ADSORÇÃO DE COBRE EM LATOSSOLOS ÁCRICOS PAULISTAS

Maria Lucia Azevedo Silveira
Engenheira Agrônoma

Orientador : Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada à Escola Superior
de Agricultura “Luiz de Queiroz”,
Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Mestre em Agronomia, Área
de Concentração: Solos e Nutrição de
Plantas.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Maio – 1999

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Silveira, Maria Lúcia Azevedo

Adsorção de cobre em latossolos ácricos paulistas / Maria Lúcia Azevedo Silveira. - -
Piracicaba, 1999.
91 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1999.
Bibliografia.

1. Adsorção 2. Cobre 3. Latossolo 4. Química do solo 5. Terra roxa I. Título

CDD 631.41

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - O Autor"

SILVEIRA, Maria Lucia Azevedo. Adsorção de cobre em latossolos ácrícos paulistas. Piracicaba, 1999. 91 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ERRATA

p.	linha	onde se lê	leia-se
38	oitava	($k_i > 0,75$ e $k_r < 0,75$)	($k_i > 0,75$ e $k_r > 0,75$)
38	nona	LR :	LR e LU :
38	décima	LU : gibsítico ...	(eliminar o período)

OFERECIMENTO

Aos meus pais, Lourdes e José Waldir, pelo apoio
e compreensão; à minha irmã Maria Cristina

DEDICAÇÃO

ao meu irmão José Waldir (in memoriam) pela
sua lição de vida

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela sua orientação e, acima de tudo, pelo apoio em todos os momentos;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à CAPES, pela concessão da Bolsa de estudo;

À coordenação do Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, na pessoa do Prof. Dr. Francisco A. Monteiro, pela oportunidade oferecida;

Aos pesquisadores Dr. Otávio A. de Camargo (Instituto Agrônomo de Campinas) e Dr. José Carlos Casagrande (Universidade Federal de São Carlos) pelo apoio técnico;

Aos professores do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas que contribuíram com o estudo, em especial ao Prof. Dr. Jorge de Castro Kiehl e Prof. Dr. Luís Ignácio Prochnow;

Ao professor Dr. Luiz Roberto G. Guilherme (Universidade Federal de Lavras), pelas sugestões;

Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, pelo auxílio nas análises laboratoriais;

Aos colegas de curso, em especial ao João Maurício B. Vendramini, pela amizade e convivência.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
SUMMARY	vii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Geoquímica do cobre	4
2.2 Reações que controlam a solubilidade do cobre em solo.....	6
2.2.1 Troca iônica	7
2.2.2 Adsorção química na superfície dos componentes do solo	9
2.2.2.1 Matéria orgânica	11
2.2.2.2 Óxidos	13
2.2.2.3 Descrição da adsorção	16
2.2.3 Precipitação/Dissolução	19
2.2.4 Influência do pH na adsorção de cobre pelo solo	20
2.3 Solos ácidos	22
2.3.1 Definição e ocorrência no Estado de São Paulo	22
2.3.2 Atributos químicos, físicos e mineralógicos	24
3 MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 Solos utilizados	26
3.2 Experimento de incubação	27
3.3 Caracterização química, física e mineralógica	27
3.4 Curvas e isotermas de adsorção de cobre	32

3.5 Variação do pH	33
3.6 Análise de regressão.....	34
3.7 Análises estatísticas	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Atributos químicos	35
4.2 Experimento de incubação com CaCO_3 e HCl	41
4.3 Atributos físicos	42
4.4 Análise mineralógica e análise térmica diferencial	44
4.5 Curvas e isotermas de adsorção	45
4.5.1 Curvas de adsorção	45
4.5.2 Os parâmetros de Langmuir e Freundlich	49
4.5.3 Correlações entre os parâmetros e os atributos dos solos	52
4.6 Energia livre das reações de adsorção de cobre	57
4.7 Efeito da variação do pH na adsorção de cobre	59
5 CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICES	83
A1 – Curvas de adsorção de cobre nas amostras de terra com pH original dos solos	84
A2 – Coeficientes de correlação simples entre os atributos do solo e parâmetros dos modelos	87
A3 - Coeficientes de correlação múltipla dos atributos dos solos utilizados nas regressões	89
A4 – Energia livre das reações de adsorção de cobre	90
A5 – Adsorção de cobre nas amostras de terra incubadas com carbonato de cálcio e ácido clorídrico	91

ADSORÇÃO DE COBRE EM LATOSSOLOS ÁCRICOS PAULISTAS

Autora : MARIA LUCIA AZEVEDO SILVEIRA

Orientador : Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

RESUMO

O cobre, embora essencial à nutrição de plantas, pode apresentar caráter tóxico, quando presente em altas concentrações na solução do solo. Esse elemento está presente em resíduos municipais e industriais, em compostos organo-metálicos, como agroquímicos largamente utilizados na agricultura, em fertilizantes e na ração animal. As reações que controlam a disponibilidade do cobre no sistema agroecológico são complexas, sendo que o mesmo pode se encontrar ligado nas frações orgânica e inorgânica do solo. Os objetivos deste estudo foram estudar a adsorção do cobre nos horizontes superficiais (0-20 cm) e subsuperficiais (na maior expressão do horizonte B) de três solos do Estado de São Paulo: Latossolo Roxo ácrico textura muito argilosa, Latossolo variação Una ácrico textura média e Terra Roxa Estruturada, em seus valores de pH naturais e averiguar se ela pode ser estimada por seus atributos químicos, físicos e mineralógicos. As amostras foram suspensas em 20 mL de solução 0,0025 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂ contendo Cu(NO₃)₂, nas concentrações de 0; 5; 10; 20; 50; 100;

200; 300; 400; 600 e 800 mg kg⁻¹ de cobre. Após agitação por 24 horas realizaram-se as determinações de cobre no extrato, com auxílio de espectrofotômetro de absorção atômica. A partir desses resultados, foram obtidas as isothermas de adsorção e os coeficientes das equações de Freundlich e Langmuir. Numa segunda etapa, avaliou-se o efeito do pH na adsorção do cobre em amostras de terra incubadas com carbonato de cálcio ou ácido clorídrico, dentro de uma faixa de variação de pH de 4 a 7. Adicionaram-se 100 mg kg⁻¹ de Cu e seguiu-se o mesmo procedimento descrito na primeira etapa.

Observou-se aumento na adsorção de cobre com o aumento da dose adicionada, porém o incremento foi menos acentuado nas doses mais altas do metal, possivelmente pela saturação dos sítios de adsorção. Os horizontes superficiais adsorveram maiores quantidades de cobre em relação ao horizontes subsuperficiais, evidenciando a influência da matéria orgânica nas reações. A adsorção de cobre foi significativa nos horizontes subsuperficiais dos Latossolos, apesar do balanço positivo de cargas, demonstrando a existência de mecanismos de adsorção específica, relacionados principalmente com a predominância dos óxidos de ferro e alumínio na fração mineral desses solos. Houve efeito do pH da solução do solo na adsorção de cobre, pois elevando-se seu valor houve correspondente aumento nas quantidades adsorvidas. A TE apresentou maior capacidade de adsorção de cobre, porém as quantidades adsorvidas do elemento não foram estatisticamente diferentes para os três solos estudados em valores de

pH próximos a 6,0. A CTC, influenciada pelos teores de matéria orgânica e argila, e os teores de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio foram os principais atributos do solo que correlacionaram-se com os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich.

COPPER ADSORPTION ON ACRIC OXISOLS FROM THE STATE OF SÃO PAULO

Author : MARIA LUCIA AZEVEDO SILVEIRA

Adviser : Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

SUMMARY

Although essential to plant nutrition, copper may also display a toxic feature at high concentrations in the soil solution. This element is found in municipal and industrial wastes, in organometallic compounds, such as widely used agrochemicals, in fertilizers, and animal rations. Many reactions control copper availability in the agroecological system, and the element can be found complex with both the organic and inorganic fraction. The objects of this study were to study copper adsorption in the surface (0-20 cm) and subsurface horizons (in the B horizon) of three soils from the State of São Paulo, Brazil: Rhodic Kandiudalf (RK), Anionic “Rhodic” Acrudox (RA) and Anionic “Xanthic” Acrudox (XA). Natural pH values were used and we assessed whether Cu adsorption can be estimated by chemical, physical and mineralogical attributes. Samples were suspended in 20 mL of a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,0025 mol L⁻¹ solution, containing $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ at concentrations of 0; 5; 10; 20; 50; 100; 200; 300; 400;

600 e 800 mg kg⁻¹ of copper. After 24-hours, copper was determined in the extract by atomic adsorption spectrophotometer. From the results, adsorption isotherms and Freundlich and Langmuir equation coefficients were estimated. In a second stage, the samples were incubated with either calcium carbonate or chloridric acid with a pH ranging from 4 to 7. A 100 mg kg⁻¹ Cu was added to the soil and then the same procedure as described in first stage was performed.

Copper adsorption increased as the addition of Cu increased. However, the adsorption increment was less marked in the more concentrated Cu levels, probably due to saturation of the adsorption sites. Surface horizons adsorbed greater amounts of copper in relation to the subsurface horizons, thus showing the influence of organic matter. Copper adsorption was significant in subsurface horizons of RA and XA, in spite of positive net of charges, which showed that a specific adsorption mechanism was involved. It is likely that this is due mainly to the predominance of iron and aluminun oxides in mineral fraction. A pH effect on Cu adsorption was observed, since a higher pH increased the amounts of Cu adsorbed. RK had a higher Cu adsorption capacity; however, the amounts of adsorbed Cu were similar for all three soils as the pH increased to 6.0. The CEC, influenced by organic matter and clay, as well as iron and aluminum sesquioxide contents, were the main soil attributes, which correlated with the parameters of Langmuir and Freundlich.

1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos municipais e industriais nos solos tem se tornado prática comum em nosso meio nos últimos anos. Além disso, diversos compostos organometálicos, como agroquímicos, são longa e largamente utilizados em nossa agricultura. Tanto os primeiros como os últimos podem ser ricos em cobre.

A quantidade de metal presente em determinado resíduo depende da origem desse material, podendo atingir valores próximos a 8.000 mg kg^{-1} no lodo de esgoto. O cobre pode estar presente nos corretivos agrícolas, adubos fosfatados e na cama de frango. Estima-se que a mobilização de metais pesados induzida pela atividade humana para a biosfera alcança valores próximos a 150 t/ano de Cu (Amaral Sobrinho, 1996).

O uso continuado destes componentes na agricultura pode causar acúmulo do elemento no solo. Ainda, a suplementação da ração animal com alguns metais, dentre eles o cobre, principalmente na criação de suínos, também auxilia nesse processo. Nos Estados Unidos, a USEPA (Agência Federal de Proteção Ambiental) regula as taxas de metais presentes nos resíduos ou outras fontes que podem ser aplicadas, bem como os níveis críticos de cada elemento no solo. Por muitos anos esses valores foram baseados na capacidade de troca de cátions do solo (CTC), porém, atualmente, criaram-se novas diretrizes, que se baseiam em critérios de risco e trabalhos científicos de curta duração. De modo geral, a legislação americana é mais tolerante do que outros países nos níveis máximos dos elementos aplicados ao solo. Para o cobre, especificamente, a USEPA tolera

até 1.500 kg ha⁻¹, enquanto as entidades da Alemanha, Nova Zelândia toleram até 200 kg ha⁻¹ e o Canadá 150 kg ha⁻¹.

O cobre faz parte dos elementos químicos considerados micronutrientes, está incluído no ciclo bioecológico e apresenta papel essencial na nutrição das plantas. Porém, sua alta concentração na solução do solo pode torná-lo tóxico às plantas, aos animais e ao homem. Ele é considerado metal pesado, pois possui densidade superior a 6 g cm⁻³, mais especificamente 8,96 g cm⁻³ (King, 1996).

Suas reações com constituintes do solo são complexas, e o elemento pode estar complexado com a fração orgânica e a inorgânica. Diversos compostos são capazes de reagir com o cobre, sendo sua concentração na fase líquida determinada pela solubilidade da forma menos solúvel presente no sistema.

As reações que controlam a disponibilidade de metais pesados em solos compreendem adsorção/dessorção, precipitação e complexação. Certas reações no solo podem ser deduzidas de suas propriedades já conhecidas e bem estabelecidas. Por exemplo, o cobre é um cátion e em menor ou maior intensidade é adsorvido pelo complexo de troca. O grau de adsorção dependerá da eletronegatividade das partículas do solo e do potencial de ionização dos íons adsorvidos. Outra propriedade conhecida é que o cobre combina com ligantes para formar complexos e quelatos estáveis, sendo, portanto, passível de formá-los com os radicais orgânicos da matéria orgânica do solo. Ainda, em valores de pH elevado, o cobre pode formar hidróxidos e se precipitar.

No caso de solos muito intemperizados, com predominância de mineralogia oxídica na fração argila, as reações de adsorção de cobre têm características distintas de solos com argilominerais do tipo 2:1. Mesmo quando os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio estão presentes em baixas porcentagens no solo, os mesmos proporcionam substancial efeito na adsorção de cobre, haja vista a acentuada afinidade do metal pela superfície reativa desses componentes. Porém, constata-se na literatura a escassez de trabalhos que

discorrem sobre o assunto. A maioria das informações é restrita a solos de clima temperado e, sobretudo, aos horizontes superficiais. Além do mais, os resultados obtidos são de difícil comparação, uma vez que os estudos de adsorção de metais são conduzidos em condições experimentais distintas, como relação solo:solução, concentração do metal, força iônica, pH, temperatura e tempo de equilíbrio.

Considerando que os solos são heterogêneos na sua constituição e que seus atributos influenciam os fenômenos de adsorção de maneira muito complexa, é importante que se conheçam algumas interações do cobre com o solo, para um melhor entendimento de como, quando e onde o cobre é retido no sistema, uma vez que esses mecanismos de retenção controlam seu destino no sistema agroecológico.

Nesse contexto, os principais objetivos desse trabalho são :

- a) Estudar a adsorção do cobre em amostras superficiais (0-20 cm) e subsuperficiais (na maior expressão do horizonte B) de três solos do Estado de São Paulo : Latossolo Roxo ácrico textura muito argilosa, Latossolo variação Una ácrico textura média e Terra Roxa Estruturada, utilizada como referência, por apresentar carga líquida negativa ao longo de todo o perfil; e obter as correlações entre cobre adsorvido e os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos;
- b) Avaliar a interação do cobre com a matéria orgânica e com os óxidos do solo;
- c) Avaliar o efeito do pH na adsorção do cobre.

Hipótese: a adsorção de cobre é maior nos solos de textura argilosa e a valores mais altos de pH, sendo que a matéria orgânica e os óxidos, principalmente nas formas amorfas, tem efeito acentuado na adsorção de cobre, notadamente na camada superficial e nos solos com maior teor de ferro.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Geoquímica do cobre

O cobre é considerado micronutriente essencial à nutrição de plantas, mostrando alto potencial de ionização (Cotton & Wilkinson, 1972). Ele pode ser encontrado com número de oxidação 2+ e em menor escala com 1+ em certos sulfetos, sendo muito difícil de se estimar o número de oxidação em muitos minerais (Krauskopf, 1972). Pode aparecer freqüentemente como calcopirita (CuFeS_2), sendo largamente encontrada dispersa em rochas e concentrada nas maiores jazidas de cobre do mundo (Cox, 1979). Outros minerais comuns são a calcosita (Cu_2S), a covelita (CuS) a bornita (Cu_5FeS_4), a cuprita (Cu_2O), a tenorita (CuO), a malaquita $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, a azurita $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, brochantita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ e atacanita $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (McBride, 1981). Nos minerais primários, o cobre está freqüentemente associado ao enxofre, em virtude da grande afinidade existente entre ambos, formando compostos insolúveis (Ferreira & Cruz, 1991).

O teor médio de cobre no solo é de aproximadamente 35 mg kg^{-1} , sendo 45 mg kg^{-1} na litosfera. Em solos do Estado de São Paulo, Valadares (1975) determinou valores que variaram, em média, de $187,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados de rochas básicas até $8,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados do arenito Bauru e $7,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados de sedimentos arenosos (Quadro 1). O material de origem foi preponderante na determinação desses teores, sendo que nos magmáticos, de maneira geral, a riqueza é devido a sua associação com sulfetos e

Quadro 1. Teores médios, ponderados, de cobre total no horizonte superficial de solos do Estado de São Paulo.

Solos	Cobre Total mg kg ⁻¹
Derivados de rochas básicas	
Solo Litólico	156,9 - 251,7
Terra Roxa Estruturada	161,2 - 334,7
Latossolo Roxo eutrófico	204,9 - 218,5
Latossolo Roxo distrófico	89,0 - 98,9
Derivados de materiais aluviais e coluviais	
Solos Hidromórficos	25,6 - 28,8
Derivados de sedimentos modernos	
Latossolo Vermelho-Escuro	18,3 - 37,9
Latossolo Vermelho-Amarelo	18,0 - 19,5
Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico	6,3 - 11,6
Podzólico Vermelho-Amarelo	18,8 - 49,2
Derivados do arenito Baurú	
Podzólico Vermelho-Amarelo (var. Lins)	5,1 - 6,9
Podzólico Vermelho-Amarelo (var. Marília)	3,4 - 5,5
Derivados de sedimentos arenosos	
Latossolo Vermelho-Escuro textura média/arenosa	9,6 - 10,8
Latossolo Vermelho-Amarelo textura média/ arenosa	11,8 - 12,8
Regossolo	1,6 - 1,8

Fonte : Valadares (1975), com atualização na nomenclatura, segundo Prado (1997).

a pobreza nos sedimentos se deve ao fato de serem sujeitos a intensa meteorização e ciclos sucessivos de transporte e deposição.

O cobre pode ainda estar presente em diversos resíduos e em diferentes concentrações. O teor de cobre, em média, é de 8.000 mg kg^{-1} no lodo de esgoto, 266 mg kg^{-1} na cama de frango e 41 mg kg^{-1} nos fertilizantes fosfatados (Pezzarossa et al.1990). Considerando diversos países, as quantidades de cobre presentes no lodo de esgoto são contrastantes. Bridges (1989) observou que nos Estados Unidos são atingidas concentrações de cobre no lodo de esgoto variando entre 84 a $10.400 \text{ mg kg}^{-1}$, representando os maiores teores em relação a outros países. Já a Austrália possui os menores teores de cobre em seu resíduo proveniente de lodo de esgoto, variando entre 250 a 2500 mg kg^{-1} , seguido do Canadá e Suíça, com valores entre 160 a 3000 mg kg^{-1} e 52 a 3300 mg kg^{-1} , respectivamente. No Quadro 2 verificam-se as quantidades médias de cobre presentes em alguns corretivos e fertilizantes.

2.2 Reações que controlam a solubilidade do cobre em solo

O cobre, assim como outros elementos, tem sua solubilidade controlada por um conjunto de reações químicas que ocorrem no solo. Essas interações influenciam a partição do metal nas fases líquida e sólida do solo e são responsáveis pela sua mobilidade e biodisponibilidade no sistema. A Figura 1 representa as interações que ocorrem no solo entre suas fases sólida e líquida e o cobre.

Quadro 2. Quantidade de metais pesados incorporados por hectare de solo pela aplicação de fertilizantes e corretivos.

Produtos	Cobre
	mg kg ⁻¹
Calcário Unaí (MG)	4,8
Calcário Arcos (MG)	2,6
Calcário Italva (RJ)	4,3
Calcário Poté (MG)	11,0
Calcário Coromandel (MG)	4,8
Calcário Bocaiuva (MG)	2,6
Calcário Formiga (MG)	2,5
Corretivo-Resíduo-Paracatú (MG)	121,7
Fórmula NPK+Zn (0-30-15+0,2%Zn)	32,6
Fórmula NPK+Zn (0-20-20+0,4%Zn)	33,6
Fórmula NPK+Zn (2-28-08+0,5%Zn)	72,9
Termofosfato Yoorin	44,1
Apatita de Araxá	72,1
Superfosfato triplo + Cu	4.265,0

Fonte : Amaral Sobrinho et al. (1996).

2.2.1 Troca iônica

Os sítios de carga permanente nos argilominerais retêm cátions por forças eletrostáticas não específicas (Matos et al., 1996) e, em condições que não favoreçam hidrólise (pH alto), os metais pesados, incluindo o cobre, mostram comportamento típico de troca iônica em minerais silicatados (McBride, 1976; 1980). Tanto os colóides minerais quanto os orgânicos estão envolvidos nesse

Figura 1. Interações entre as fases líquida e sólida do solo que influenciam o comportamento de cobre nos solos. Adaptado de Mattigod & Page (1983).

tipo de reação, porém esta forma de adsorção, envolvendo forças eletrostáticas, constitui uma fração muito pequena em relação à quantidade total do cobre, mas é uma fonte importante do elemento para a solução do solo e, conseqüentemente, para as plantas.

A preferência dos argilominerais por cátions com cargas mais elevadas não vem de nenhum mecanismo especial, além da conseqüência da forma matemática da equação de troca iônica. No ambiente pedológico, o Cu^{2+} tem de competir com íons abundantes como cálcio, por exemplo. Entretanto, neste caso específico, não se espera grande partição entre os dois pelos lugares de troca, tendo sido encontrado um coeficiente de seletividade perto da unidade para a troca $\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ em condições de reação ácida (El-Sayed et al., 1970), como mostra a (equação 1).

$$K_s = \left(\frac{m_{Ca}}{m_{Cu}} \right) \left(\frac{N_{Cu}}{N_{Ca}} \right) = 1 \dots\dots\dots(1)$$

em que **m** representa a concentração dos metais na solução e **N** representa a fração de lugares de troca ocupada pelos íons. McBride (1989) mostra, no entanto, que a concentração de cobre em solução, usando dados de Johnson & Chu (1983) e Sanders (1982), é na realidade menor que a estimada, mostrando que se necessitam de mecanismos mais específicos que a troca iônica para melhor avaliação. Basicamente, o que se pode concluir de diversas evidências mostradas na literatura é que é improvável que lugares de troca limitem a solubilidade do cobre em solo, indicando que há mecanismos muito mais seletivos para demonstrar a sua baixa solubilidade e difícil extração.

2.2.2 Adsorção química na superfície dos componentes do solo

O cobre pode estar presente na solução do solo como íon livre (Cu^{2+}) ou formando complexos inorgânicos, tais como $Cu(OH)^+$, $CuSO_4^0$ ou complexos orgânicos solúveis, sendo que a concentração total dissolvida é calculada pela soma das diferentes formas presentes na solução (Salam & Helmke, 1990). Cobre livre (Cu^{2+}) é considerada a espécie mais prontamente biodisponível (Temminghoff et al., 1994), sendo que, sua determinação é de fundamental importância, pois reflete o equilíbrio entre as diferentes formas do metal em solução (Sanders, 1982).

As reações entre o cobre e os constituintes do solo podem se dar por meio de um conjunto de processos que ocorrem nas superfícies. Numa definição simplista, a reação entre um íon qualquer e a superfície dos constituintes do solo constitui uma adsorção (Ferreira & Cruz, 1991). Porém, além das reações de adsorção, podem ocorrer, concomitantemente, outros fenômenos de superfície,

tais como reações de precipitação e polimerização (Sparks, 1995). Os metais pesados no solo, quando presentes em concentrações muito baixas, são retidos de maneira significativa em forma não trocável. McLaren & Crawford (1973); Jenne (1976); Korte et al. (1976); Petronio et al. (1996); McBride et al. (1997) e Salam & Helmke (1998) mostraram que as reações de adsorção que ocorrem na interface sólido-líquido são um importante mecanismo controlador da atividade desses metais não apenas na solução do solo, mas, também, em corpos de águas naturais.

As reações de adsorção ocorrem normalmente na fração argila do solo, sendo que os óxidos de alumínio, ferro e manganês e os grupos funcionais ácidos da matéria orgânica são as superfícies reativas mais representativas. Estes componentes apresentam as maiores superfícies específicas e, portanto, os maiores pontos de contato com a solução do solo. Pela adição de H^+ ou OH^- pode ocorrer a protonação ou desprotonação da superfície dos grupos funcionais, alterando suas características adsorptivas (Sparks, 1995). Muitas vezes, mesmo que sua concentração não seja muito alta, estes componentes podem estar dispersos na superfície dos minerais de argila e areias exercendo, assim, um controle considerável sobre as reações. Para McLaren & Crawford (1973), o óxido de manganês e a matéria orgânica foram os constituintes do solo de contribuição mais expressiva para o fenômeno de adsorção, seguidos dos óxidos de ferro e dos minerais de argila.

Devido à expressiva afinidade do cobre por determinados grupos funcionais de superfície, há formação de moléculas estáveis, ou seja, complexos de esfera interna, que correspondem à adsorção específica, com alta energia de ligação. Esse tipo de complexação ocorre mais lentamente, e os complexos são mais estáveis do que os de esfera externa (Sparks, 1995).

Com o tempo, metais inicialmente adsorvidos na superfície externa tendem a se difundir para sítios de adsorção no interior da partícula, dificultando posterior dessorção (Barrow, 1985). Embora tanto a adsorção específica quanto a não

específica de cobre (Cu trocável) ocorram nas superfícies heterogêneas das partículas de solo, a dessorção do cobre adsorvido especificamente tende a ser lenta e/ou incompleta (Guilherme & Anderson, 1997).

2.2.2.1 Matéria orgânica

A matéria orgânica parece ser o componente mais importante na retenção do cobre (Singh, 1971; McLaren & Crawford, 1973; McLaren et al., 1981; Borah et al., 1992; Holgrem et al., 1993; Bibak, 1994). Ânions orgânicos como citratos, oxalatos e tartaratos, e também os ácidos húmicos formam complexos com o cobre com diferentes graus de estabilidade (Schnitzer & Skinner, 1966). Dependendo da solubilidade destes complexos formados, eles estarão na fase líquida (solúveis) ou na fase sólida do solo. No primeiro caso, o metal permanece em solução e pode ser facilmente transportado e estar disponível à planta, enquanto que no segundo caso, o metal será imobilizado.

A fração orgânica solúvel do solo representa um sistema complexo de moléculas com diferentes pesos moleculares. O ácido húmico possui maior número de cadeias alifáticas e suporta maior condensação e adsorção de cobre do que o ácido fúlvico (Temminghoff et al., 1994). Segundo Stevenson & Fitch (1981), o ácido húmico liga-se mais fortemente ao íon cobre do que o fúlvico e tem implicação importante nos mecanismos pelos quais o cobre é mantido em forma solúvel no solo. Bibak (1994), em estudos com óxidos de ferro e alumínio e ácido húmico sintéticos, concluiu que a adsorção de cobre foi maior para o ácido húmico, sendo que o íon Cu^{+2} estava imobilizado por complexos de esfera interna, principalmente pelos grupos carboxílico e fenólico. A estabilidade dos complexos formados pelo ácido fúlvico e o cobre é maior do que se comparada a outros íons como o Zn, por exemplo (Duquette & Hendershot, 1990).

Na literatura, parece não haver um consenso sobre a sequência de estabilidade das ligações entre os metais e o ácido húmico. Características como a concentração do metal, pH da solução de equilíbrio e quantidade de ácido húmico presente, podem afetar as reações de adsorção de cobre (Kerndorff & Schnitzer, 1980). Ferreira & Cruz (1991) propuseram que a sequência de estabilidade dos complexos formados entre ácido húmico e cátions divalentes é $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn}$. Discordando dessa informações Kerndorff & Schnitzer (1980) sugeriram as sequências de adsorção de metais nos ácidos húmicos descritas abaixo, em função do pH :

pH = 2,4 : $\text{Hg} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} = \text{Al} > \text{Ni} > \text{Cr} = \text{Zn} = \text{Cd} = \text{Co} = \text{Mn}$

pH = 3,7 : $\text{Hg} = \text{Fe} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd} = \text{Zn} = \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$

pH = 4,7 : $\text{Hg} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Cu} = \text{Al} = \text{Cr} > \text{Cd} = \text{Ni} = \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn}$

pH = 5,8 : $\text{Hg} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Al} = \text{Cr} = \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$

Essas sequências de adsorção encontradas pelos pesquisadores não se correlacionaram com os respectivos números e pesos atômicos, valência e raio iônico hidratado dos metais.

O alto grau de seletividade mostrado pela matéria orgânica com o cobre é causado pela formação de complexos de esfera interna, também referidos como adsorção específica (Guilherme & Anderson, 1998). Em concentrações baixas de cobre na solução, o cobre será imobilizado pelos ácidos húmicos. Entretanto, à medida que os sítios de ligação forte vão sendo saturados, uma quantidade maior de cobre será solubilizada pelos ácidos fúlvicos ou compostos orgânicos mais simples. A tendência de o Cu formar complexo com o ácido húmico depende do pH, sendo que Wang & Stumm (1987) mostraram que a amplitude da ação complexante se estende por várias unidades de pH (50% a partir de pH 6), proporcionando tamponamento do íon metálico. Para valores de pH inferiores a 4,4 demonstrou-se que o cobre estava predominantemente ligado à fração fúlvica,

enquanto que para valores de pH acima de 5,7 a ligação era com a fração húmica (Temminghoof, 1994). Taga et al. (1991) observaram que os lugares de troca com alta energia na ligação do cobre pelo ácido húmico eram fornecidos pelo grupo carboxila, enquanto os de ligação fraca eram fornecidos pelos grupos amino e fenol.

2.2.2.2 Óxidos

Algumas evidências para a formação de ligações fortes entre as superfícies dos óxidos cristalinos ou microcristalinos com metais pesados têm sido levantadas, tais como liberação de até dois íons H^+ para cada M^{2+} adsorvido (Forbes et al., 1976; McKenzie, 1980), alto grau de especificidade mostrado por certos óxidos com relação a determinados metais (Kinniburgh et al., 1976) e alterações das propriedades de carga superficial do óxido como resultado da adsorção (Stumm & Morgan, 1981). Com respeito a esta última interação, pode haver aumento da carga positiva superficial desenvolvida no decorrer da adsorção química (equação 2).

Constatações mais diretas da coordenação de superfície dos metais têm sido obtidas com ressonância de spin eletrônico e estudos do espectro UV-visível (Martini et al., 1980; Mc Bride, 1985 e Bleam & McBride, 1986). Os espectros UV-visível dos metais de transição são sensíveis à formação de complexos de esfera interna com ligantes, porque a substituição da H_2O no complexo aquo-metal por outro ligante altera a energia de campo do cristal no elétron do orbital-d.

Está bem demonstrado também por ressonância de spin eletrônico que os metais adsorvidos na superfície dos óxidos o fazem em sítios isolados, a baixas concentrações, e estão fortemente ligados se comparados com os íons adsorvidos a lugares de troca de argilominerais (Clark & McBride, 1984).

Para a caulinita, a troca iônica (complexos de esfera externa) pode ser mais importante em baixos valores de pH e força iônica, entretanto, o aumento em ambos favorece a adsorção específica nas superfícies anfóteras das hidroxilas (Schindler et al. 1987).

Há muito tempo já se sabe da importância do óxido de manganês na retenção do cobre (McLaren & Crawford, 1973; Bureau, 1973), sendo que em determinados estudos foi demonstrado que os metais pesados foram mais intensamente adsorvidos nestes óxidos do que nos de ferro (McLaren & Crawford, 1973; McKenzie, 1980; Fu et al., 1991).

A importância dos óxidos de ferro e alumínio na adsorção do cobre também tem sido relatada com frequência (Forbes et al., 1976; Hem, 1977; Barrow et al., 1981; Okazaki et al., 1986; Msaky & Calvet, 1990; Bibak, 1994; Matos et al., 1996). Porém, dependendo das condições do meio, principalmente pH, a quantidade de cobre retida por esses óxidos é diferenciada. Bibak (1994), estudando a adsorção de cobre em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio sintéticos, concluiu que, para um mesmo valor de pH, o óxido de alumínio foi capaz de reter maiores quantidades de cobre em relação aos demais, porém a inclinação da curva de adsorção era semelhante a do ácido húmico, sugerindo que esses seriam os principais componentes do solo que interferem no fenômeno de adsorção de cobre (Figura 2).

Em estudo semelhante, porém utilizando óxidos sintéticos de magnésio e ferro, McKenzie (1980) concluiu que, para uma faixa de variação de pH entre 3 e 7,0, o cobre foi mais fortemente adsorvido pelos óxidos de magnésio e, ainda, dentre os óxidos de ferro, a goetita foi capaz de reter maiores quantidades de

Figura 2. Adsorção máxima de cobre adsorvido por óxido de alumínio, ferridrita, goetita e ácido húmico, em função do pH (Bibak, 1994).

cobre do que a hematita, devido principalmente à sua maior superfície específica (superfícies específicas da goetita e hematita iguais a 75 e $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente). Discordando dos resultados anteriores, para alguns autores, dentre os óxidos de ferro, manganês e alumínio envolvidos na adsorção de cobre, embora este último represente um mecanismo de adsorção significativo, foi o menos importante (Cavallaro & McBride, 1984; Msaky & Calvet, 1990; Schulthess & Huang, 1990).

Coutinho & Grove (1997) observaram, em estudos conduzidos nos Estados Unidos, que a maior parte do cobre adsorvido no solo se encontrava nas frações residual (31,1% total) e óxido de ferro cristalino (27% total), além de grande quantidade associada à fração orgânica (19,1% total). Concordando com essas informações, Gomes et al. (1997), estudando fracionamento de metais, constataram que, dentre eles, Cd, Cr, Ni Pb e Zn, o Cu foi o que apresentou maior afinidade pela fração óxido de ferro (67,5 e 39,1 % total nos horizontes A e B, respectivamente). Constatou-se também nesse trabalho a redução nos valores de

cobre extraídos na fração óxido de ferro nos horizontes subsuperficiais, possivelmente, devido à energia de ligação de cobre à fase sólida ser maior no horizonte B (menor poder tampão ocasionando maior elevação do pH durante o processo de fracionamento do que horizonte A), além da maior quantidade de óxidos mal cristalizados. Estudos desta natureza levam a conclusão que a adsorção química depende da natureza do óxido, do seu grau de cristalinidade e da morfologia da superfície.

O envelhecimento dos óxidos é muito importante, porque ele determina não somente o número de sítios de adsorção, como o tipo do sítio, mudando não só a intensidade da reação, como a seletividade (Kinniburgh et al., 1976). Okazaki et al. (1986) constataram que óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio hidratados, amorfos aos raios X, com baixa cristalinidade, exibiram capacidade adsorviva maior aos metais pesados que aqueles de alta cristalinidade.

Um fator que pode dificultar as reações metal/óxido é a presença de ligantes, que são representados por radicais orgânicos (EDTA, glicina etc.) ou inorgânicos (Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} etc). Dependendo da natureza desse ligante, ele poderá formar ligações que possam não influir (Bourg & Schindler, 1979; Elliot & Huang, 1979; Alva & Obreza, 1994), aumentar (Davies & Leckie, 1978; Guilherme & Anderson, 1998) ou diminuir (Davies & Leckie, 1978) a adsorção do metal pela superfície dos óxidos. Em estudos realizados com aplicação de fosfato, demonstrou-se que a quantidade de cobre adsorvida foi maior, após a adição de P, principalmente no horizonte B (Guilherme et al., 1995).

2.2.2.3 Descrição da adsorção

Isotermas de adsorção descrevem a relação entre a massa da substância adsorvida (adsorvato) pelo sólido (adsorvente) e a concentração da substância na

solução (mais propriamente atividade) em equilíbrio. Estes dados normalmente ajustam-se a modelos dos quais os mecanismos de adsorção são inferidos.

Um modelo usado para descrever os dados de adsorção de elementos é a equação de Freundlich (equação 3).

$$\frac{x}{m} = KC^n \quad \dots\dots\dots(3)$$

na qual x = massa do elemento adsorvido; m = massa da fase sólida adsorvente; C = concentração de equilíbrio do adsorvato em solução e K e n são constantes determinadas empiricamente (Garcia-Miragaya & Page, 1976; Bowman et al., 1981).

Inicialmente a equação de Freundlich foi utilizada para descrever adsorção da fase gasosa e solutos. Sua maior desvantagem é não predizer a adsorção máxima e, em alguns casos, podem-se obter várias inclinações da curva, sugerindo diferentes sítios de ligação (Sparks, 1995). Outra desvantagem é que o modelo não fornece informações sobre os processos envolvidos e o mecanismo de retenção (Buchter et al., 1989).

Outro modelo usado para descrever a adsorção de metais é a equação de Langmuir. Quando aplicada a minerais, sedimentos e solos ela é usada na forma:

$$\frac{x}{m} = \frac{KbC}{1 + KC} \quad \dots\dots\dots(4)$$

na qual K = parâmetro ligado à afinidade do adsorvente pelo adsorvato e b = adsorção máxima.

Assim como o modelo de Freundlich, a equação de Langmuir descreve melhor a adsorção na superfície dos colóides em baixas concentrações do elemento.

O modelo de Langmuir supõe algumas afirmações, tais como: a) não há movimentação lateral de moléculas na superfície; b) as superfícies são homogêneas e não se interagem; c) a adsorção ocorre em uma única camada, com número fixo de sítios de adsorção, os quais só podem adsorver uma única molécula e d) a adsorção é reversível. Portanto, a equação de Langmuir deve ser utilizada para descrever o fenômeno de apenas de forma qualitativa, uma vez que suas hipóteses não são válidas para superfícies heterogêneas encontradas no solo (Sparks, 1995).

Apesar de suas limitações, os modelos de Freundlich e Langmuir são utilizados em diversos estudos de adsorção de cobre (Petruzzelli et al., 1985; Pombo & Klamt, 1986; Bibak, 1994; Temminghoff et al., 1994; Saha et al., 1995; Atanassova & Okazaki, 1997; Yuan & Lavkulich, 1997). Os coeficientes de correlação obtidos nesses trabalhos variam entre 0,83 a 0,99, indicando que esses modelos de adsorção se ajustam em diversas condições de solos e concentrações do metal. Ainda, o parâmetro de adsorção máxima (Langmuir) pode ser utilizado como indicativo para comparar solos com características diferentes, além dos efeitos do pH e matéria orgânica na adsorção do metal.

Outras inferências podem ser feitas a partir dos resultados de adsorção do elemento, como por exemplo o cálculo termodinâmico da energia livre das reações (ΔG_o). As mudanças que ocorrem quando um elemento é adsorvido podem servir como medida da extensão ou da força que guia determinada reação (Singh, 1971). Seu sinal indica se, em um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, a reação é espontânea ou não. Valores de ΔG_o negativo indicam que a reação é exergônica e espontânea e, ao contrário, valores positivos

indicam que a reação é endergônica e não pode ser espontânea. Seu valor indica quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema. Quando consideramos doses crescentes de cobre adicionadas ao solo, o valor da energia livre pode revelar a magnitude da força da reação entre o metal e a superfície do adsorvente. Quanto maior seu valor, maior será a força de determinada reação. Alleoni & Camargo (1998), estudando a adsorção de boro em cinco solos do Estado de São Paulo, abordaram essas reações considerando os valores de energia livre.

2.2.3 Precipitação / Dissolução

Quando se faz um experimento de adsorção, é difícil separar o que é adsorção química daquilo caracterizado como precipitação. Quando os mecanismos de retenção não são conhecidos define-se o termo sorção como o conjunto de reações de adsorção, precipitação e polimerização (Sparks, 1995)

No caso do cobre, esse mecanismo só passa a ser importante em concentrações muito mais altas do que as normalmente encontradas em solos, mesmo quando estes receberam dose elevada do elemento.

Entretanto, se essas concentrações forem atingidas, os processos de precipitação e dissolução podem governar a atividade do elemento na solução do solo. Essas reações são descritas normalmente pelo produto de solubilidade, nas quais os sólidos dissolvem-se para formar constituintes solúveis.

Há, no entanto, um consenso geral que a solubilidade de metais pesados e de transição em solo, com exceção de Fe e Mn, não é controlada pelo produto de solubilidade da fase sólida (Brümmer et al., 1983). Uma razão para isso é que, a baixas concentrações nos sólidos do solo, o processo de adsorção é suficientemente capaz de manter a solubilidade a um nível tão baixo que evita a precipitação. Abd-Elfattah & Wada (1981) observaram uma relação entre a facilidade que o metal se hidroliza e sua sequência de seletividade com os sítios

ativos de adsorção. Para o Cu^{2+} , o valor da constante de hidrólise (pK_1) varia entre 7,3 e 8,0. Esse valor é inferior a outros metais como o Zn^{2+} ($\text{pK}_1 = 9,0 - 9,4$), Co^{2+} ($\text{pK}_1 = 7,6 - 12,2$) e Cd^{2+} ($\text{pK}_1 = 7,6 - 11,6$), e inversamente proporcional ao produto de solubilidade (pK_s) dos metais, que aumenta na seguinte ordem : $\text{Cd} (13,6 - 14,6) < \text{Co} (14,2 - 15,7) < \text{Zn} (15,7 - 17,4) < \text{Pb} (15,1 - 20,0) < \text{Cu} (19,7 - 19,9)$. Com isso, os autores sugerem que o cobre, assim como o chumbo ($\text{pK}_1 = 7,8 - 7,9$), são mais facilmente hidrolizados e, portanto, retidos em maiores quantidades, reduzindo a ocorrência do fenômeno de precipitação para esses elementos.

2.2.4 Influência do pH na adsorção de cobre pelo solo

Alguns fatores ligados diretamente com o ambiente são importantes nas reações de adsorção, destacando-se o pH do meio (King, 1996; Camargo, 1997). A adsorção de cátions metálicos apresentam grande dependência ao pH da solução e isso é caracterizado por uma estreita faixa de pH, na qual a adsorção pode ter seu valor duplicado (Sparks, 1995). Elevando-se apenas uma unidade de pH, pode haver considerável efeito na adsorção de cobre (Barrow et al., 1981). Para o cobre, não apenas a quantidade adsorvida é aumentada com a elevação do pH, mas também a inclinação das isotermas de adsorção do metal (Msaky & Calvet, 1990). Dentre os metais pesados, o aumento no pH afeta de maneira mais significativa a adsorção do cobre e chumbo, em relação ao cádmio, zinco e cobalto (Abd-Elfattah & Wada, 1981).

O pH do solo pode afetar a quantidade de cargas na superfície, além da forma dos íons presentes e, por essa razão, pode exercer importante influência na adsorção de cátions pelo solo, quer seja por mecanismos de adsorção específica como não específica ou eletrostática (Yu, 1997). Normalmente, aumentando-se o pH, aumenta a adsorção do Cu em solução, diminuindo sua disponibilidade para

as plantas (Singh, 1971; Temminghoff, 1994; King, 1996; Salam & Helmke, 1998). Ao se elevar o pH, há formação de produtos de hidrólise que têm diferentes afinidades pelos lugares de troca permanente, além de alterar a natureza do Al^{3+} que ocupa estes lugares, precipitando-o e liberando sítios de troca (Kuo & Barber, 1980). Em solos incubados com lodo de esgoto, a concentração e a atividade de íon cobre foi diminuída com a elevação do pH, pois a capacidade adsortiva do solo foi aumentada, principalmente pela desprotonação dos sítios de carga variável (Salam & Helmke, 1998). Cavallaro & McBride (1984) e Pombo (1997) encontraram aumento na adsorção de Cu a pH entre 4,5 e 7,5. Para solos do Estado de São Paulo, Camargo et al. (1982) encontraram correlação negativa entre o pH e o Cu solúvel em DTPA. Em valores de pH mais elevados, após um período de tempo, verificou-se a passagem de formas mais solúveis dos metais pesados para formas de menor solubilidade (Amaral Sobrinho et al., 1997). Em geral, valores de pH acima de 6,5 minimizam a mobilidade e toxicidade do cobre (Ellis & Knezek, 1977).

Dependendo da constituição mineralógica do solo, a variação do pH da solução pode alterar, de maneira diferenciada, a afinidade dos sítios de troca pelo metal. Msaky & Calvet (1990), estudando solos com características mineralógicas distintas, ou seja, Brown Silty Soil (arenoso, mineralogia tipo 2:1) e Oxisol (argiloso), ambos com predominância de esmectita e caulinita/goetita, respectivamente, constataram que o efeito do pH modificou a inclinação das curvas de adsorção de cobre para esses solos (Figura 3). Conclui-se que, para solos com mineralogia 2:1, a adsorção de cobre envolve tanto reações de troca iônica como de formação de complexos, enquanto nos solos oxídicos o mecanismo de complexação parece ser o principal (Msaky & Calvet, 1990). Padmanabhan (1983) estudando a adsorção de cobre, zinco, cobalto e ferro na superfície de uma goetita sintetizada, em valores de pH inferiores ao PESN do mineral, observou que a adsorção desses metais se correlacionava com suas

Figura 3. Adsorção de cobre em dois solos. (Msaky & Calvet, 1990)

respectivas constantes de hidrólise, identificando que o cobre apresentou maior afinidade pelos sítios de adsorção, sendo capaz de competir com altas concentrações de prótons em solução.

2.3 Solos ácidos

2.3.1 Definição e ocorrência no Estado de São Paulo

A palavra ácido origina-se do grego “akros”, que significa “na ponta” ou “no fim” (Uehara, 1988). Esses solos caracterizam-se pelo intenso processo de intemperismo e dessilicatização, resultando no acúmulo de óxidos de ferro (hematita e goetita) e alumínio (gibbsite), além da caulinita (mineral de argila do tipo 1:1). Os solos ácidos encontram-se na posição de máximo de acúmulo de minerais oxídicos (Figura 4).

Figura 4. Os quatro extremos taxonômicos (Uehara, 1988)

Embora a classificação brasileira de solos não contemple o caráter ácrico, este pode ser definido, segundo a FAO (1989), quando o solo apresenta uma CTC efetiva menor que 15 mmolc kg^{-1} de argila e pH (KCl 1 mol L^{-1}) maior ou igual a 5,0; ou ΔpH (pH KCl - pH H_2O), maior ou igual a 0,1, em uma profundidade de 125 cm.

No Estado de São Paulo, esses solos localizam-se, principalmente, na Região Norte, sendo que 26% do total da quadrícula de Ribeirão Preto, ou seja, o equivalente a 74.264,5 ha é composto por solos. Na Região de Guará foram registrados 95.200 ha de solos ácricos, representando a maior ocorrência de Latossolos ácricos mapeadas no Estado de São Paulo, porém acredita-se que essa mesma tendência deve se estender nas área contíguas, ao Sul do Estado de Minas Gerais (Oliveira & Prado, 1991).

Deve-se ressaltar a importância econômica desses solos na região norte do Estado de São Paulo, uma vez que suportam uma agricultura intensiva baseada na cultura da cana-de-açúcar e em lavouras irrigadas altamente tecnificadas.

2.3.2 Atributos químicos, físicos e mineralógicos

Os solos ácidos são caracterizados, de ponto de vista químico, pela baixa retenção de cátions, baixos valores de alumínio trocável e proximidade entre o pH do solo e seu PCZ, sendo que, em alguns casos, o valor do PCZ pode ser superior ao pH do solo, conferindo uma carga líquida positiva (Alleoni & Camargo, 1994b). Esse fenômeno de reversão no balanço de cargas é mais comum em profundidades superiores a 0,50 m, devido à menor influência da matéria orgânica, cujo valor de PCZ é próximo a 2,0 (Uehara, 1988). Os valores de potencial elétrico superficial são reduzidos, devido a proximidade do pH do solo de seu PCZ. Para solos com carga com carga variável, o potencial elétrico superficial (Ψ_o) é controlado pelos íons determinadores de potencial e é controlada pela atividade dessas espécies na solução de equilíbrio e é independente da presença de eletrólitos suporte (Yu, 1997). Deve-se ressaltar que, para colóides com interface reversível, o potencial na superfície, em determinado pH, é independente da concentração do eletrólito (Alleoni, 1992).

A mineralogia da fração argila deferrificada dos solos ácidos é constituída predominantemente por altas porcentagens de caulinita e gibsit, o que confere a esses solos características próprias.

Devido seu intenso processo de intemperismo, geralmente são solos profundos, com microagregação estável devido à ação cimentante dos óxidos de ferro nas argilas. O desenvolvimento de uma forte microagregação resulta em baixos teores de água disponível, pois confere ao solos movimento e armazenamento de água similar aos de solos arenosos (Alleoni & Camargo, 1994a).

Os valores de superfície específica dos solos ácidos são baixos (40 a 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), notadamente nos horizontes subsuperficiais, como consequência da predominância de minerais cauliníticos e oxídicos na fração argila, além do

menor conteúdo de matéria orgânica (Alleoni & Camargo, 1995). A densidade de cargas é reduzida, sendo que seu valor indica a quantidade de carga elétrica por unidade de área. Porém, devido a heterogeneidade na composição mineralógica e na composição e forma dos recobrimentos orgânicos e inorgânicos, a distribuição da densidade de cargas superficial nas superfícies das partículas de solo é descontínua, sendo que a densidade de cargas indica um valor médio (Sparks, 1995).

A quantidade de argila dispersa em água desses solos é baixa, principalmente em profundidade, devido aos menores valores de ΔpH , balanço de cargas e potencial elétrico (Alleoni & Camargo, 1994a).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento, conduzido no Laboratório de Química do Solo, do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, dividiu-se em duas etapas. Na etapa inicial, estudou-se o efeito de doses crescentes de cobre na adsorção do elemento em amostras de terra, superficiais e subsuperficiais, correspondentes ao pH natural. Posteriormente, baseado nesse estudo preliminar, foi escolhida uma dose de cobre e avaliou-se o efeito da variação do pH na adsorção de cobre.

3.1 Solos utilizados

Foram utilizadas amostras superficiais (0-20 cm) e subsuperficiais, na maior expressão do B, dos seguintes solos:

- 1) Latossolo Roxo (LR), ácrico, textura muito argilosa, localizado no município de Ribeirão Preto-SP;
- 2) Latossolo variação Una (LU), ácrico, textura média, localizado em Guará-SP;
- 3) Terra Roxa Estruturada (TE), textura muito argilosa, município de Ribeirão Preto-SP.

Os Latossolos são oxídicos, muito intemperizados, enquanto a Terra Roxa Estruturada apresenta estágio menos avançado de intemperismo, servindo assim como comparação. Ainda, os Latossolos escolhidos apresentam texturas

contrastantes, para melhor caracterizar a adsorção do metal em diferentes conteúdos de argila.

Após a coleta, os solos foram secos ao ar e, posteriormente, peneirados com peneira de plástico com abertura de malha de dois milímetros e incubados com carbonato de cálcio e/ou ácido clorídrico.

3.2 Experimento de Incubação

As amostras de terra foram incubadas com CaCO_3 p.a. e HCl (1 mol L^{-1}) a fim de se obter uma faixa de pH variando entre 4,0 e 7,0. Essa faixa de pH escolhida teve como objetivo aproximar-se da faixa de pH comumente encontrada nos solos agrícolas. Salam & Helmke (1998) utilizaram a mesma variação de pH em estudos de adsorção de cobre. Realizou-se um ensaio prévio de incubação, adicionando-se doses crescentes de CaCO_3 e HCl às amostras de terra dos solos estudados. As amostras foram mantidas por 90 dias em vasos de barro, mantendo-se a umidade próximo à capacidade de campo. Semanalmente realizaram-se as leituras de pH, até que o mesmo atingisse o equilíbrio. Baseado nessas informações, calcularam-se as quantidades a serem adicionadas de carbonato de cálcio e ácido clorídrico, a fim de obter a faixa de variação de pH entre 4,0 e 7,0 (Tabela 1). Após a incubação, as amostras foram secas ao ar e passadas por peneira de 2 mm e, posteriormente, acondicionadas em sacos plásticos.

3.3 Caracterização química, física e mineralógica

Os solos foram caracterizados conforme metodologia preconizada por Camargo et al. (1986), sendo analisados os seguintes atributos:

- Carbono orgânico: oxidação da matéria orgânica com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de

Tabela 1. Quantidades de CaCO_3 p.a. e HCl aplicadas para cada 10 kg de terra.

Solo	Profundidade	HCl (1mol L^{-1})	CaCO_3
		mL	g
TE	0 – 0,20 m	-----	20; 80; 160
	0,7 – 0,9 m	800	20; 80
LR	0 – 0,20 m	800	20; 80
	0,8 – 1,0 m	800; 1600	40
LU	0 – 0,20 m	800; 1600	20; 80
	0,4 – 0,6 m	800; 1600	40

dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

- pH em água e $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$, relação solo-solução 1:2,5. Com esses valores calculou-se o ΔpH , definido como $\text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$. O valor do ΔpH foi utilizado como estimativa da carga líquida dos solos.

- Cátions trocáveis (Ca, Mg, K e Na) : extração dos elementos trocáveis com resina trocadora de íons e posterior leitura no espectofotômetro de absorção atômica (cálcio e magnésio) e fotômetro de chama (potássio e sódio). De posse dos resultados obtidos calcularam-se :

- Soma de bases (SB) = $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}$;
- CTC efetiva (CTC_e) = $\text{SB} + \text{Al}$;
- CTC total (CTC_t) = $\text{CTC}_{\text{efetiva}} + \text{H}^+$;
- Retenção de cátions (RC) = $(\text{CTC}_{\text{efetiva}} / \% \text{argila}) * 100$;

e) Saturação por bases (V%) = (SB/CTC total)*100;

f) Saturação por alumínio (m%) = (Al*100)/CTCefetiva.

- Teores totais de óxidos (Al, Fe e Si): obtidos após ataque sulfúrico. Com esses resultados calcularam-se : a) índice $k_i = (\%SiO_2/60) / (\%Al_2O_3/102)$; b) índice $k_r = (\%SiO_2/60) / [(\%Al_2O_3/102) + (\%Fe_2O_3/160)]$.

- Ferro e alumínio livres: em meio tamponado com bicarbonato de sódio, reduziu-se o ferro com ditionito de sódio, sendo ambos os cátions complexados pelo citrato de sódio, permanecendo em solução.

- Ferro e alumínio mal cristalizados ou microcristalinos: obtidos por solubilização de ferro e alumínio amorfos em ácido oxálico e seu sal de amônio.

- Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN): utilizou-se o método da titulação com H^+ e OH^- a três diferentes concentrações de KCl, sendo o PESN o valor do pH no ponto de intersecção das curvas de titulação. Foram preparadas soluções de NaOH (0,002 e 0,004 mol L⁻¹) e HCl (0,002; 0,004; 0,006; 0,0012 mol L⁻¹) em três diferentes concentrações do eletrólito suporte, ou seja, KCl 0,001; 0,01 e 0,1 mol L⁻¹. O cloreto de potássio foi o sal escolhido, pois é um eletrólito do tipo indiferente, cujos íons tem raios hidratados semelhantes, capazes de serem adsorvidos de forma não específica (Sposito, 1981). Utilizou-se o equivalente a 4,0 g de TFSE, com posterior adição de 20 mL das soluções descritas anteriormente. As amostras foram agitadas ocasionalmente por 24 horas. Esse intervalo de tempo foi escolhido, pois garante que, nas amostras com baixo teor de matéria orgânica, o equilíbrio seja atingido, enquanto que as amostras com altos teores de matéria orgânica não tenham sofrido intenso processo de oxirredução, o que pode afetar os valores de pH em até 0,5 unidade nas concentrações mais diluídas (Siqueira et al., 1990). Realizou-se uma última

agitação e após 30 minutos fizeram-se as leituras de pH. As determinações foram realizadas em triplicata. Calcularam-se então as quantidades de H^+ e OH^- adsorvidas em determinado valor de pH, descontando-se o branco, ou seja, a quantidade de ácido ou base exigida para trazer o mesmo volume ao mesmo valor de pH, sem considerar a amostra de terra. O ponto de intersecção das três curvas de titulação correspondeu ao valor do PESN.

- Potencial Elétrico Superficial (Ψ_o) : nos solos os íons H^+ e OH^- são os determinadores de potencial e o valor do potencial elétrico, em mV, pode ser obtido, utilizando-se a equação de Nernst :

$$\Psi_o = 59,1 (PCZ - pH) \dots\dots\dots 5$$

sendo que PCZ = ponto de carga zero, corresponde ao valor de pH no qual o somatório de cargas positivas se iguala ao somatório de cargas negativas. Porém, para o cálculo do potencial elétrico superficial foi considerado o valor do PESN, devido a proximidade dos valores de PCZ e PESN.

-Superfície Específica (SE) : método de Heilman et al. (1965), baseado na retenção do eter monoetílico do etilenoglicol (EMEG), com as modificações propostas por Cihacek & Bremner (1979) e Ratner Zomar et al.(1983). Para realizar a determinação da SE, utilizou-se 0,5 g de terra seca em estufa a 110°C durante 24 horas. Essas amostras, após secas, foram acondicionadas em dessecador contendo $CaCl_2$ e a seguir foi adicionado lentamente, a cada uma delas, 1 mL de EMEG. Uma bomba de vácuo foi acoplada ao dessecador fornecendo pressão de 0,25 mm Hg por um período de 45 minutos. A cada duas horas as amostras foram pesadas e novamente aplicado o vácuo até que atingisse

uma variação de peso entre as determinações inferior a 0,002 g. As determinações foram realizadas em triplicata, e a SE foi posteriormente calculada como sendo :

$$SE (m^2 g^{-1}) = (g \text{ EMEG} / g \text{ terra}) / 0,000286 \dots\dots\dots 6$$

Com os valores de SE e da carga líquida obtida a partir das curvas de titulação, calculou-se a densidade de cargas (σ):

$$\sigma = \text{Carga Líquida} / SE \dots\dots\dots 7$$

- Análise granulométrica: realizada pelo método do densímetro. Foram tomados 20 g de terra e adicionaram-se 100 mL da solução dispersante. Para elaboração da solução dispersante, dissolveram-se 20 g de hidróxido de sódio em 5 litros de água destilada e adicionaram-se 50 g de hexametáfosfato de sódio, agitando, com agitador magnético, até completa dissolução do reagente. A suspensão (solo + dispersante) foi agitada por 16 h em agitador rotatório a 30 rpm. Transferiu-se a suspensão para uma proveta, onde completou-se o volume de 1 L com água destilada. A amostra foi agitada com agitador manual por 40 s e, em seguida, iniciou-se a contagem do tempo de sedimentação. Após 40 segundos, introduziu-se o densímetro na suspensão e realizou-se a primeira leitura, correspondente às frações argila + silte. Após 2 h, realizou-se a segunda leitura, correspondente à fração argila. Por diferença, calcularam-se as quantidades de silte e areia.

- Argila dispersa em água : Foram tomados 10 g de terra fina seca ao ar e agitou-se, juntamente com água destilada, durante dezesseis horas em agitador rotativo a 30 rpm. Determinou-se o tempo de sedimentação e retirou-se uma alíquota, de maneira semelhante a utilizada para análise granulométrica.

- Umidade na Capacidade de Campo : obtida por meio da aplicação de tensão de 0,3 MPa às amostras deformadas de terra, previamente saturadas com água. Essa determinação teve como objetivo calcular a quantidade de água a ser adicionada no ensaio de incubação do solo com carbonato de cálcio e ácido clorídrico.

-Análise mineralógica qualitativa realizada nas amostras de argila previamente tratadas para eliminação da matéria orgânica e óxidos de ferro, com auxílio de difração de raios X, nas amostras saturadas com magnésio, glicoladas, e nas saturadas com potássio e submetidas às temperaturas de 25, 350 e 550°C.

-Análise mineralógica quantitativa : na fração argila deferificada, após duas extrações com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, foram quantificadas as quantidades de caulinita e gibsitita por meio da análise térmica diferencial (ATD). As amostra de argila deferificada, isentas de matéria orgânica e saturadas com magnésio foram misturadas com Al_2O_3 calcinado na proporção de 1:3

3.4 Curvas e isotermas de adsorção de cobre

Etapla 1 : Foram tomados o correspondente a 2,00 g de TFSE, em triplicata, das amostras de terra (testemunha), ou seja, com valor de pH correspondente ao original dos solos. Adicionaram-se 20 mL de solução $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nas concentrações de 0,5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 600 e 800 mg L^{-1} de cobre. O nitrato foi escolhido como suporte devido à sua menor habilidade em complexar cátions metálicos (Msaky & Calvet, 1990; Guilherme & Anderson, 1998). A relação de solo:solução utilizada de 1:10 baseou-se em dados de literatura (McLaren et al., 1983, Pombo et al., 1986, Yuan et al., 1997). A suspensão foi agitada em agitador horizontal por 24 h a

temperatura constante. Esse período de 24 horas foi adotado, pois garante que o equilíbrio seja atingido (Petruselli et al., 1985). McLaren & Williams (1981) encontraram que após 16 horas de equilíbrio a adsorção de cobre foi completa, sendo que períodos prolongados, além desse intervalo de tempo, houve uma adsorção de cobre lenta, em níveis inferiores a 10% do total de cobre adsorvido. Após agitação, foram feitas as determinações de cobre no extrato com auxílio de espectrofotômetro de absorção atômica. Estimou-se a quantidade de cobre adsorvida pelo solo, subtraindo-se o valor determinado em solução da quantidade inicialmente colocada na solução de equilíbrio. A partir dos dados obtidos experimentalmente, construíram-se isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade de cobre adsorvido na ordenada e a concentração de equilíbrio na abscissa. A partir da transformação para forma linear das equações de Freundlich e Langmiur foram obtidos seus respectivos parâmetros.

Baseado nesses resultados, calcularam-se os valores de energia livre das reações de adsorção de cobre (J mol^{-1}) como sendo :

$$\Delta G^0 = R T (\ln \text{cobre em equilíbrio} - \ln \text{cobre adicionado}) \dots\dots\dots 8$$

sendo que $R = 8,30 \text{ J mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$.

3.5 Variação do pH

Etapa 2 : Após o estudo inicial (Etapa 1), determinou-se a concentração de cobre a ser adicionada às amostras incubadas com CaCO_3 e/ou HCl e avaliou-se o efeito da variação do pH na adsorção, utilizando-se quatro repetições. Por meio de regressões não lineares estimaram-se os valores de adsorção de cobre para cada repetição, nos valores de pH iguais a 4,0, 5,0 e 6,0 e realizaram-se às comparações entre os solos e profundidades.

A análise seguiu o esquema fatorial $3 \times 2 \times 3$, ou seja, três solos, duas profundidades e três valores de pH, num delineamento inteiramente casualizado.

3.6 Análise de regressão

Considerando-se a natureza heterogênea dos solos e a possibilidade de vários de seus constituintes estarem associados com os mecanismos de adsorção de cobre, realizaram-se análises de regressão e correlações simples e múltiplas entre o cobre adsorvido e os atributos físicos, químicos e mineralógicos e os coeficientes das equações de Langmuir e Freundlich.

3.7 Análises estatísticas

As análises estatísticas realizadas no trabalho, de comparação de médias, correlações simples e múltipla e regressões, foram realizadas através do programa estatístico SAS (SAS Institute, 1988).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos químicos

Os resultados das análises químicas dos solos estudados estão expressos nas Tabelas 2 e 3. A Terra Roxa Estruturada e o Latossolo Roxo na superfície possuem maiores saturações por bases. Já o Latossolo variação Una e o Latossolo Roxo (subsuperfície) são pobres em cátions, sendo considerados ácricos. Essa característica de baixa fertilidade natural dos Latossolos ocorre devido ao grau de intemperismo avançado e consequente lixiviação de cátions. Quanto a saturação por alumínio, nas amostras superficiais o LU apresentou maior saturação (44%). No horizonte subsuperficial a saturação de alumínio foi nula para os três solos estudados. Os baixos teores de alumínio, sobretudo em subsuperfície, estão coerentes com as características químicas e o grau de intemperismo desses solos, uma vez que a mineralogia dos solos ácricos é essencialmente oxídica e os valores de pH são geralmente altos, não proporcionando elevados teores de alumínio em solução.

Com relação aos valores de ΔpH , nos horizontes superficiais, os três solos estudados apresentaram balanço de cargas negativo, provavelmente pelo efeito da matéria orgânica. Porém, em subsuperfície o Latossolo Roxo e o Latossolo variação Una apresentaram valores de pH em KCl 1 mol L^{-1} superiores ao pH em H_2O , mostrando o predomínio de cargas positivas. Essa característica de reversão no balanço de cargas pode ocorrer nos solos ácricos, sobretudo em subsuperfície, pela predominância da fração oxídica nesses horizontes.

Tabela 2. Atributos químicos dos solos estudados

Solo	Prof.	pH	ΔpH	C	Ca	Mg	K	Na	H+Al	Al	CTC _e	CTC _t	RC	m	V	
m		H ₂ O	KCl	g kg ⁻¹										mmole/ kg		%
argila																
TE	0-0,2	5,7	4,8	-0,9	26	74	28	3,6	0,2	59	2	107,8	166,8	131	2,0	63
	0,7-0,9	6,0	5,3	-0,7	7	38	15	0,6	0,2	27	0	53,8	80,8	77	0	67
LR	0-0,2	6,4	5,5	-0,9	20	40	17	5,8	0,1	30	0	62,9	92,9	105	0	68
	0,8-1,0	5,3	5,6	+0,3	5	4	4	0,2	0	14	0	8,2	22,2	13	0	37
LU	0-0,2	4,6	4,1	-0,5	16	3	3	1,4	0	36	6	13,4	43,4	38	45	17
	0,4-0,6	5,1	5,7	+0,6	6	0	1	1,9	0,1	11	0	3,0	14,0	7	0	21

CTC_e= CTC efetiva; CTC_t= CTC total; RC= retenção de cátions.

Tabela 3. Teores de óxidos (totais, livre e mal cristalizados) e índices ki e kr.

Solo	Prof.	Fe _t	Fe _d	Fe _o	Al _t	Al _d	Al _o	Si _t	MnO	ki	kr
	m	g kg ⁻¹									
TE	0-0,2	270	150	12	167	23	8	186	0,36	1,89	0,93
	0,7-0,9	284	150	14	195	21	7	20	0,15	1,74	0,90
LR	0-0,2	320	164	13	195	26	10	107	0,20	0,93	0,46
	0,8-1,0	341	185	9	195	21	7	100	0,14	0,87	0,41
LU	0-0,2	66	39	2	91	22	6	54	0,02	0,98	0,69
	0,4-0,6	96	43	2	125	31	8	71	0,02	0,97	0,65

Fe_t = óxido de ferro total; Fe_d = óxido de ferro “livre”; Fe_o = óxido de ferro amorfo; Al_t = óxido de alumínio total; Al_d = óxido de alumínio “livre”; Al_o = óxido de alumínio amorfo; Si_t = silício total.

Os óxidos de ferro, presentes na fração mineral desses solos, são considerados os principais materiais na geração de cargas positivas nos solos com carga variável (Yu, 1997). Essas observações sugerem a importância da matéria orgânica na geração de cargas negativas nos horizontes superficiais dos solos ácidos. Resultados semelhantes foram obtidos por Alleoni & Camargo (1994b), que observaram menores valores de PESN e balanço de cargas negativo nos horizontes superficiais dos solos estudados. A Terra Roxa Estruturada, por sua vez, apresentou balanço negativo de cargas ao longo de todo seu perfil, servindo assim como comparação em relação aos Latossolos.

Os baixos valores de retenção de cátions obtidos para as amostras de terra dos Latossolos, notadamente nos horizontes subsuperficiais, onde há menor

influência da matéria orgânica, reforçam a característica de solos bastante intemperizados. A Terra Roxa Estruturada apresentou maiores valores de RC, em ambos horizontes.

O índice k_i , como esperado, teve seus maiores valores na TE em relação aos Latossolos, devido ao menor grau de intemperismo do primeiro solo (Tabela 3). Segundo Resende & Santana (1988), os solos podem ser classificados segundo seus valores de k_i e k_r como :

TE : caulinitico não sesquióxidico ($k_i > 0,75$ e $k_r < 0,75$);

LR : caulinitico sesquióxidico ($k_i > 0,75$ e $k_r \leq 0,75$);

LU : gibsitico sesquióxidico ($k_i \leq 0,75$ e $k_r \leq 0,75$)

Os teores totais de óxido de ferro e alumínio foram superiores no Latossolo Roxo (Tabela 3). Em média, 50 % do óxido de ferro total estava na forma livre, para os três solos, independentemente do teor total. Já a porcentagem de óxido de alumínio livre correspondeu, em média, a 13% do total na TE e no LR, porém no LU esse valor foi próximo a 25% do total.

As quantidades de óxidos de ferro mal cristalizados foram pequenas para os solos estudados. A relação Fe_o/Fe_d foi próximo a 0,08 para a TE e para o horizonte superficial do LR. Para o LU e no horizonte subsuperficial do LR essa relação foi igual a 0,05. Esses resultados são superiores aos encontrados por Guilherme & Anderson (1998) que obtiveram, para dois Latossolos (Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Escuro), relações entre 0,02 e 0,05. Já os valores de óxidos de alumínio mal cristalizados foram superiores aos óxidos de ferro. Em média, a relação Al_o/Al_d foi próxima a 0,30 para os três solos.

Os resultados do ponto de efeito salino nulo (PESN), apresentados na Tabela 4, estão próximos aos valores encontrados na literatura, para solos altamente intemperizados (Alleoni, 1992; Alleoni & Camargo, 1994b; Guilherme

Tabela 4 . Ponto de Efeito Salino Nulo e Potencial Elétrico.

Solo	Horizonte	PESN	Potencial Elétrico (Ψ_0)
			mV
TE	Superfície	3,65 c*	-121,2
	Profundidade	3,60 d	-141,8
LR	Superfície	3,60 d	-165,5
	Profundidade	5,65 b	20,7
LU	Superfície	3,40 e	-70,9
	Profundidade	6,05 a	56,2

* As letras referem-se ao teste de Tukey ($\alpha = 5\%$).

& Anderson, 1998). Guilherme & Anderson (1998) encontraram valores de PESN nos horizontes A e B de dois solos oxídicos próximos a 4,3 e 6,2 respectivamente. Os valores de PESN se correlacionaram com os teores de carbono ($r = -0,68$) e com a composição mineralógica dos solos, expressa pelos índices k_i e k_r ($r = -0,47$ e $r = -0,46$). Os horizontes subsuperficiais dos Latossolos apresentaram os maiores valores de PESN, devido à predominância da fração mineral em profundidade. Os óxidos de ferro e alumínio possuem altos valores de PESN, próximos a 8,0 e a matéria orgânica tem seu PESN igual a 2 (Sparks, 1995). Portanto, apesar dos baixos valores de matéria orgânica dos Latossolos, há significativo efeito nos atributos eletroquímicos dos horizontes superficiais desses solos. Para a TE, apesar do teor de carbono no horizonte subsuperficial ser próximo ao dos Latossolos, o valor do PESN foi significativamente menor, devido à suas características mineralógicas. Para os horizontes superficiais, a TE apresentou maior valor de PESN, seguido do LR e do LU. Possivelmente, devido a predominância de óxidos na fração mineralógica do LR e do LU, esses óxidos,

sobretudo os de alumínio, podem estar promovendo o recobrimento das partículas do solo, alterando assim os valores do PESN (Yu, 1997).

Quanto ao potencial elétrico dos solos (Ψ_0), quanto mais próximo o pH da solução do PESN, menor será seu valor. Portanto, nos horizontes superficiais, devido ao efeito da matéria orgânica e os menores valores do PESN, encontraram-se os maiores valores de Ψ_0 , com exceção da TE, que apresentou potencial elétrico, em módulo, maior no horizonte B. Para a TE, em ambos os horizontes, o pH do solo foi superior aos valores do PESN, conferindo potenciais elétricos negativos. Para os Latossolos, houve predomínio de cargas negativas em superfície, porém, em subsuperfície os valores de pH foram inferiores ao PESN, resultando potenciais elétricos positivos nessa profundidade. O LR em superfície apresentou maior potencial elétrico nessa profundidade, pois seu pH encontra-se mais distante do PESN. Porém, nos horizontes subsuperficiais, a diferença na magnitude de cargas entre os solos foi marcante. Em profundidade, a TE apresentou balanço de cargas negativo e potencial elétrico maior (em módulo), devido ao seu menor PESN em relação aos Latossolos. Isso se deve à predominância da caulinita na fração mineral (57% da fração argila deferrificada), que por sua vez possui valor do PESN inferior ao dos óxidos (Alleoni, 1994c). Já os Latossolos apresentaram balanço de cargas positivo, com valores de potencial elétrico menores (em módulo), devido à proximidade do pH do solo do PESN. O comportamento de reversão no balanço de cargas nos horizontes subsuperficiais, característica dos solo ácricos, geralmente ocorre em profundidades superiores a 0,5 m, pois nesta condição o efeito da matéria orgânica é menos pronunciado (Uehara, 1988). A predominância da fração mineral, composta principalmente por óxidos de ferro e alumínio, é responsável pelo balanço de cargas positivas nos horizontes subsuperficiais dos Latossolos. Segundo Yu (1997) os óxidos de ferro são os principais responsáveis pela geração de cargas positivas nos solos com

carga variável. Ainda, os óxidos de alumínio geralmente apresentam valores de PESN maiores do que o PESN do solo, podendo gerar cargas positivas devido à protonação de sua superfície.

4.2 Experimento de incubação com CaCO_3 e HCl

Os valores de pH obtidos em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , após a incubação das amostras por três meses com carbonato de cálcio e ácido clorídrico estão apresentados na Tabela 5. Com isso, obteve-se a variação de pH desejada, com o objetivo de avaliar o efeito do pH na adsorção de cobre.

Tabela 5. Valores de pH (CaCl_2) obtidos após adição de CaCO_3 e HCl.

Solo	pH final	
	Superfície	Profundidade
TE	3,8	2,7
	4,7	3,5
	4,8*	6,1 *
	7,2	6,6
LR	4,2 *	3,0
	5,4	4,9*
	6,1	6,1
	7,4	6,8
LU	3,0	2,9
	4,4*	3,8
	5,6	5,9*
	7,3	6,6

* Referem-se aos valores de pH das amostras que não receberam HCl ou CaCO_3 (testemunhas).

4.3 Atributos físicos

Os resultados obtidos nas análises físicas encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Atributos físicos dos solos estudados

Solo	Profundidade	Areia	Silte	Argila	ADA	U _{cc}	S.E.
	m	-----g kg ⁻¹ -----				%	m ² g ⁻¹
TE	0-0,2	60	120	820	420	30	134,1 (a)*
	0,7-0,9	80	220	700	90	31	151,3 (a)
LR	0-0,2	170	230	600	340	25	64,7 (b)
	0,8-1,0	130	230	640	20	27	75,5 (b)
LU	0-0,2	610	40	350	180	13	64,7 (b)
	0,4-0,6	510	40	450	0	19	53,2 (b)

* As letra entre parênteses referem-se ao teste de Tukey ($\alpha = 5\%$).

Quanto à textura, baseado na classificação de Brady (1989), a TE e o LR se enquadram na classe argila, enquanto o LU foi classificado como franco-argiloso.

Os valores de argila dispersa em água (ADA) foram baixos e correlacionaram-se com os valores de carbono ($r=0,98$) e ΔpH ($r=0,80$), sendo significativamente reduzidos em profundidade, devido aos menores teores de matéria orgânica e aos valores de ΔpH mais próximos a zero, o que favoreceu a redução na repulsão entre as partículas de argila. Resultados semelhantes foram obtidos por Alleoni & Camargo (1994a) que, estudando Latossolos ácidos, observaram redução na quantidade de argila dispersa em água nos horizontes

subsuperficiais, devido principalmente ao balanço de cargas, potencial elétrico e ΔpH . Ainda, a presença de alumínio em condições de acidez, pode favorecer a floculação das partículas de argila, notadamente no horizonte superficial do LU. Essa característica de valores reduzidos de ADA, comum nos solos ácricos, pode apresentar importância no manejo desses solos, uma vez que está relacionada com a ocorrência do fenômeno de encrostamento superficial.

A quantidade de água retida na capacidade de campo (U_{cc}) foi menor para o LU. Deve-se ressaltar que essa determinação foi realizada com o objetivo de calcular a quantidade de água a ser adicionada no ensaio de incubação.

Os resultados de superfície específica (SE) estão coerentes com os valores encontrados na literatura, para solos intemperizados (Aleoni & Camargo, 1994a, 1995; Guilherme & Anderson, 1998). Os baixos valores de SE encontrados nos solos ácricos estão relacionado à predominância de minerais cauliníticos e oxidícos na fração argila desses solos (Aleoni & Camargo, 1994a). Corroborando essa informação, observou-se correlação significativa entre SE e os índices k_i e k_r ($r=0,55$ e $0,54$, respectivamente), evidenciando assim a influência da mineralogia nos valores de SE. A SE foi superior para a TE, sendo que o LR e o LU não diferiram estatisticamente (Tabela 6). Também não houve diferenças entre os horizontes para o mesmo solo. Possivelmente, devido aos baixos conteúdos de matéria orgânica presentes nos solos estudados, seu efeito não foi marcante, uma vez que não houve correlação com os valores de SE.

A carga líquida nos horizontes superficiais foi negativa, enquanto nos horizontes subsuperficiais os Latossolos apresentaram carga líquida positiva, pois os valores do pH do solo nessa profundidade foram inferiores aos respectivos valores do PESN (Tabela 7). Os valores de densidade de cargas nos horizontes superficiais foram próximos para os três solos estudados, porém, em subsuperfície, a TE apresentou densidade de cargas superior aos Latossolos. Já os Latossolos, devido à proximidade do pH em relação ao PESN em subsuperfície,

Tabela 7. Resultados de carga elétrica líquida e densidade de cargas.

Solo	Amostra	Carga líquida	Densidade de Cargas
		mmolc kg ⁻¹	mmolc m ⁻² (10 ⁻⁴)
TE	Superfície	-25	-1,86
	Profundidade	-35	-2,31
LR	Superfície	-14	-2,16
	Profundidade	+2	+0,26
LU	Superfície	-12	-1,85
	Profundidade	+6	+1,12

sobretudo no LR, apresentaram menores valores de densidade de carga nessa profundidade.

4.4 Análise mineralógica e análise térmica diferencial

A caulinita e a gibsitita foram os minerais predominantes na análise mineralógica. Foram detectados picos de vermiculita com hidroxila entre camadas na TE e LR e picos de anatásio, que não sofre ataque do ditionito e é extremamente resistente a tratamentos térmicos em temperaturas entre 350 e 550°C. A presença de minerais interestratificados parece não ter afetado significativamente as características dos solos, pois os valores de densidade de cargas e CTC permaneceram baixos. As quantidades de caulinita e gibsitita da fração argila deferrificada, quantificadas por meio da análise térmica diferencial (ATD) estão na Tabela 8. Houve predomínio de caulinita (argila 1:1) e gibsitita

Tabela 8. Composição mineralógica quantitativa dos horizontes B dos solos

Solo	Caulinita	Gibbsite
	-----g kg ⁻¹ -----	
TE	570	100
LR	410	410
LU	370	320

(hidróxido de alumínio), sendo que, para os Latossolo Roxo e Latossolo variação Una, a presença de gibbsite foi mais acentuada (410 e 320 mg kg⁻¹ respectivamente). Isso tem implicações na magnitude das cargas elétricas nesses solos, sobretudo nos horizontes subsuperficiais, onde há redução nos teores de matéria orgânica.

4.5 Curvas e isotermas de adsorção (Etapa 1)

4.5.1 Curvas de adsorção

Os resultados obtidos no ensaio de adsorção de cobre nas amostras de terra correspondente ao pH original dos solos (testemunhas) estão expressos nas Figuras 5, 6 e 7. Os valores encontrados que originaram as curvas de adsorção encontram-se no Apêndice A1.

Figura 5. Curvas de adsorção de cobre nos horizontes A e B da Terra Roxa Estruturada.

Figura 6. Curvas de adsorção de cobre nos horizontes A e B do Latossolo Roxo.

Figura 7. Curvas de adsorção de cobre nos horizontes A e B do Latossolo variação Una

As quantidades de cobre adsorvidas aumentaram com o aumento da dose adicionada. Nota-se que nas menores quantidades de cobre adicionadas ao solo, foram encontradas as menores concentrações do metal na solução de equilíbrio. Nas concentrações mais baixas de cobre, ou seja, até 20 mg kg^{-1} , para os três solos estudados houve a adsorção de quase toda quantidade adicionada. Na TE, a adsorção de cobre foi próxima a 98% até as concentrações de 100 mg kg^{-1} de cobre. Petruzzelli et al. (1985) notaram que, em baixas concentrações, o cobre tem alta afinidade com as superfícies de adsorção do solo, podendo ser completamente adsorvido. Nesse mesmo estudo, utilizando doses de cobre entre 1 e 10 mg kg^{-1} , a adsorção do metal alcançou a saturação. Considerando a dose máxima de cobre estudada, ou seja 800 mg kg^{-1} , a TE adsorveu maior quantidade do metal, aproximadamente 60% do total adicionado, enquanto para os Latossolos essa porcentagem foi ao redor de 20%.

Pela inclinação nas curvas de adsorção nota-se que o incremento na adsorção de cobre foi maior nas doses mais baixas do metal, porém a medida que as doses adicionadas aumentaram, o incremento na adsorção foi menos acentuado. Isso pode ter ocorrido, principalmente, pela saturação dos sítios de adsorção. Com o aumento na concentração do metal, mais sítios das superfícies de adsorção do solo são preenchidos e se torna mais difícil para o cobre encontrar sítios disponíveis (Petruzzelli et al., 1985).

Baseado nos resultados das curvas de adsorção de cobre, aplicaram-se os modelos de Freundlich e Langmuir, descritos anteriormente, obtendo-se os seus respectivos parâmetros (Tabela 9).

4.5.2 Os parâmetros de Langmuir e Freundlich

Os resultados de adsorção de cobre, para as doses utilizadas, ajustaram-se a ambos os modelos. Os maiores valores de adsorção máxima foram encontrados

na TE em relação aos Latossolos, sendo que houve diferença entre os horizontes nesse solo.

Tabela 9. Parâmetros obtidos dos modelos de Freundlich e Langmuir.

Solo	Horizonte	Freundlich		Langmuir	
		K	n	b	K
TE	Superfície	1.592,04	0,25	5.199,94	0,174
		(r= 0,99)		(r=0,99)	
	Profundidade	950,65	0,25	3.505,61	0,026
		(r= 0,99)		(r= 0,97)	
LR	Superfície	187,87	0,34	1.733,35	0,029
		(r= 0,97)		(r= 0,92)	
	Profundidade	123,73	0,37	1.344,51	0,019
		(r= 0,99)		(r= 0,96)	
LU	Superfície	255,14	0,27	1.583,17	0,020
		(r= 0,98)		(r= 0,95)	
	Profundidade	312,25	0,20	1.268,44	0,037
		(r= 0,90)		(r= 0,85)	

No horizonte superficial da TE, a adsorção máxima foi superior ao horizonte subsuperficial, possivelmente devido ao efeito da matéria orgânica. Resultados semelhantes foram obtidos por Pombo & Klamt (1986) estudando dois solos (Terra Roxa Estruturada e Podzólico Vermelho-Amarelo) do Rio Grande do Sul. Nesse trabalho, os pesquisadores encontraram os maiores valores de adsorção de cobre na TE e ainda, mais acentuadamente, no horizonte

superficial. Para os Latossolos, apesar dos menores teores de argila, CTC e óxidos de Fe e Al no LU, os valores de adsorção máxima foram próximos aos encontrados para o LR. Isso pode ter ocorrido principalmente pela maior porcentagem de Al livre em relação ao total no LU, quando comparado a LR (25 % do total no LU e 13% do total no LR) (Msaky & Calvet, 1990).

Os valores dos parâmetros obtidos estão coerentes com os encontrados por Buchter et al. (1989). Esses pesquisadores, estudando onze solos e quinze elementos, observaram que a constante “n” do modelo de Freundlich para o cobre teve seus valores entre 0,47 e 1,420 (média = 0,76), enquanto a constante “K” variou entre 54 e 6.353 (média = 317). O cobre apresentou os maiores valores das constantes do modelo de Freundlich em relação aos demais elementos, indicando a forte retenção do metal e elevada estabilidade. Ainda, os valores da constante “n” tiveram coeficiente de variação próximo a 43% para o cobre, sendo a maior variação encontrada em relação aos demais elementos estudados.

Observou-se alta correlação entre os parâmetros obtidos das equações de Freundlich e Langmuir e os resultados de adsorção de cobre nos solos estudados (Tabela 9). Concordando com os resultados obtidos, Petruzzelli et al. (1985) encontraram coeficientes de correlação para o modelo de Langmuir próximos a 0,99. Esses autores observaram que, para o cobre, o modelo de Langmuir se ajustou melhor, enquanto o modelo de Freundlich se mostrou mais adequado para o elemento cádmio. Pombo & Klamt (1986) trabalhando com doses de cobre entre 0,5 e 34,4 mg kg⁻¹, obtiveram coeficientes de determinação, para o modelo de Langmuir em dois solos, iguais a 0,83 e 0,99, sendo que os maiores valores de adsorção máxima foram encontrados nos horizontes superficiais da TE. Atanassova & Okazaki (1997), estudando solos com diferentes composições mineralógicas e propriedades físico-químicas, encontraram coeficientes de correlação próximos a 0,96 e 0,99 para as equações de Langmuir e Freundlich, respectivamente, sendo que foram encontrados os maiores valores de adsorção

máxima nos solos com maior conteúdo de matéria orgânica e óxidos de ferro livres. Yuan & Lavkulich (1997) encontraram alta correlação entre adsorção de cobre e o parâmetro “K” do modelo de Freundlich ($R^2 = 0,97$ a $0,99$) para diversas amostras de solo. Portanto, pode-se concluir que as informações sugeridas pelos modelos de adsorção são comparáveis e podem ser empregadas para os solos estudados, sobretudo para estimar o comportamento do cobre no sistema.

4.5.3 Correlações entre os parâmetros e os atributos dos solos

Os coeficientes de correlação simples entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e os atributos do solo estão apresentados no Apêndice A2. Considerando o nível de probabilidade igual a 5%, a adsorção máxima, ou seja parâmetro “b” do modelo de Langmuir, correlacionou-se mais acentuadamente com o índice k_i ($r=0,96$), CTC total ($r=0,89$), CTC efetiva ($r=0,88$), óxidos de manganês ($r=0,88$) e com a S.E. ($r=0,87$). Ainda, houve correlação com índice k_r ($r=0,82$). Já a constante de afinidade (“K”) correlacionou-se com a CTC total ($r=0,83$), com a CTC efetiva ($r=0,79$) e com o índice k_i ($r=0,83$). No modelo de Freundlich, o parâmetro empírico “K” teve maior correlação com o índice k_i ($r=0,97$). Houve correlação estatisticamente significativa também com a S.E. ($r=0,85$), CTC total ($r=0,83$), CTC efetiva ($r=0,82$) e com o índice k_r ($r=0,87$), enquanto que, para o parâmetro “n” não houve correlação simples significativa com nenhum dos atributos dos solos.

Esses resultados demonstram a influência das cargas elétricas do solo nas reações de adsorção do cobre, uma vez que a CTC dos solos foi o principal fator que as influenciou. Resultados semelhantes foram obtidos por Msaky & Calvet (1990), que observaram maior adsorção de cobre nos solos que possuíam pH mais distante de seu ponto de carga zero. Basta & Tabatabai (1992) mostraram que,

dentre vários metais estudados, a adsorção de cobre foi significativamente correlacionada com a CTC do solo. Alva & Obreza (1994) também observaram que, para diversos solos estudados, a maior adsorção de cobre ocorreu naqueles que apresentavam maior valor de CTC. Deve-se ressaltar que, embora os fenômenos de sorção de cobre envolvam reações de adsorção específica, as reações de troca iônica podem ocorrer concomitantemente (Guilherme & Anderson, 1998), sugerindo, portanto, a importância da capacidade de retenção de cátions em ambos os processos. Porém, discordando desses resultados, Sadiq (1981), estudando vinte e sete solos minerais, com características distintas e CTC variando entre 20 – 710 mmol_c kg⁻¹, não encontrou correlação entre a adsorção de cobre e CTC (coeficiente de correlação = - 0,11, após um dia de agitação das amostras).

As características mineralógicas dos solos, expressas por seus respectivos índices k_i e k_r demonstraram ter influenciado a adsorção do metal. Por meio da regressão múltipla, observou-se que os índices k_i e k_r correlacionaram-se principalmente com a CTC efetiva dos solos, apresentando coeficientes de correlação iguais a 0,78 e 0,55, respectivamente. Por exemplo, a TE, que apresenta maior valor de k_i , k_r e consequentemente maior CTC, apresentou maior capacidade de adsorção de cobre em relação aos Latossolos. Portanto, ambos os parâmetros, ou seja, CTC e características mineralógicas se relacionam, afetando a adsorção do metal. A superfície específica, também influenciada pelas características mineralógicas, mostrou ter influenciado a adsorção de cobre, uma vez que as reações físico-químicas processam-se, em grande parte, na superfície dos colóides. Esse resultado difere dos encontrados por Sadiq (1983), que não encontrou correlação entre adsorção de cobre e superfície específica nos solos estudados, obtendo coeficiente de correlação igual a 0,08. Observa-se também que os óxidos de manganês, apesar de presentes em baixas quantidades nos solos estudados, se correlacionaram com a adsorção máxima de cobre. Esses resultados

estão coerentes com os encontrados por McLaren & Crawford (1973) e Fu et al. (1991).

Com relação à matéria orgânica, os resultados diferem dos de McLaren & Crawford (1973), pois, embora tenha ocorrido maior adsorção de cobre no horizonte superficial da TE, essa adsorção de cobre não se correlacionou diretamente com os valores de matéria orgânica, uma vez que seus teores, principalmente para os Latossolos, em profundidade, foram muito baixos, não explicando assim a quantidade do elemento adsorvido nessas condições. Essa mesma conclusão foi obtida por Alva & Obreza (1994), uma vez que, em solos arenosos, a adsorção de cobre foi maior nos solos com menor conteúdo de matéria orgânica. Cavallaro & McBride (1984) concluíram que, em baixos valores de pH, os óxidos de ferro e alumínio têm maior efeito na adsorção de cobre do que a matéria orgânica, especialmente nos horizontes subsuperficiais. Sadiq (1981), estudando solos com conteúdos de matéria orgânica entre 2,2 e 42 g kg⁻¹, não obteve correlação significativa entre a adsorção de cobre e matéria orgânica (coeficiente de correlação = 0,12). Por outro lado, há relatos na literatura de correlações positivas entre teores de matéria orgânica e valores de cobre adsorvido. Em solos com características particulares, como os solos calcáreos, a matéria orgânica foi o principal fator responsável pela adsorção de cobre, apresentando coeficiente de correlação próximo a 0,70 (Singh et al., 1993). Portanto, para os solos estudados nesse trabalho, o teor de matéria orgânica, embora afete a adsorção de cobre, não foi capaz de explicar sua adsorção quando utilizado como característica isolada. Porém, deve-se ressaltar o efeito indireto da matéria orgânica, uma vez que apresenta significativa correlação com a CTC dos solos ($r=0,80$) e, portanto, influencia suas características adsorptivas.

Os resultados de adsorção de cobre não se correlacionaram com os teores de argila dos solos, uma vez que o LU, apesar de seu menor conteúdo de argila, apresentou adsorção de cobre semelhante à do LR. Esse resultado difere do

encontrado por Mattiazzo-Prezzotto (1994), que propôs que o conteúdo de argila fosse utilizado como parâmetro para prever o comportamento de metais no solo. Porém, deve-se salientar que os resultados obtidos no presente estudo se basearam nas informações de três solos com dois tipos de textura e sem apresentar gradiente textural e, portanto, podem sofrer alterações se considerarmos maior número de solos, como enfocado por Mattiazzo-Prezzotto (1994). Pombø & Klamt (1986) também encontraram correlação significativa entre adsorção de cobre e teor de argila do solo. Os pesquisadores encontraram maior adsorção de cobre no horizonte B de um Podzólico, devido a seu maior conteúdo de argila, em relação ao horizonte superficial.

Deve-se ressaltar que a adsorção de cobre não pode ser caracterizada por uma única constante, uma vez que os atributos do solo estão relacionados, afetando as características adsorptivas do solo.

Por meio de regressões múltiplas foram selecionados os atributos dos solos que tinham maior efeito sobre os parâmetros. Os coeficientes de determinação entre os atributos do solo e os parâmetros dos modelos de adsorção encontram-se no Apêndice A3. As equações obtidas ao nível $\alpha=0,05$ foram :

a.) Langmuir

$$\text{Adsorção máxima (b)} = 15,83 (\text{CTCefetiva}) + 11140 (\text{ki}) - 14376 (\text{kr}) - 6,14 (\text{argila}) - 168,06 (\text{Ferro oxalato}) + 2857,30 \dots\dots\dots(9)$$

$$R^2 = 0,96$$

$$\text{Constante de afinidade (K)} = - 0,0014 (\text{CTCefetiva}) - 0,77 (\text{ki}) + 1,33 (\text{kr}) + 0,0013 (\text{argila}) + 0,0078 (\text{carbono}) - 0,688 \dots\dots\dots(10)$$

$$R^2 = 0,89$$

b) Freundlich

$$\text{Constante K} = - 5,62 (\text{CTCefetiva}) - 1959,08 (\text{ki}) + 5006,86 (\text{kr}) + 4,61 (\text{argila}) + 28,21 (\text{carbono}) + 0,018 (\text{superfície específica}) - 3269,31 \dots\dots\dots(11)$$

$$R^2 = 0,90$$

$$\text{Constante n} = - 0,21 (\text{kr}) - 0,001 (\text{ferro total}) + 0,003 (\text{ferro livre}) - 0,0006 (\text{alumínio total}) + 0,41 \dots\dots\dots(12)$$

$$R^2 = 0,81$$

A CTC do solos, os índices ki e kr, além dos teores de argila e carbono apresentam coeficiente de determinação entre 0,80 e 0,96, sendo os principais fatores que explicam a adsorção de cobre nos solos estudados na análise conjunta.

Apesar dos baixos conteúdos de óxidos de ferro mal cristalizados, estes correlacionaram-se com a adsorção máxima de cobre. Resultados semelhantes foram obtidos por Okazaki et al. (1986), que observaram maior adsorção de cobre nos óxidos de ferro e alumínio com baixa cristalinidade em relação aos bem cristalizados. Os óxidos de ferro total e livre e alumínio total influenciaram o parâmetro “n” do modelo de Freundlich, demonstrando a importância desses componentes nas reações de adsorção de cobre. Os resultados obtidos estão de acordo com diversos autores que relatam a importância dos óxidos de ferro (Msaky & Calvet, 1990; Bibak, 1994), porém diferem dos encontrados por Saha et al.(1995) que concluíram, para catorze Alfissolos, que os atributos do solo envolvidos na regressão múltipla para os parâmetros “b” (adsorção máxima do modelo de Langmuir), “K” e “n” do modelo de Freundlich, foram principalmente o pH do solo e o carbono orgânico, apresentando coeficientes de determinação para equação de regressão iguais a 0,83; 0,86 e 0,62, respectivamente. Nota-se que as constantes “K” de ambos os modelos, que indicam a afinidade do metal pelos sítios de adsorção, correlacionaram-se com os mesmos atributos, ou seja,

CTC efetiva, índices k_i e k_r , argila e carbono. Esses atributos foram responsáveis por grande parte da variação nas constantes de afinidade, apresentando coeficiente de determinação próximo a 0,90.

Com os resultados obtidos e as informações presentes na literatura, pode-se observar que, dependendo das características dos solos estudados, os efeitos de determinado atributo do solo influenciam as reações de adsorção de cobre em diferentes intensidades. Para os solos tropicais altamente intemperizados, como os solos ácricos, sugere-se que a CTC e as características mineralógicas (índices k_i , k_r e óxidos de Fe e Al) foram os atributos do solo que mais bem se correlacionaram com os parâmetros obtidos. A importância do balanço de cargas do solo na adsorção do metal é reportada por diversos autores na literatura, sobretudo nos solos com características de cargas variáveis. Porém, os demais atributos destacados anteriormente estão correlacionados e influenciam no balanço de cargas do solo.

4.6 Energia livre das reações de cobre (ΔG_o)

Os resultados de ΔG_o estão apresentados na Figura 8. Os resultados que originaram as curvas encontram-se no Apêndice A4.

Nas doses de cobre variando entre 5 a 800 mg kg⁻¹, os valores de ΔG_o diminuíram com o aumento na concentração do metal. Para o mesmo solo, o horizonte superficial apresentou maiores valores ΔG_o em relação ao horizonte subsuperficial, exceto para o LU que, nas doses 10 e 20 mg kg⁻¹ apresentou maior valor de energia livre em profundidade. Esses resultados concordam com as informações de literatura que, em baixas concentrações, o cobre forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos colóides (Sparks, 1995) e afinidade do elemento pela matéria orgânica. Ainda, a medida que os sítios de adsorção vão se

TE **LR** **LU**

Figura 8. Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre.

saturando, diminui a capacidade do solo em reter o metal (Petruzzelli et al., 1985). No horizonte subsuperficial do LU, devido à predominância da fração mineral, principalmente gibsita, a afinidade do complexo de troca pode ter sido superior a baixas concentrações do elemento, do que os horizontes superficiais. Em média, a TE apresentou maiores valores de ΔG_0 , devido sua textura e conteúdos de óxidos de ferro e alumínio. Já os Latossolos não diferiram entre si. Para os três solos estudados, pode se considerar que as reações de adsorção são espontâneas, uma vez que a energia livre teve sinal negativo em todas as concentrações do elemento. Esses resultados foram semelhantes aos encontrados por Alleoni & Camargo (1998) para adsorção de boro. Os autores observaram valores de ΔG_0 negativos para as reações de adsorção de boro nos solos estudados, sendo que os maiores valores foram encontrados em superfície, principalmente nos solos argilosos.

4.7 Efeito da variação do pH na adsorção de cobre (Etapa 2)

Fundamentado nos resultados do ensaio inicial (Etapa 1), a dose de 100 mg kg⁻¹ de cobre foi escolhida para avaliar o efeito da variação do pH do solo na adsorção do metal. Adotou-se essa dose de cobre, pois concentrações de cobre inferiores resultaram em quase cem por cento na adsorção do metal, notadamente na TE. Sabe-se que, nessa concentração e nos valores de pH estudados, não há precipitação do elemento (Gomes et al., 1997). A dose de 100 mg kg⁻¹ de cobre foi adotada no trabalho de Brümmer & Herms (1983), que estudaram o efeito do pH do solo na mobilidade do metal. Nessa etapa, foram utilizadas as amostras de terra incubadas com CaCO₃ e HCl, cuja metodologia foi descrita anteriormente.

Os resultados obtidos encontram-se na Figura 9. Os dados que originaram as curvas se encontram detalhados no Apêndice A5.

Figura 9. Adsorção de cobre em diferentes valores de pH, após adição de 100 mg kg^{-1} do elemento.

Houve efeito da interação (solo * profundidade * pH) na adsorção de cobre, pois a probabilidade associada ao valor F foi altamente significativa (Apêndice A5). Considerando cada solo individualmente, houve diferenças na adsorção de cobre entre os horizontes superficial e subsuperficial. Nos horizontes superficiais, houve maior adsorção do metal, para os três solos. Esses resultados

estão coerentes com os encontrados na literatura e sustentam o conceito da afinidade do cobre pela matéria orgânica. Os mesmos resultados foram observados por Guilherme & Anderson (1997), utilizando Latossolos com características semelhantes às deste estudo. Esses autores encontraram maior adsorção de cobre nos horizontes A desses solos. Ainda, nos horizontes superficiais, devido à sua maior CTC, houve maior adsorção do metal. Pombo & Klamt (1986) encontraram maior adsorção de cobre nos horizontes superficiais dos solos, devido ao maior conteúdo de matéria orgânica e CTC. Observa-se que, considerando os horizontes superficial e subsuperficial, a adsorção de cobre segue a distribuição dos conteúdos de matéria orgânica e CTC (Kuo & Baker, 1980). Porém, dependendo do conteúdo e o tipo de matéria orgânica, a influência do pH na concentração de cobre em solução é modificada (Brümmer & Herms, 1983). Em solos com baixo conteúdo de matéria orgânica, a concentração de cobre em solução sofre ligeiro aumento com a elevação do pH do solo de condições neutras para alcalinas. Já em solos com maior conteúdo de matéria orgânica, o mesmo comportamento ocorre, porém em menor intensidade (Brümmer & Herms, 1983).

Para um mesmo solo, após o aumento do pH, houve correspondente aumento na adsorção de cobre, exceto para o horizonte superficial da TE, no qual não houve diferença na adsorção de cobre nos valores de pH 5 e 6. Os resultados obtidos nesse experimento são semelhantes aos encontrados por diversos autores (Duquete & Hendershot, 1990; Msaky & Calvet, 1990; Basta & Tabatabai, 1992; Alva & Obreza 1994; Pombo, 1997). Duquete & Hendershot (1990) encontraram os maiores valores de adsorção de cobre em seis solos estudados, quando o pH foi igual ou superior a 5,0, sendo que, para valores inferiores, houve acentuado decréscimo na adsorção do metal. Para pH igual a 5,0, os autores encontraram que 90-100% da quantidade do cobre aplicado estava adsorvido. Possivelmente, o mesmo deve ter ocorrido para a TE deste trabalho, uma vez que nos valores de pH 5,0 e 6,0 a quantidade adsorvida de cobre foi semelhante. Kuo & Baker

(1980) encontraram os maiores valores de adsorção de cobre e, conseqüentemente, menor concentração de equilíbrio, quando o pH foi próximo a 6,0. Para uma faixa de pH entre 4,4 e 6,3, Pombo (1997) encontrou correspondente aumento na adsorção de cobre com o aumento do pH, devido principalmente às cargas dependentes do pH dos argilominerais, óxidos hidratados e matéria orgânica.

Os resultados obtidos demonstram que a adsorção de cobre ocorre mesmo quando o pH da solução encontra-se abaixo do PESN. Se considerarmos os horizontes subsuperficiais dos Latossolos, onde há predomínio de cargas positivas, a adsorção de cobre foi significativa. No valor de pH igual a 5,0, o LR adsorveu, nos horizontes A e B, respectivamente, 91 e 53% do total de cobre adicionado, enquanto para o LU as quantidades adsorvidas foram iguais a 86 e 32%. Com isso, observa-se que não apenas mecanismos de adsorção eletrostática estão envolvidos, uma vez que, nessas condições, há repulsão entre as cargas positivas da superfície dos colóides e o cobre. Sugere-se que mecanismos de adsorção específica são os responsáveis pelas reações de adsorção. Comportamento semelhante foi evidenciado por Kuo & Baker (1980), que estudaram o efeito da variação do pH na adsorção de cobre, considerando valores de pH abaixo do ponto de carga zero dos solos estudados.

O aumento na adsorção de cobre com o aumento do pH pode ser explicado pelo efeito em diversos fatores, dentre eles, no aumento na CTC do solo (Duquette & Hendershot, 1990). Com o aumento do pH pode haver o deslocamento do equilíbrio das reações de complexação e variação na especiação do metal (Msaky & Calvet, 1990). Em baixos valores de pH, em solos com elevados teores de alumínio, esse íon pode competir pelos sítos de troca. Portanto, com o aumento do pH pode haver correspondente aumento na afinidade dos solos pela adsorção de cobre (Zhu & Alva, 1993). Porém, elevando-se o pH para valores superiores a 6,0, o comportamento do metal pode ser alterado. Brümmer

& Herms (1983) observaram que, em solos com elevado conteúdo de matéria orgânica, valores de pH superiores a 6,0 ou 7,0 podem favorecer a formação de complexos orgânicos solúveis com cobre e, conseqüentemente, aumentar a concentração do metal na solução. Corroborando com essas informações, McLaren et al. (1983) observaram que a adsorção de cobre diminuiu em valores de pH inferiores a 4,5 e superiores a 6,5. Segundo os autores, a diminuição na adsorção de cobre nos valores de pH mais elevados foi devido ao aumento na solubilidade da matéria orgânica, resultando na formação de complexos solúveis com o cobre, porém não indicando que houve correspondente aumento na disponibilidade do metal. Ainda, Davis (1984) observou que a adsorção de cobre foi aumentada em valores de pH entre 4,5 e 6,4. Porém, para a faixa de pH estudada, com o aumento do pH não houve aumento na concentração de cobre em solução, seguido de redução na sua adsorção. Abd-Elfattah (1981), estudando onze solos, ao pH natural e saturados com cálcio a pH 7,0, notou que a saturação com cálcio aumentou a quantidade de cobre adsorvida e também a afinidade do solo em retê-lo. Esse comportamento foi representado da seguinte forma, sendo que Ca^{2+} e M^{2+} representam espécies hidratadas e M, espécie desidratada :

Reações semelhantes podem ter ocorrido nos solos estudados no presente trabalho, uma vez que a elevação do pH foi realizada utilizando-se carbonato de cálcio. Além do efeito direto do cálcio no deslocamento dos íons H^+ há, concomitantemente, a desprotonação das superfícies dos óxidos, sílica e grupos funcionais da matéria orgânica, resultando na geração de sítios com elevada seletividade pelo cobre (Abd-Elfattah, 1981). Essas conclusões podem ser importantes, pois têm implicações nos efeitos de práticas de manejo, tais como a calagem, na retenção e disponibilidade de cobre nos solos. Discordando dessas informações, Petruzzelli et al. (1985) notaram que a medida que se aumentou a força iônica da solução ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $CaCl_2$), a adsorção de cobre foi diminuída, devido principalmente ao efeito competitivo do cálcio e formação de complexos estáveis com o íon Cl^- . Boon (1987), estudando a adsorção de cobre em um solo com pH igual a 4,7 e textura arenosa, observou que na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $CaCl_2$, a adsorção do metal foi diminuída, porém em menor intensidade do que esperado, sugerindo que, apesar da elevada concentração de cálcio em solução e saturação da CTC com esse elemento, o cobre foi adsorvido em sítios específicos, que tinham preferência pelo metal.

Entre os três solos estudados, considerando os três valores de pH, não houve diferenças na adsorção de cobre nos horizontes superficiais. Em valores de pH elevado, a concentração de cobre em solução é reduzida, sendo que as diferenças entre solos de classes texturais e conteúdos de argila diferentes tende a ser minimizada (Brümmer & Herms, 1983). Embora a TE tenha adsorvido mais cobre em determinado pH, quando consideramos os três valores de pH estudados, a quantidade total adsorvida no horizonte superficial não diferiu estatisticamente dos Latossolos. Porém nos horizontes subsuperficiais, a adsorção de cobre na TE não diferiu estatisticamente do LR, mas foi maior do que no LU. Com relação ao pH, considerando seu valor igual a 4,0, a TE apresentou adsorção em superfície e em subsuperfície superior aos Latossolos, que por sua vez não diferiram entre si.

Ao pH 6,0, os horizontes superficiais dos três solos não apresentaram diferenças, porém, em subsuperfície, o LR apresentou maiores valores de adsorção, seguido da TE e do LU. Com relação aos Latossolos, os resultados obtidos diferem dos encontrados por McKenzie (1980), pois apesar do maior conteúdo de goetita no LU, as quantidades de cobre adsorvidas foram semelhantes para ambos os solos.

O balanço de cargas provavelmente foi o principal fator que contribuiu no aumento da adsorção de cobre com o aumento do pH. Resultados semelhantes foram obtidos por Kuo & Baker (1983), que concluíram que a CTC do solo foi um importante fator que regulou a adsorção de cobre no solo. Buchter et al. (1989) observaram alta correlação entre pH e CTC dos solos com a adsorção de cobre. Considerando as características mineralógicas dos solos estudados, com possibilidade de reversão no balanço de cargas e os elevados valores do PESN, sobretudo em subsuperfície, o aumento do pH proporcionou geração de cargas negativas e consequente aumento na capacidade adsortiva do solo (Msaky & Calvet, 1990). Salam & Helmke (1990) observaram que a atividade de cobre em solução foi diminuída com o aumento do pH, dentro de uma faixa de variação de 4,0 a 7,0, devido principalmente à geração de cargas negativas no solo, o que resultou em aumento na adsorção e complexação do metal.

Dependendo das características dos solos, tais como pH, mineralogia, conteúdos de argila e matéria orgânica, esses atributos influenciam de maneira diferenciada a adsorção de cobre. Para compreender os mecanismos de adsorção do metal é necessário considerar a relação entre as diversas propriedades do solo.

5 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados, pode-se concluir que :

A Terra Roxa Estruturada apresentou maior capacidade de adsorção de cobre, se comparada com o Latossolo Roxo e Latossolo variação Una, porém elevando-se o pH desses solos para valores próximos a 6,0 as quantidades adsorvidas do elemento pelos solos são semelhantes, sendo que os horizontes superficiais adsorveram maiores quantidades de cobre em relação aos horizontes superficiais, evidenciando a influência da matéria orgânica na reação de adsorção do metal.

O balanço de cargas do solo, influenciado pelos teores de matéria orgânica e argila, e as características mineralógicas, principalmente óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, foram os fatores mais importantes nas reações de adsorção para os solos ácidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. **Journal of Soil Science**, v.32, p.271-283, 1981.

ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos de solos ácricos do norte paulista. Piracicaba, 1992. 123p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ALLEONI, L.R.F. Adsorção de boro em Podzólicos e latossolos Paulistas. Piracicaba, 1996. 127p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Atributos físicos de Latossolos ácricos do norte paulista. **Scientia Agricola**, v.51, p. 321-326, 1994a.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Pontos de efeito salino nulo de Latossolos ácricos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, p. 175-180, 1994b.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Solos ácricos : atributos e manejo. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, p. 9-17, 1995.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Energia livre das reações de adsorção de boro em solos. **Revista de Agricultura**, v.73, p.319-330, 1998.

ALVA, A.K.; OBREZA, T.A. Reactions of copper and sulfate in sandy soils under citrus grove an uncultivated condicions. **Journal of Soil Science**, v.158, p.56-64, 1994.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Metais pesados em solos brasileiros. In : ALVAREZ, V. H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M. P. (Ed.) **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 1996, p. 837 - 853.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. DE. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.9-21, 1997.

ATANASSOVA, I.; OKAZAKI, M. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. **Water Air and Soil Pollution**, v.98, p.213-228, 1997.

BARROW, N.J.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface. **Australian Journal of Soil Research**, v.19, p.309-321, 1981.

BARROW, N.J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, v.38, p.183-229, 1985.

- BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils : III. Competitive adsorption. **Soil Science Society of America Journal**, v.153, p.331-336, 1992.
- BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.3229-3239, 1994.
- BLEAM, W.F.; McBRIDE, M.B. The chemistry of adsorbed Cu (II) and Mn (II) in aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of Colloid Interface Science**, v.110, p.335-346, 1986.
- BOO, J.A. Adsorcion de cobre em un suelo franco-arenoso de sabana. **Agronomia Tropical**, v.26, p.367-382, 1987.
- BORAH, D.K.; RATTAN, R.K.; BANERJEE, N.K. Effect of soil organic matter on the adsorption of Zn, Cu and Mn in soils. **Journal of Indian Society of Soil Science**, v.40, p.277-282, 1992.
- BOURG, A.C.M.; SCHINDLER, P.W. Effect of ethylenediamine-tetraacetic acid on the adsorption of copper (II) at amorphous silica. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v.15, p.225-229, 1979.
- BOWMAN, R.S.; ESSINGTON, M.E.; O'CONNOR, G.A. Soil adsorption of Ni: influence of soil solution composition. **Soil Science Society of America Journal**, v.45, p.860-865, 1981.

- BRADY, N.C. **Natureza e propriedade dos solos.** Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 898p.
- BRIDGES, E.M. Toxic metals in amenity soil. **Soil Use and Management**, v.5, p.91-100, 1989.
- BRÜMMER, G.; TILLER, K.G.; HERMS, V.; CLAYTON, P.M. Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution process of zinc in soils. **Geoderma**, v.31, p.337-357, 1983.
- BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich K_d e n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, v. 148, p.370-379, 1989.
- BURAU, R.F. Sorption of heavy metals by lhydrous M.O. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.37, p.1277-1293, 1973.
- CAMARGO, O. A. Complexos de metais pesados com substâncias húmicas e matéria orgânica : estabilidade das ligações. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., São Carlos, 1997. **Anais.** São Carlos:EMBRAPA, CNPDIA, 1997. p. 72-73.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S.; DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.6, p.83-88, 1982.

- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC**. Campinas: IAC, 1986. 94p.
- CAVALLARO, N.; McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolution. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p.1050-1054, 1984.
- CIHACEK, J.L.; BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycolmonoethyl procedure for assesment of soil surface area. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, p.821-822, 1979.
- CLARK, C.J.; McBRIDE, M.B. Chemisorption of Cu (II) and Co (II) on allophane and inogolite. **Clays and Clay Minerals**, v.32, p.300-310, 1984.
- COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. New York: Interscience, 1972. 1145p.
- COUTINHO, E.L.M.; GROVE, J.H. Distribuição de cobre, manganês e zinco em frações do solo (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Anais**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS; SBCS, 1997.
- COX, D.P. The distribution of copper in common rocks and ore deposits. In: NRIGU, J.O. (Ed.) **Copper in the environment**. Part I: Ecological cycling. New York: John Wiley, 1979. p.19-41.

- DAVIES, J.A.; LECKIE, J.O. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. **Environmental Science Technology**, v.12, p.1309-1315, 1978.
- DAVIS, J.A. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p.679-691, 1984.
- DUQUETTE, M.; HENDERSHOT, W.H. Copper and zinc on some B horizons of Quebec soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.21, p.377-394, 1990.
- ELLIOT, H.A.; HUANG, C.P. The effect of complex formation on the adsorption characteristics of heavy metals. **Environmental International**, v.2, p.145-155, 1979.
- ELLIS, B.G.; KNEZEK, B.D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: DINAUER, R.C. **Micronutrients in agriculture**. Madison: ASA;SSSA, 1977. 566p.
- EL SAYED, M.H.; BURAU, R.G.; BABCOCK, K.L. Thermodynamic of copper (II)-calcium exchange on bentonite clay. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.34, p.397-400, 1970.
- FAO. **Soil map of the world**. Wageningen: ISRIC, 1989. 138p. (FAO.UNESCO. Technical Paper, 20).
- FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba:POTAFOS; CNPq, 1991.734p.

FORBES, E.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, v.27, p.154-166, 1976.

FU, G.; ALLEN, H.E.; COWAN, C.E. Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. **Soil Science**, v.152, p.72-81, 1991.

GARCIA-MIRAGAYA, J.; PAGE, A.L. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p.658-663, 1976.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MENDONÇA E.S. Extração fracionada de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.543-551, 1997.

GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; ANDERSON, S.J. Efeito do fósforo na adsorção de cobre em horizontes A e B de latossolos do estado de Minas Gerais. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Anais**. Viçosa: UFV;SBCS, 1995. p. 316-318.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Cinética de dessorção de Cu em latossolos : efeito do tempo de contato durante a adsorção (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Anais**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS;SBCS, 1997.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: VENNE, E.A. (Ed). **Adsorption of metals by geomedial** : variables, mechanisms and model applications. Academic Press, San Diego: 1998. cap.9, p. 209-228.

- HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALES, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area. **Soil Science**, v.100, p.409-413, 1965.
- HEM, J.D. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.41, p.527-538, 1977.
- HOLGREM, G.G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. Cd, Pb, Zn, Cu and Ni in agricultural soils of the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, v.22, p.335-348, 1993.
- JENNE, E.A. Iron element sorption by sediments and soils - sites and process. In: CHAPEL, W.; PETERSON, K. (Ed.) **Symposium on molybdenum in the environment**. New York: Marcel-Dekker, 1976. v.2, p.425-553.
- JOHNSON, L.J.; CHU, C.H. **Mineralogical characterization of selected soils from northeastern United States**. Pennsylvania State University, 1983. 48p. (Agricultural Experimental Station Bulletin, 847)
- KERNDORFF, H.; SCHNITZER, M. Sorption of metals on humic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 44, p. 1701-1708, 1980.
- KING, L.D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. (Ed.) **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil**. Viçosa: SBCS, 1996. p. 823 - 836.

- KINNIBURGH, D.G.; JACKSON, M.L.; SYERS, J.K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy iron and aluminum. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p. 796-799, 1976.
- KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORVEDT, J.J. (Ed) **Micronutrients in agriculture**. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.7-40.
- KORTE, N.E.; SKOPP, J.; FULLER, W.H.; NIEBLA, E.E.; ALESII, B.A. Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. **Soil Science**, v.122, p.350-359, 1976.
- KUO, S.; BAKER, A.S. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, p.969-974, 1980.
- MARTINI, G.; BASSETTI, V.; OTTAVIANI, M.F. Mobility and adsorption of copper complexes on aluminas: an ESR study. **Journal of Chemical Physics**, v.77, p.311-317, 1980.
- MSAKY, J.J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, v.150, p.513-522, 1990.
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista brasileira de Ciência do Solo**, v.20, p.379-386, 1996.

- MATTIAZZO-PREZZOTO, M.E. Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Piracicaba, 1994. 197p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- MATTIGOD, S.V.; PAGE, A.L. Assessment of metal pollution in soil. In: **Applied Environmental geochemistry**. Academic Press, London: 1983. cap.12, p.355-394.
- McBRIDE, M.B. Exchange and hydration properties of Cu^{2+} on mixed-ion Na^+ - Cu^{2+} smectites. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p.452-456, 1976.
- McBRIDE, M.B. Interpretation of the variability selectivity coefficients for exchange between ions of unequal charge on smectites. **Clays and Clay Minerals**, v.28, p.255-261, 1980.
- McBRIDE, M.B. Forms and distributions of copper in solid and solution phase of soil. In: LONERAGAN, J.F.; ROBSON, A.D.; GRAHAM, R.D. (Ed.) **Copper in soils and plants**. New York: Academic Press, 1981. p.25-46.
- McBRIDE, M.B. Sorption of copper (II) on aluminum hydroxide as affected by phosphate. **Soil Science Society of America Journal**, v.49, p.843-846, 1985.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v.10, p.1-56, 1989.
- McBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd e Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v.48, p.337-346, 1997.

McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, v.18, p.61-73, 1980.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. **Journal of Soil Science**, v.24, p.443-452, 1973.

McLAREN, R.G.; SWIFT, R.S.; WILLIAMS, J.G. The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium concentration. **Journal of Soil Science**, v.32, p.247-256, 1981.

McLAREN, R.G.; WILLIAMS, J.G.; SWIFT, R.S. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. **Geoderma**, v.31, p.97-106, 1983.

MSAKY, J.J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils : Influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, v.150, p.513-522, 1990.

OKAZAKI, M.; TAKAMIDOH, K.; YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different surface limitities. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.32, p.523-533, 1986.

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. do. **Carta pedológica semi-detalhada do Estado de São Paulo : Guairá**; projeto cartográfico IGC. Campinas:IAC, 1991. Escala 1:100.000.

PADMANABHAM, M. Comparative study of adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) e lead (II) at the goethite solution interface. **Australian Journal of Soil Research**, v.21, p.515-525, 1983.

PETRONIO, B.M.; D'ORAZIO, D.; PETRUZZELLI, G.; GENNARO, M.C.; VANNI, A.; LIBERATORI, A. Characterization of the liquid phase of sewage sludge. Effects on copper (II) adsorption by soil. **Environmental Technology**, v.17, p.439-444, 1996.

PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.16, p.971-986, 1985.

PEZZAROSSA, B.; MALORGIO, F.; LUBRANO, L.; TOGNONI, F.; PETRUZZELLI, G. Phosphate fertilizer as a source of heavy metals in protected cultivation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.21, p.737-751, 1990.

POMBO, L.C.A. Sorção competitiva de Zn, Cu, Cr, Ni e Fe a um solo TBd do Estado do Rio Grande do Sul (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Anais**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS; SBSCS, 1997.

POMBO, L.C.A.; KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.10, p.191-194, 1986.

PRADO, H.do. **Os solos do Estado de São Paulo : mapas pedológicos**. Piracicaba: S.N., 1997, 205p.

RATNER-ZOMAR, Y.; BANIN, A.; CHEN, Y. Oven drying as a pretreatment for surface area determinations of soils and clays. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, p.1056-1058, 1983.

RESENDE, M.; SANTANA, D.P. Uso das relações k_d e k_r na estimativa da mineralogia para classificação dos latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3, Rio de Janeiro, 1988. **Anais**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, SNLCS, 1988. p.225-232. (EMBRAPA, SNLCS. Documentos, 12)

SADIQ, M. The adsorption characteristics of soil and sorption of copper, manganese e zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.12, p.631-642, 1981.

SAHA, J.K.; MANDAL, B.; MANDAL, L.N. Adsorption of copper in Alfisols in relation to soil properties. **Journal of Indian Society of Soil Science**, v.43, p.196-199, 1995.

SALAM, A.K.; HELMKE, P.A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. **Geoderma**, v.83, p.281-291, 1998.

SANDERS, J.R. The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. **Journal of Soil Science**, v.33, p.679-689, 1982.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide**: release 6.03 . Cary, 1988. 1028 p.

SCHINDLER, P.W.; LIECHTI, P.; WESTALL, J.C. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution at the kaolinite/water interface. **Netherlands Journal of Agriculture Science**, v.35, p. 219-230, 1987

- SCHNITZER, M.; SKINNER, S.I.M. Organo-metalic interactions in soils. 5. Stability constants fo Cu^{++} , Fe^{++} , Zn^{++} -fulvic acid complexes. **Soil Science**, v.102, p.361-365, 1966.
- SCHULTHESS, C.P.; HUANG, C.P. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. **Soil Science Society of America Journal**, v.54, p.679-688, 1990.
- SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO_3 and exchangeable ions. **Geoderma**, v.5, p.219-227, 1971.
- SINGH, R.R.; PRASAD, B.; CHOUDHARY, S.N. Kinetics of copper adsorption in calcareous soils. **Journal of Indian Society of Soil Science**, v.41, p.482-485, 1993.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável : I. Influência da matéria orgânica no tempo de equilíbrio para determinação das curvas de titulação potenciométrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.14, p.7-11, 1990.
- SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego:California, 1995. cap.5, p.99-139: Sorption phenomena on soils.
- SPOSITO, G. The operational definition of zero point of charge in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.45, p.292-297, 1981.
- STEVENSON, F.J.; FITCH, A. Reactions with organic-matter. In: LONERAGAN, F.J.; ROBSON, A.D.; GRAHAN, R.D. (Ed.) **Copper in soils and plants**. Sydney: Academic Press, 1981. p.69-96.

STUMM, W.; MORGAN. **Aquatic chemistry**. New York: John Willey, 1981. 47p.

TAGA, M.; TANAKA, S.; FUKUSHIMA, M. Evaluation of copper (II)-binding ability of humic acids in peat using sulphoprophyl C-25 cation exchanger. **Analytica Chimica Acta**, v.244, p.281-287, 1991.

TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; KEIZER, M.G. The influence of pH on the desorption and speciation of copper in a sandy soil. **Journal of Soil Science**, v.158, p.398-407, 1994.

UEHARA, G. Acric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings**. Rio de Janeiro : EMBRAPA,SNLCS, 1988. p. 19-22.

VALADARES, J.A.M.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo. I. Cobre total. **Bragantia**, v.34, p.125-132, 1975.

WANG, Z.; STUMM, W. Heavy metal complexation by surfaces and humic acids: brief discourse on assessment by acidimetric titration. **Netherland Journal of Agricultural Science**, v.35, p.231-240, 1987.

YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505p.

YUAN, G.; LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to stimulated changes in soil properties. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.28, p.571-587, 1997.

ZHU, B.; ALVA, A.K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. **Soil Science**, v.155, p.61-66, 1993.

APÊNDICES

A1 : Curvas de adsorção de cobre nas amostras de terra com pH original dos solos.

Terra Roxa Estruturada

Cobre adicionado mg kg^{-1}	Concentração de equilíbrio (CE) mg L^{-1}		Quantidade adsorvida mg kg^{-1}	
	0,0 – 0,2 m	0,7 – 0,9 m	0,0 – 0,2 m	0,7 – 0,9 m
0	0	0	0	0
5	0,01	0,01	49,9	49,9
10	0,01	0,01	99,9	99,9
20	0,01	0,01	199,9	199,9
50	0,01	0,34	499,9	496,6
100	0,2	4,32	998,3	956,9
200	3,3	41,0	1967,0	1590,0
300	9,9	103,0	2901,0	1970,0
400	27,0	146,3	3730,0	2536,7
600	156,7	304,7	4433,3	2953,3
800	251,3	434,0	5486,7	3660,0

Obs: Os valores de CE e adsorção referem-se à média de três repetições

Latossolo Roxo

Cobre adicionado	Concentração de equilíbrio (CE)		Quantidade adsorvida	
	mg L ⁻¹		mg kg ⁻¹	
mg kg ⁻¹	0,0 – 0,2 m	0,8 – 1,0 m	0,0 – 0,2 m	0,8 – 1,0 m
0	0	0	0	0
5	0,1	0,07	49,4	49,3
10	0,2	0,42	98,2	95,8
20	0,8	2,5	191,6	175,3
50	9,9	17,5	401,0	325,0
100	40,9	52,1	591,3	478,7
200	114,7	138,8	853,3	611,7
300	198,3	205,2	1016,7	948,7
400	270,3	286,0	1296,7	1140,0
600	454,0	466,0	1460,0	1340,0
800	583,3	672,0	2166,7	1280,0

Obs: Os valores de CE e adsorção referem-se a média de três repetições

Latossolo variação Una

Cobre adicionado	Concentração de equilíbrio (CE)		Quantidade adsorvida	
	mg L ⁻¹		mg kg ⁻¹	
	0,0 – 0,2 m	0,4 – 0,6 m	0,0 – 0,2 m	0,4 – 0,6 m
0	0	0	0	0
5	0,11	0,01	48,9	49,9
10	0,11	0,01	98,9	99,9
20	0,4	0,04	195,7	199,6
50	6,0	5,8	440,3	442,3
100	31,9	34,8	680,7	652,3
200	107,0	109,8	930,0	901,7
300	195,5	210,2	1045,0	898,3
400	294,7	298,0	1053,3	1020,0
600	464,0	480,0	1360,0	1200,0
800	628,0	608,7	1720,0	1913,3

Obs: Os valores de CE e adsorção referem-se a média de três repetições

A2 : Coeficientes de correlação simples entre os atributos do solo e os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich.

	Freundlich		Langmuir	
	K	n	b	K
pH H ₂ O	0,28	0,25	0,37	0,17
pH KCl	-0,25	0,17	-0,27	-0,17
Carbono	0,51	-0,01	0,57	0,70
Retenção de cátions	0,62	-0,01	0,78	0,67
CTC efetiva	0,82	-0,09	0,88	0,79
CTC total	0,83	-0,12	-0,89	0,83
M%	-0,18	-0,07	-0,18	-0,16
V%	0,53	0,19	0,63	0,37
Fe _t	0,19	0,64	0,30	0,14
Fe _d	0,22	0,65	0,34	0,18
Fe _o	0,47	0,34	0,58	0,29
Al _t	0,17	0,51	0,27	0,06
Al _d	-0,24	-0,45	-0,34	-0,03
Al _o	-0,02	0,17	0,03	-0,52
MnO	0,74	0,14	0,82	0,80
Si	0,46	0,13	0,49	0,83
Ki	0,97	-0,46	0,96	0,71
Kr	0,87	-0,74	0,82	0,60

	Freundlich		Langmuir	
	K	n	b	K
PESN	-0,41	-0,03	-0,51	-0,24
Potencial eléctrico	-0,44	-0,13	-0,55	-0,25
Argila	0,73	0,11	0,79	0,64
ADA	0,53	0,07	0,61	0,68
Superficie específica	0,85	-0,24	0,87	0,50

A3 : Coeficientes de correlação múltipla dos atributos do solo utilizados nas regressões múltiplas.

Langmuir		Freundlich	
Parâmetro b	Parâmetro K	Parâmetro n	Parâmetro K
CTCef. = 0,86	CTCef. = 0,75	kr = -0,70	CTCef. = 0,78
ki = 0,94	ki = 0,67	Fe _t = 0,60	ki = 0,92
kr = 0,80	kr = 0,56	Fe _d = 0,61	kr = 0,83
Argila = 0,77	Argila = 0,61	Al _t = 0,48	Argila = 0,70
Fe _o = 0,57	Carbono = 0,67		Carbono = 0,48
			S.E. = 0,49

A4 : Energia livre das reações de cobre (J mol^{-1})

Cobre adicionado	TE		LR		LU	
(mg kg^{-1})	0,0 – 0,2 m	0,7 – 0,9 m	0,0 – 0,2 m	0,8 -1,0 m	0,0 – 0,2 m	0,4 – 0,6m
5	-----	-----	-10.805,7	-10.678,9	-----	-----
10	-----	-----	-9.892,2	-7.840,9	-11.080,8	-17.085,6
20	-----	-18.800,1	-7.840,9	-5.176,5	-9.478,1	-15.371,2
50	-21.066,4	-12.320,2	-4.005,6	-2.596,6	-5.258,0	-5.342,4
100	-15.725,2	-7.774,1	-2.213,3	-1.611,1	-2.823,4	-2.613,2
200	-10.151,8	-3919,71	-1.375,9	-902,9	-1.547,1	-1.482,4
300	-8.437,4	-2.644,2	-1.023,6	-939,8	-1.059,2	-880,2
400	-6.667,4	-2.487,2	-969,1	-829,8	-755,9	-728,1
600	-3.321,3	-1.676,3	-689,7	-625,1	-635,8	-331,9
800	-2.863,8	-1.512,7	-781,2	-431,3	-598,7	-676,1

TE = Terra Roxa Estruturada, LR = Latossolo Roxo, LU = Latossolo variação Una.

A5 : Adsorção de cobre (mg kg^{-1}) nas amostras de terra com incubadas com carbonato de cálcio e ácido clorídrico, após a adição de 100 mg kg^{-1} de cobre.

pH	TE		LR		LU	
	Superfície	Profundidade	Superfície	Profundidade	Superfície	Profundidade
4	928,2	661,1	580	99,4	567,1	137,3
5	997,0	838,9	915,4	533,0	859,9	323,5
6	999,3	940,0	996,6	967,7	997,2	676,6

Análise da variância com aplicação do Teste F

Causas de Variação	G.L.	S.Q.	F	α
Solos (S)	2	1144507,54	4522,44	0,0001
Profundidade (Prof)	1	1576185,33	12456,38	0,0001
pH (pH)	2	2277445,84	8999,17	0,0001
S*Prof	2	214633,25	848,11	0,0001
S*pH	4	464246,85	917,22	0,0001
Prof*pH	2	232703,78	919,51	0,0001
S*Prof*pH	4	82852,11	163,36	0,0001
Resíduo	54	6832,97		
Total	71	5999407,65		