Esse fato poderia resultar na obtenção de valores incorretos para o PESN, visto que, dependendo da proximidade dos valores das diferentes raízes e do valor inicial utilizado nas iterações, poderá haver convergência para valores diferentes daquele que corresponde ao ponto de interseção de interesse.

Para contornar esse problema, o sistema define a amplitude mínima comum de quantidades adsorvidas de H^+ e OH^- para as três concentrações salinas e, em seguida, realiza uma série de substituições do início ao fim do intervalo gerado, com incrementos de $0,5\ mmol_c\ kg^{-1}$ de H^+/OH^- , em cada equação gerada pelas subtrações de coeficientes.

Desse modo, é possível identificar as quantidades adsorvidas de H^+ ou OH^- que geram os quatro menores valores absolutos para as diferenças entre valores de pH nas duas séries eletrolíticas consideradas. Os valores encontrados são utilizados para o início das iterações do método de Newton-Raphson, resultando no cálculo de quatro raízes, as quais poderão ser iguais ou diferentes. A substituição

de cada um desses valores em uma das duas equações polinomiais, cujos coeficientes foram subtraídos, possibilita o cálculo de quatro valores parciais de PESN para cada concentração salina. Esses quatro valores são combinados levando em consideração as três séries eletrolíticas e sessenta e quatro valores médios para o PESN são calculados. Das médias calculadas, o valor do PESN corresponderá àquela associada ao menor coeficiente de variação. Esse procedimento, além de evitar a determinação de valores errôneos de PESN pelas razões mencionadas, permite, em alguns casos, contornar o problema da existência de mais de um ponto de cruzamento entre as curvas de titulação potenciométrica, visto que um valor mínimo para o coeficiente de variação como critério de seleção da média implica a máxima proximidade dos três valores parciais de PESN.

Após o estabelecimento da rotina de cálculo, valores de PESN foram calculados com o uso do programa a partir de dados experimentais de titulação potenciométrica extraídos dos trabalhos de Alleoni (1992) e Dynia (1993). Esses valores foram

então comparados aos apresentados nos trabalhos consultados, os quais foram determinados pelos referidos autores com o emprego do método gráfico manual. Adicionalmente, efetuou-se a determinação gráfica dos valores de PESN a partir dos mesmos dados de titulação potenciométrica supracitados, utilizando-se o programa Microsoft Excel 2000®. Os valores de PESN obtidos por esse procedimento foram também comparados aos obtidos pelo método analítico-computacional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de PESN calculados pelo programa a partir dos dados de titulação potenciométrica apresentados nos trabalhos de Alleoni (1992) (amostras 1 a 11) e Dynia (1993) (amostras 12 a 26), os valores obtidos pelos referidos autores com o método gráfico manual e os determinados graficamente com o uso de planilha eletrônica são apresentados no quadro 2. A maior diferença

Quadro 2. Valores do PESN de amostras de solo obtidos a partir do método gráfico e calculados pelo programa, precisão dos valores calculados e valores das diferenças observadas entre os dois métodos de determinação

Amostra	PESN gráfico ₁ ⁽¹⁾	PESN gráfico ₂ ⁽²⁾	PESN calculado ⁽³⁾	C.V. (%) ⁽⁴⁾	Desvio ₁ ⁽⁵⁾	Desvio ₂ ⁽⁶⁾
1	3,70	3,61	3,50	3,88	0,20	0,11
2	3,50	3,44	3,30	3,60	0,20	0,14
3	3,50	3,39	3,30	1,37	0,20	0,09
4	3,50	3,45	3,40	2,36	0,10	0,05
5	3,50	3,45	3,40	0,77	0,10	0,05
6	3,80	3,78	3,60	2,48	0,20	0,18
7	3,80	3,70	3,60	1,82	0,14	0,10
8	3,70	3,70	3,50	3,54	0,29	0,20
9	3,80	3,86	3,70	4,72	0,10	0,16
10	3,80	3,86	3,70	4,78	0,10	0,16
11	4,60	4,35	4,30	7,01	0,30	0,05
12	4,50	4,42	4,20	7,01	0,30	0,22
13	4,40	4,21	4,10	6,20	0,30	0,11
14	4,30	4,31	4,10	6,51	0,20	0,21
15	4,40	4,48	4,30	8,53	0,10	0,18
16	3,65	3,62	3,62	3,64	0,03	0,00
17	3,60	3,65	3,62	2,87	-0,02	0,03
18	3,65	3,65	3,70	2,63	-0,05	-0,05
19	6,15	5,98	5,95	8,13	0,20	0,03
20	3,60	3,55	3,60	1,28	0,00	-0,05
21	5,65	5,52	5,50	2,64	0,10	-0,03
22	3,40	3,37	3,38	2,69	0,02	-0,03
23	5,80	5,68	5,66	4,94	0,14	0,02
24	3,35	3,28	3,30	3,43	0,05	-0,02
25	3,40	3,40	3,41	2,23	-0,01	-0,01
26	6,05	5,72	5,66	5,61	0,39	0,06
Média	4,12	4,06	3,98	—	0,14	0,09
Desvio-padrão	0,86	0,80	0,81	—	—	—

⁽¹⁾ Valores de PESN apresentados nos trabalhos de Alleoni (1992) – amostras 1 a 11 – e de Dynia (1993) – amostras 12 a 26. ⁽²⁾ PESN referente à média dos valores de pH correspondentes aos pontos de cruzamento das curvas de titulação potenciométrica tomadas duas a duas, sendo os gráficos elaborados em planilha eletrônica. ⁽³⁾ PESN calculado com o método analítico-computacional. ⁽⁴⁾ Coeficiente de variação associado aos valores calculados de PESN. ⁽⁵⁾ Desvio₁ = PESN gráfico₁ - PESN calculado. ⁽⁶⁾ Desvio₂ = PESN gráfico₂ - PESN calculado.

Os dados de entrada consistem nos seguintes itens: número da amostra, classe de solo, valores das concentrações salinas das séries eletrolíticas, massa de subamostra nos recipientes, concentrações de H^+ e OH^- nas soluções salinas e volume das soluções salinas nos recipientes. O programa adequa-se também à adaptação do método de titulação potenciométrica utilizado por Costa et al. (1984), no qual são adicionados pequenos volumes de ácido e base, com concentrações conhecidas, às soluções salinas contidas nos recipientes.

Além da estimativa do valor do PESN, o programa apresenta as equações de regressão ajustadas para cada série eletrolítica e seus respectivos coeficientes de determinação, os valores medidos e estimados de pH, os valores parciais de PESN e um gráfico, no qual são apresentados os pontos experimentais para cada concentração salina e as respectivas curvas de titulação potenciométrica elaboradas segundo as equações de regressão ajustadas. A apresentação gráfica dos resultados, associada ao conhecimento do coeficiente de variação da estimativa, permite avaliar melhor a precisão do valor obtido para o PESN. Além da visualização dos resultados na tela do computador, é possível a impressão dos resultados analíticos e do gráfico. A aquisição do programa pode ser efetuada gratuitamente por meio de *download* no endereço www.pesn.kit.net ou mediante solicitação aos autores.

CONCLUSÕES

1. O método analítico-computacional desenvolvido apresentou-se adequado para a determinação rápida e não-subjetiva do valor do PESN de amostras de solo.

2. O programa possibilitou melhor análise da precisão do valor obtido para o PESN.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, pelo auxílio financeiro concedido para a elaboração deste trabalho, e aos revisores, pelas sugestões apresentadas, as quais contribuíram para a melhoria do manuscrito.

LITERATURA CITADA

- ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos de solos ácidos do norte paulista. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1992. 121p. (Tese de Mestrado)
- BUURMAN, P.; LAGEN, B. & VELTHORST, E.J. Manual for soil and plant water analysis. Wageningen, Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314p.
- COSTA, L.M.; MORAIS, E.J.; RIBEIRO, A.C. & FONSECA, S. Cargas elétricas de um Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes coberturas florestais. R. Ceres, 31:351-359, 1984.
- DYNIA, J.F. Propriedades eletroquímicas e retenção aniônica de um Latossolo Vermelho-Escuro sob diversas práticas de manejo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1993. 122p. (Tese de Doutorado)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Manual de métodos de análise do solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- 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)
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36:587-593, 1972.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia da fração argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. R. Bras. Ci. Solo, 11:17-23, 1987.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.

