COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (K_D) DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

MARCIO ROBERTO SOARES

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

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo – Brasil
Dezembro - 2004

COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (K_D) DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

MARCIO ROBERTO SOARES

Engenheiro Agrônomo

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

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

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo – Brasil
Dezembro - 2004

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Soares, Marcio Roberto

Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo / Marcio Roberto Soares. – Piracicaba, 2004.
202 p.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004.
Bibliografia.

1. Metal pesado do solo 2. Propriedades físico-químicas 3. Solos I. Título

CDD

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Aos meus amados pais, Dermeval e Isabel,

e à minha amada irmã, Kátia,

*incansáveis na dedicação,
imprescindíveis no apoio,
a razão de todo o meu esforço*

Jamais alcançarei conquista maior do que minha família

OFEREÇO

Pelo carinho, apoio e cumplicidade

À Thaíssa

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. José Carlos Casagrande por ter me apresentado a fascinante Ciência do Solo;

Aos professores Dr. Otávio Antônio de Camargo, Dr. Arnaldo Antônio Rodella e Dr. José Marques Júnior pelas importantes sugestões e auxílios que enriqueceram este trabalho;

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade oferecida;

Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas pela amizade, prestatividade e convivência;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo e pelo auxílio financeiro imprescindível para o desfecho deste trabalho;

Ao Instituto Agronômico de Campinas - IAC, nas pessoas do Dr. João Bertoldo de Oliveira e Seu José da Silva;

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, em especial ao diretor Lineu José Basoi e à Dra Dorothy Pinati Casarini;

Aos pesquisadores do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Dr. Jorge E.S. Sarkis, Maurício Kakazo e Elisa Shibuya;

Aos amigos e companheiros do programa de pós-graduação, especialmente Tiago Osório Ferreira, Michel Cambri, Fernando Zambrosi, Gilmar Nachtigall, Antônio Xavier, Eros Arthur, Aline Genú, Valdomiro de Souza; aos amigos e estagiários Rafael Rodrigues, Cíntia Lopes, Heloísa Carraro, Roberta Nogueirol e Marta Chaddad;

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho;

Pela saúde, força, paciência e auxílio nos momentos difíceis, à *DEUS* eu agradeço.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 O solo como componente do ecossistema.....	4
2.2 Contaminantes inorgânicos	5
2.3 Origem dos metais pesados no solo	7
2.4 (Geo)disponibilidade de metais no solo.....	11
2.4.1 Fatores que afetam a geodisponibilidade dos metais no solo	12
2.4.1.1 A solução do solo.....	13
2.4.1.2 A fase sólida do solo	17
2.4.2 Processos que controlam a geodisponibilidade dos metais no solo.....	20
2.4.2.1 Adsorção	21
2.5 Modelos de adsorção	23
2.5.1 Isotermas de adsorção	24
2.6 O coeficiente de distribuição K_d	26
2.6.1 Aplicações do K_d	28
2.6.2 Variabilidade dos valores de K_d	29
2.7 Utilização internacional de valores orientadores	33
3 MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1 Solos	39
3.2 Análises químicas para fins de levantamento e de fertilidade	42
3.3 Matéria orgânica	42
3.4 Análises químicas complementares	44

3.4.1 Ataques sulfúrico e alcalino	44
3.4.2 Óxidos de Fe “livres” ou cristalinos (Fe_{DCB}).....	46
3.4.3 Óxidos de Fe, Al e Mn mal cristalizados (Fe_{OXA} , Al_{OXA} e Mn_{OXA})	48
3.4.4 Dissolução seletiva de óxidos de Mn	51
3.4.5 Medida direta da capacidade de troca iônica efetiva	51
3.5 Análises físicas	54
3.5.1 Análise de tamanho de partícula	54
3.5.1.1 Pré-tratamento	54
3.5.1.2 Método do densímetro ou do hidrômetro (Boyucos)	55
3.5.2 Cor	57
3.6 Análises mineralógicas	57
3.6.1 Fração argila deferrificada	57
3.6.2 Fração argila concentrada em óxidos	58
3.7 Estudos de adsorção	59
3.7.1 Obtenção das isotermas de adsorção	61
3.7.1.1 Aquisição dos extratos	61
3.7.1.2 Determinação analítica	65
3.7.1.3 Isotermas de adsorção e cálculo do coeficiente de distribuição (K_d)	67
3.8 Forma de análise dos resultados	70
3.8.1 Análise estatística clássica	70
3.8.2 Matriz de correlação e regressões	71
3.8.3 Análise de componentes principais	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 Representatividade das Ordens de solos no Estado de São Paulo	73
4.2 Caracterização dos solos	75
4.2.1 Análises químicas preliminares	75
4.2.2 Matéria orgânica	78
4.2.3 Capacidade de troca iônica	80
4.2.4 Influência da fração coloidal na CTC	82
4.2.5 Análises químicas complementares	86
4.2.5.1 Ataques sulfúrico e alcalino	86
4.2.5.2 Fe, Al e Mn de óxidos cristalinos e mal cristalizados	88

4.2.6 Análises físicas	90
4.2.6.1 Distribuição granulométrica	90
4.2.6.2 Cor	93
4.2.7 Horizontes diagnósticos superficiais	93
4.2.8 Análises mineralógicas	94
4.2.8.1 Fração argila deferrificada	94
4.2.8.2 Fração argila concentrada em óxidos de Fe	94
4.3 Isotermas de adsorção	106
4.3.1 Tipos de isotermas de adsorção	106
4.3.2 Coeficientes n e K_f de Freundlich.....	122
4.4 Coeficientes de distribuição (K_d).....	124
4.4.1 Resumo estatístico e análise exploratória dos dados	124
4.4.2 Valores de K_d	125
4.4.2.1 Coeficientes de distribuição (K_d) vs coeficiente de Freundlich (K_f)	132
4.4.3 Correlações lineares simples	133
4.4.3.1 $\log K_d$ vs pH – o coeficiente protônico α	135
4.4.4 Regressões lineares múltiplas – valores paramétricos de K_d	141
4.5 Análise de componentes principais	152
4.6 Apreciação geral dos resultados e sugestão de uso dos valores de K_d	157
5 CONCLUSÕES	160
ANEXOS	161
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	183

COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (K_d) DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Autor: MARCIO ROBERTO SOARES

Orientador: Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

RESUMO

A disposição de resíduos sólidos e a aplicação de pesticidas e fertilizantes podem levar ao aumento da concentração de metais pesados em solos e águas subterrâneas. A legislação sobre metais pesados quase sempre se refere aos seus teores totais, mas a avaliação do potencial de risco e da toxicidade requer a avaliação da proporção de metal que é móvel e, possivelmente, biodisponível. Alguns parâmetros numéricos têm sido utilizados para tomadas de decisões e para direcionar estratégias de prevenção ou de remediação de áreas contaminadas. O coeficiente de distribuição sólido-solução (K_d), definido como a relação entre as concentrações adsorvida e em solução, permite a comparação do comportamento de elementos em diferentes sistemas. Agências de proteção ambiental utilizam valores genéricos de K_d encontrados em referências bibliográficas que, por terem sido gerados a partir de condições distintas das da região tropical, podem levar a incorretas estimativas de risco. É evidente a necessidade da obtenção de valores de K_d que validem estas estimativas de contaminação ou que norteiem estratégias de intervenção em áreas já contaminadas. Os objetivos deste trabalho foram avaliar a retenção de metais pesados em 30 solos representativos do Estado de São Paulo, a partir da quantificação dos valores do coeficiente de distribuição (K_d) e da relação com atributos dos solos, tais como pH, CTC e teores de argila, matéria orgânica e de diversas formas de óxidos de Fe, Al e de Mn. Os coeficientes de distribuição foram obtidos de isotermas lineares de adsorção, construídas após a adição de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg L⁻¹ de Cd, Co, Cr,

Cu, Ni, Pb e Zn, em experimentos tipo batch. As menores variações nos valores de K_d foram registradas para o Pb (uma ordem de magnitude – 121 a 7.020 L kg⁻¹) e para o Ni (duas ordens de magnitude - 6 a 998 L kg⁻¹), enquanto variações de quatro ordens de magnitude foram observadas para Cd (7-14.339 L kg⁻¹), Co (2-34.473 L kg⁻¹) e para Cr (1-21.267 L kg⁻¹). Coeficientes de distribuição de zinco estiveram entre 5 a 123.849 L kg⁻¹, variando cinco ordens de magnitude. Os valores foram similares àqueles que vêm sendo utilizados pela CETESB, exceto os de Cr e Ni. Obteve-se a seguinte ordem de afinidade: Pb>>>Cu>>Cd>Zn≅Ni≅Cr>Co. Mais de 55% da variação dos coeficientes de distribuição de cátions metálicos dos grupos IIB (Cd e Zn) e VIIIB (Co e Ni) foram explicados pelo pH. Na análise conjunta, CTC e pH explicaram cerca de 80% da variação dos valores de K_d de Cd, Co e de Ni e evidenciaram que mecanismos de adsorção não-específica estão envolvidos na retenção destes elementos. No caso dos coeficientes de distribuição de Cu e de Pb, o pH e os teores de argila responderam por cerca de 63% da sua variação. Os valores de K_d de Cr apresentaram correlação inversa com o pH, principalmente na análise conjunta com os teores de argila, e 61% da sua variação foi explicada por estas variáveis.

DISTRIBUTION COEFFICIENT (K_d) OF HEAVY METALS IN SOILS OF THE STATE OF SÃO PAULO

Author: MARCIO ROBERTO SOARES

Adviser: Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

SUMMARY

Disposal of solid residues and application of pesticides and fertilizers can lead to an increase in the concentration of heavy metals in soils and groundwater. The legislation on heavy metals nearly always refers to the total contents of these elements; however, an evaluation of their hazard potential and toxicity requires an assessment of the metal fraction that is mobile and possibly bioavailable. A few numerical parameters have been used as a foundation to make decisions and to focus on prevention or remediation strategies in contaminated areas. The solid-solution distribution coefficient (K_d), defined as the relation between metal concentrations that are adsorbed and those present in the solution, allows a comparison between the behavior of elements in different systems. Environmental protection agencies use generic K_d values found in bibliographic references; these values are often obtained under distinct conditions from those found in the tropical region, and may lead to an erroneous hazard estimates. Thus, it becomes clearly necessary to obtain K_d values that will validate these contamination estimates or provide guidance for intervention strategies in already contaminated areas. The objectives of this work were to evaluate heavy metal retention in 30 representative soils of the State of São Paulo, based on a quantification of distribution coefficient values (K_d) and their relation with soil attributes, such as pH, CEC and clay contents, organic matter, and various forms of Fe, Al, and Mn oxides. The distribution coefficients were obtained from linear adsorption isotherms, constructed after the addition of 0.1; 0.5; 1.0; 2.5; and 5.0 mg L⁻¹ Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb,

and Zn, in batch-type experiments. The smallest variations in K_d value were recorded for Pb (one order of magnitude – 121 to 7,020 L kg⁻¹) and Ni (two orders of magnitude - 6 to 998 L kg⁻¹), while variations indicating four orders of magnitude were observed for Cd (7-14,339 L kg⁻¹), Co (2 - 34,473 L kg⁻¹), and Cr (1 - 21,267 L kg⁻¹). Zinc distribution coefficients were between 5 and 123,849 L kg⁻¹, with a variation of five orders of magnitude. The values herein obtained were similar to those that have been used by CETESB, except for Cr and Ni. The following order of affinity was obtained: Pb>>>Cu>>Cd>Zn≅Ni≅Cr>Co. More than 55% of the variation in distribution coefficients for metallic cations of the groups IIB (Cd and Zn) and VIIIB (Co and Ni) were explained by pH. In the joint analysis, CEC and pH explained about 80% of the variation in K_d values for Cd, Co, and Ni, and showed that nonspecific adsorption mechanisms are involved in the retention of these elements. Regarding the distribution coefficients for Cu and Pb, pH and clay content accounted for about 63% of the variation. K_d values for Cr showed an inverse correlation with pH, especially in the joint analysis with clay contents, and 61% of the variation were explained by these variables.

1 INTRODUÇÃO

Quase todos os metais presentes no ambiente são biogeoquimicamente ciclados desde a formação do planeta e, por isso, são de ocorrência natural. No entanto, opções para descarte de resíduos, muitas delas apresentadas como fontes alternativas de nutrientes às plantas, tais como lodos de tratamento de esgoto industrial e urbano, compostos de lixo e diferentes tipos de resíduos industriais, têm sido acompanhadas pela preocupação com a disseminação de elementos metálicos indesejáveis, em concentrações que podem comprometer a qualidade dos ecossistemas. De modo geral, normas sobre metais pesados quase sempre se referem a quantidades ou teores máximos permitidos. A simples determinação do teor total de metais é um meio impreciso de quantificar o potencial de risco ao ambiente e à saúde humana. Embora totalmente conservador, na ausência de alternativas, “teores totais” são defendidos pelas agências de proteção ambiental. Entretanto, a avaliação do potencial de risco e da toxicidade de metais em solos requer a avaliação da proporção de metal que é móvel e, possivelmente, biodisponível.

Alguns parâmetros numéricos têm sido utilizados para tomadas de decisões e para direcionar estratégias de remediação ou de prevenção de áreas contaminadas. O coeficiente de distribuição sólido-solução (K_d) permite a comparação do comportamento de elementos em diferentes sistemas, mediante informações acerca da magnitude da retenção de elementos potencialmente tóxicos, sobretudo com relação às reações que envolvem mecanismos de adsorção. Devido à adsorção de metais ser dependente de muitas propriedades do solo, a modelagem do destino destes elementos no ambiente requer determinações experimentais do coeficiente K_d . Embora um pouco simplista, o índice K_d é introduzido em vários modelos químicos e permite estimativas da quantidade de metal dissolvida na solução do solo e previsão

de sua mobilidade, assim como o potencial de perda por lixiviação e absorção pelas plantas.

A dependência dos valores de K_d em relação aos atributos do solo, tais como o pH, teor e tipo de minerais de argila, teor de matéria orgânica, natureza do contaminante, entre outros, conduziu algumas agências de proteção ambiental do mundo, ao estabelecimento de valores genéricos para os coeficientes de distribuição de diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos. Na ausência de valores estabelecidos para o Estado de São Paulo, a CETESB utiliza esses valores padronizados e, embora nenhuma conclusão a respeito da inadequação da aplicação destes resultados tenha sido admitida, podem ocorrer erros significativos quando usados para prever os impactos da migração de contaminantes. Os resultados que estão disponíveis são de difícil interpretação e comparação, devido à enorme variação das circunstâncias experimentais. Até o momento, nenhum procedimento de avaliação está disponível para incluir os resultados dos experimentos de distribuição em um método de extrapolação estatisticamente embasado.

Neste contexto, é evidente a necessidade de obter valores de coeficiente de distribuição, que imprimam maior consistência nas estimativas de risco de contaminação ou que norteiem estratégias de intervenção em áreas já contaminadas para as condições paulistas. O grande número de modelos de previsão de riscos ambientais que empregam este índice justifica o esforço para definir melhor os valores de K_d para entrada nestes modelos, com vistas a explicar a variabilidade destes valores e sua relação com outras características físico-químicas dos solos da região tropical.

Partindo da hipótese que distribuição dos metais pesados no solo, medida pelo coeficiente de distribuição (K_d), será distinta para diferentes solos e elementos, os objetivos deste trabalho foram:

- caracterizar, quanto aos atributos (eletro)químicos, físicos e mineralógicos, a camada superficial de solos representativos e pouco perturbados do Estado de São Paulo;
- avaliar a habilidade dos diferentes solos em reter elementos potencialmente tóxicos, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, mediante o uso do coeficiente de distribuição K_d ;

- avaliar a capacidade de retenção de metais pesados por meio da correlação entre o K_d e os diferentes atributos dos solos;
- estabelecer valores de coeficiente de distribuição e compará-los com aqueles atualmente empregados em estimativas de risco e de mobilidade de metais pesados;
- propor o uso de valores de coeficientes de distribuição próprios para as condições edáficas paulistas;
- contribuir para o refinamento dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O solo como componente do ecossistema

Em países densamente populados e industrialmente desenvolvidos, o recurso solo está sob intensa exploração para a produção de fibras e de alimentos. Estas nações anteciparam seus avanços biotecnológicos para garantir o manejo sustentado do solo, o que pode significar o sustento de uma população duas vezes maior do que a atual (Eswaran et al., 1999). A falta de políticas sérias, investimentos insuficientes na agricultura moderna e a geral apatia frente aos princípios do manejo sustentado do solo podem contribuir para a miséria e para a fome, principalmente nos países do Terceiro Mundo. Recentes estimativas veiculadas pela FAO - Food and Agriculture Organization - revelaram que cerca de 11-12% das terras do planeta são adequadas para a produção agrícola e que 24% podem ser cultivadas por pastagens, enquanto que as florestas ocupam 31%. O restante apresenta sérias limitações para o uso agrícola (FAO, 1995). Essa abordagem vai ao encontro do significado mais simples, compreensível e de maior interesse do recurso solo, que é o de atuar como um meio natural de suporte para as plantas para a produção de alimentos e de fibras. Um solo com alta qualidade é aquele que se mostra apto para garantir a alta produção agrícola, a sustentabilidade ou a otimização da produtividade e a maximização dos lucros. Entretanto, sob o ponto de vista ambiental, o solo não é somente a fonte de nutrientes, mas também um “filtro” para a remoção de contaminantes (Bolan et al., 1999). Sua capacidade depuradora reflete o padrão de qualidade requerido e envolve a funcionalidade do solo no seu máximo potencial com relação à manutenção da biodiversidade, da qualidade da água e do ar, da ciclagem de nutrientes e da produção de biomassa. Uma definição mais apropriada, neste sentido, seria: *“o solo é um sistema de muita complexidade, que consiste da fase sólida, a matriz do solo,*

composta por minerais e materiais orgânicos, e da fase fluida, o ar e a solução do solo, os quais interagem entre si e com as espécies químicas naturalmente presentes ou antropogenicamente introduzidas”.

Devido à poluição ocasionar o decréscimo da funcionalidade do solo, é imprescindível que os solos sejam tratados cuidadosamente de modo a aumentar a sua sustentabilidade para as futuras gerações. O solo não é somente um componente, mas sim a base dos ecossistemas, cujas mais importantes funções para a sociedade e para o ambiente incluem (Alloway, 1990): controlar os ciclos biogeoquímicos dos elementos e da energia nos diferentes compartimentos do ambiente; suportar plantas, animais e o homem; atuar como o recurso base para a produção de alimentos, fibras e biomassa de qualquer natureza; atuar como portador dos aquíferos subterrâneos e de depósitos minerais; e atuar como depósito genético, na medida em que mantém a biodiversidade. Além disso, como a sociedade usa o solo para a disposição de materiais como os lodos de esgoto industriais e urbanos, águas residuárias e resíduos de indústria de beneficiamento químico, os minerais e a microfauna do solo precisam funcionar como agentes filtrantes, tamponando, degradando, imobilizando e desintoxicando materiais poluentes de natureza orgânica e inorgânica. No entanto, a qualidade dinâmica do solo é a maneira com que o solo se altera frente às estratégias de manejo e um dos desafios da ciência do solo é estabelecer estas estratégias de uma forma que atenda à multifuncionalidade do solo.

2.2 Contaminantes inorgânicos

Os poluentes inorgânicos mais tóxicos que ocorrem em solos estão sob a designação de “*metais pesados*”, termo utilizado neste trabalho para identificar um grande grupo de elementos com densidade atômica maior do que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20 (Marques et al., 2002). A expressão, de definição controvertida e muito criticada, vem sendo usada na literatura científica para caracterizar um conjunto muito heterogêneo de elementos, incluindo metais, semi-metais e não-metais e é a mais empregada para designar elementos classificados como poluentes do ar, da água, do solo e dos alimentos (Punz & Sieghardt, 1993). Os termos “*elemento-traço*” ou “*metal-traço*” são usadas como sinônimos, embora, à luz da química analítica quantitativa, também sejam inadequados, uma vez que o

qualitativo “traço” designa concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela mais avançada técnica instrumental disponível.

Embora o termo metal pesado tenha conotação de toxicidade, alguns destes elementos atendem aos critérios de essencialidade às plantas, aos animais e ao homem e são ditos *biogénéticos*, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas (Aguilar et al., 2002). Sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), crômio (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), selênio (Se) e molibdênio (Mo) são elementos essenciais à fisiologia humana (Schroeder, 1966); outros, como o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o arsênio (As), são altamente tóxicos aos seres humanos, mesmo quando presentes em baixas concentrações, e respondem pela maioria dos problemas de saúde devido à poluição do meio ambiente (WHO, 1996).

Os sintomas e as injúrias causadas pelos metais pesados são dependentes da natureza do elemento, e a intoxicação por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio devido a ocorrência de dois principais mecanismos de ação: formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou em alguns casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais (Aguilar et al., 2002).

Na legislação, estabelecida pelo Serviço de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, a quantidade de 200 mg de Cr, assim como níveis de outros metais pesados como o Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Se, é reconhecida como complementar à dieta cotidiana de pessoas consideradas saudáveis. Entre os elementos que podem estar no ambiente, os mais potencialmente tóxicos às plantas e aos animais superiores são: As, Cd, Pb, Hg, Co, Cu, Cr, Ni, Se e Zn (Nellessen & Fletcher, 1993). Os quatro primeiros são tóxicos principalmente aos animais superiores, enquanto os três últimos recebem a qualificação de fitotóxicos, apesar de todos serem potencialmente nocivos à saúde humana (Camargo et al., 2001). Apesar de alguns destes elementos serem classificados como não-metal (Se) e semi-metal (As), os princípios químicos que governam seu comportamento no solo são similares àqueles dos metais (McBride 1994; Camargo et al., 2001).

2.3 Origem dos metais pesados no solo

Todos os elementos metálicos estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos sob condições naturais é generalizada. No entanto, quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser classificados como *litogênicos* e *antropogênicos* (Camargo et al., 2001). Como parte dos ciclos biogeoquímicos naturais, a fração litogênica destes elementos é liberada das rochas por processos de intemperismo e são ciclados, através dos vários compartimentos, por processos bióticos e abióticos, até que encontram seu destino final nos oceanos ou nos sedimentos (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Os níveis naturais (“*background levels*”) de metais no solo dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu e, principalmente, dos constituintes minerais do material de origem (Tabela 1). No entanto, quanto mais desenvolvido o solo, menor é a influência da rocha parental (Zhang et al., 2002).

Apesar da composição elementar total no solo ter utilidade bastante limitada, seu conhecimento fornece indicativos de seu teor natural no ambiente, que é importante em estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente no estabelecimento de padrões de referência. Para as substâncias inorgânicas de interesse ambiental (metais pesados) que ocorrem naturalmente no solo, os valores de referência de qualidade podem ser estabelecidos em função das suas concentrações naturais, levando-se em consideração a variação das propriedades do solo (CETESB, 2001). Os níveis naturalmente presentes de metais em solos tem sido referidos por alguns autores como os teores relativos às linhas de base geoquímicas dos elementos (“*geochemical baselines*”) (Salminen & Tarvainen, 1997).

Na China, a concentração natural de 13 elementos tóxicos, definida com base na análise de 205 pedons, foi correlacionada com o material de origem (folhelho > arenito = rocha ígnea = siltito > sedimentos aluviais > depósitos glaciais > sedimentos lacustres) e com a vegetação (glebas cultivadas = vegetação arbórea > florestas > pradaria > prairie > pântano) (Zhang et al., 2002). O conteúdo natural de elementos potencialmente tóxicos em solos da Flórida é menor do que a média dos demais solos americanos, teores influenciados principalmente pela predominância de Spodosols altamente lixiviados (Ma et al., 1997).

Tabela 1. Conteúdo médio natural de elementos potencialmente tóxicos nos principais tipos de rochas e na solução do solo

Elemento	Crosta terrestre	Rochas ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo
		ultramáficas	máficas	graníticas	carbonatos	arenitos	folhelhos	
		mg kg ⁻¹						mmol L ⁻¹
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	0,01
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	0,08
Cr	100	2980	200	4	11	35	90	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	0,0005
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	0,005
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	0,08

Adaptado de Alloway (1990) e de Wolt (1994)

Valores médios da concentração natural de elementos tóxicos no solo, no âmbito mundial, são bastante heterogêneos. No Brasil, alguns poucos levantamentos sobre teores totais de metais foram concluídos. Fadigas et al. (2002) utilizaram 162 amostras das principais ordens de solos do Brasil (especialmente Latossolos e Argissolos) e mostraram que, à exceção do Cd, as concentrações médias de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn são inferiores àqueles reportados pela literatura internacional. A mobilidade e a disponibilidade estão relacionados com os teores solúveis dos elementos, mais do que com seus teores totais. Para condições do Estado de São Paulo, Camargo et al. (2001) apresentaram esta proporção para alguns elementos na camada superficial do solo, sendo que os teores total e solúvel (mg kg⁻¹) estão incluídos na seguinte faixa de variação, respectivamente: Co = 0,14-86 e 0,01-0,58; Cu = 2-340 e 0,08-0,8; Ni = <10-126 e 0,1-1,4; Zn = 1-315 e 0,09-0,32. Valores representativos para concentrações de elementos potencialmente tóxicos na solução de solos descontaminados são apresentados na Tabela 1. Concentrações que excedem estes valores indicam contaminação do solo, situação em que os metais que

apresentam caráter tóxico estão sujeitos ou à absorção pelas plantas e animais ou a lixiviação e contaminação de águas subterrâneas.

Jopony & Young (1994) verificaram que a concentração de Pb e de Cd, respectivamente na solução de 100 e 30 solos da Inglaterra, contaminados por lodo de esgoto e por resíduos de mineração, variaram de 3,5-3600 $\mu\text{g dm}^{-3}$ e de 2,7-1278 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, águas superficiais (rios, mares e lagoas) ou subterrâneas e o solo, sofrem o efeito denominado de *amplificação biológica*, em virtude de esses compostos, que não integram o ciclo metabólico dos organismos vivos, serem neles armazenados e, em consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que constituem a cadeia alimentar do ecossistema (Aguiar et al., 2002).

Processos adicionais que culminam na redistribuição e no aumento das taxas de transferência dos metais entre os diversos compartimentos dos ecossistemas são entendidos como elementos de poluição, e são, freqüentemente, produtos do desenvolvimento tecnológico. Fontes antropogênicas, o que inclui emissões industriais, efluentes, bio sólidos, fertilizantes e pesticidas, podem contribuir para o aumento da concentração de metais no solo. Na realidade, atribuir o aumento dos níveis desses elementos no solo à fontes naturais e/ou antropogênicas é praticamente impossível. Um verdadeiro inventário sobre as fontes potenciais de introdução de metais pesados em solos agrícolas da Inglaterra e do País de Gales foi apresentado por Nicholson et al. (2003) (Tabela 2), que concluíram que a deposição atmosférica é a principal fonte de metais pesados (25-85%), seguida da incorporação de esterco de animais e de bio sólidos (8-40%).

O aumento anormal das concentrações de metais em solos de regiões com agricultura altamente tecnificada resulta, além da deposição atmosférica, da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos, fertilizantes e corretivos (Kabata-Pendias, 1984; Alloway, 1990), ou seja, de insumos que se tornaram fatores de produtividade agrícola e que tiveram seu uso intensificado a partir da Revolução Verde. Aos nutrientes contidos nos fertilizantes, pequenas quantidades de metais pesados também são veiculados, freqüentemente com concentração inferior a 1 g Kg^{-1} . A Tabela 2 contém exemplos de alguns fertilizantes e

Tabela 2. Concentração de metais pesados em diferentes materiais normalmente aplicados em solos por ano

Fonte		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		mg kg ⁻¹							
Lodo de esgoto (biossólidos)		6	3,4	163	565	2,3	59	221	802
Esterco animal	Bovino	2	0,3	6	45	-	6	7	170
	Suíno	2	0,4	7,0	470	-	14	8	650
Insumos agrícolas	Nitrogenados	0,9	0,9	3,4	10	0,03	1,4	4,6	14
	Fosfatados	22	30,6 (6,7)	319(1,9)	94(72,1)	0,1	63(117,7)	10,5(36,1)	654(740,5)
	Potássicos	0,5	0,5	2	6	0,02	0,8	2,7	
	Calcário	-	0,3 (2,9)	6 (0,3)	2(4,7)	-	5,1(13,6)	2(25,8)	11(30,1)
Resíduos industriais	Lodo de papel	-	<1,2	6,9	59	<0,05	4,7	2,1	64
	Agroindústria	-	<6	<22	26	<0,2	0,1	<22	110
	Resíduos têxteis	-	<7	8	253	<0,3	3,2	13	276
	⁽¹⁾ Resíduos siderúrgicos	-	9	-	190	-	4709	10715	2428
	Lama filtros ETE	-	25	-	18	-	34	973	3668

⁽¹⁾Cia Siderúrgica Nacional (Amaral-Sobrinho et al., 1997); números entre parêntesis são de insumos brasileiros (Amaral-Sobrinho et al., 1992); demais resultados são referentes a solos agrícolas da Inglaterra e do País de Gales, segundo inventário realizado por Nicholson et al. (2003)

corretivos utilizados na agricultura brasileira que, juntamente com resíduos industriais, constituem fontes potenciais de metais. A acidez dos solos intemperizados das regiões tropicais úmidas e dos fertilizantes, a produção de agentes quelatantes e os menores valores de pH encontrados na rizosfera de diversas plantas de interesse econômico, são fatores que contribuem para que o potencial poluidor desses elementos tóxicos seja maior em condições tropicais do que em regiões temperadas (Amaral Sobrinho et al., 1992).

A maior parte dos resíduos urbanos, tais como os compostos ou formas brutas de lixo, lodo de esgoto e águas residuárias, são ricos em elementos potencialmente tóxicos e encontram seu destino final em aterros sanitários ou diretamente no solo. Nestes compartimentos, esses elementos experimentam transformações químicas que acarretam a biodisponibilização de formas anteriormente imobilizadas nos resíduos (Sheppard et al., 1992) e, uma vez liberados para a solução, podem ou entrar imediatamente na cadeia alimentar, pela absorção vegetal, ou acompanhar o fluxo hídrico ao longo do perfil do solo até atingir o lençol freático.

2.4 (Geo)disponibilidade de metais no solo

Embora a biodisponibilidade de metais pesados seja um importante e constante assunto em discussão, a base científica para o seu adequado uso na avaliação de riscos ecológicos em locais contaminados ainda é controvertida.

Em termos gerais, *biodisponibilidade* é a expressão quantitativa que indica de que a concentração total do contaminante de interesse não é um bom indicador da toxicidade aos organismos (Nolan et al., 2003). Biodisponibilidade deve ser tratada como um mecanismo dinâmico, composto, no mínimo, por duas fases distintas: processos de dessorção, físico-quimicamente mediados, e um processo de absorção, fisiologicamente governado (Peijnenburg et al., 1997). Esta distinção tem sido aplicada para ambientes aquáticos mas, para o compartimento solo, a influência quantitativa dos seus constituintes sobre a retenção do contaminante é muito maior. Com respeito a esta abordagem, Hamelink et al. (1994) propuseram uma primeira distinção, sugerindo o uso dos termos “*disponibilidade ambiental*” e “*biodisponibilidade ambiental*”, sendo que o último requer a identificação da espécie biótica.

“*Biodisponibilidade toxicológica*”, termo coligado à redistribuição do contaminante no indivíduo e seus conseqüentes efeitos tóxicos, é o terceiro aspecto que pode ser distinguido e talvez o melhor para substituir o vago conceito de biodisponibilidade, cuja complexidade se acentua pela necessidade de definição das várias rotas de absorção/exposição dos diferentes organismos. O termo biodisponibilidade parece longe do completo conhecimento e definição (Nolan et al., 2003). Com a intenção de evitar o uso de uma definição que suscite mais dúvidas do que esclarecimentos, toda a situação que retrata a presença do metal na solução do solo, independentemente de seu destino ou rota, seja absorção pelas plantas, contato direto com organismos ou transporte, acompanhando o percolado do solo, será designada pelo termo “*geodisponibilidade*”, sugerido por Camargo.¹

2.4.1 Fatores que afetam a geodisponibilidade dos metais no solo

Um fator muito importante que afeta as taxas de reações químicas é o tipo e a quantidade dos componentes do solo (Scheidegger & Sparks, 1996). A especiação e a concentração dos metais, o pH do solo, a relação solo:solução e o tempo de contato estão entre os principais fatores que controlam a distribuição dos contaminantes entre as fases líquida e sólida do solo (Cavallaro & McBride, 1980; Temminghoff et al., 1995). A concentração do metal em solução é controlada pela sua interação com as diferentes fases do solo, notadamente com a sólida, sempre no sentido de alcançar o equilíbrio (Figura 1).

O acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo pode ocorrer por diferentes mecanismos e níveis energéticos. Formas solúveis de metais pesados dependem da contribuição relativa dos componentes sólidos do solo, devido ao fato do tipo e grau de adsorção destas frações do solo serem muito diferentes (García-Sánchez, 1999).

¹ CAMARGO, O.A. Comunicação pessoal, 2004.

Figura 1 - Dinâmica das reações de equilíbrio entre as diferentes fases do solo; adaptado de Lindsay (1979)

As fases líquida e sólida serão detalhadas separadamente, e, então, os principais fenômenos que envolvem sua interação serão abordados quanto à importância de seu efeito, notadamente sobre o comportamento dos metais pesados.

2.4.1.1 A solução do solo

A *solução do solo*, sob abordagem simples, tem sido descrita como “...a fase líquida do solo e seus solutos...” (SSSA, 1997). Por *soluto*, entende-se o componente da solução formado por *eletrólitos* (em termos gerais, tudo o que está eletricamente carregado) e por *não eletrólitos* (normalmente açúcares) que está em menor quantidade do que o *solvente*, substância na qual o soluto está dissolvido. Quanto a sua funcionalidade, a solução do solo “... fornece água e nutrientes para as plantas...” (Adams, 1971); “...é a fase na qual contaminantes movem-se ao longo do

perfil do solo”; é “o meio no qual reações químicas do solo ocorrem...” (Goetz et al., 1986).

Invariavelmente, a solução do solo está indissociada das fases gasosa e sólida via transporte de energia e de matéria. Trata-se de um sistema complexo, dinâmico e aberto cuja composição é consequência de inúmeras reações que podem ocorrer simultaneamente entre as fases que compõem o solo (Figura 1). Alguns parâmetros da solução são importantes na adsorção de metais pelo solo, tais como a força iônica, íons competidores e, principalmente, o pH (Elrashid & O'Connor, 1982; Harter & Naidu, 2001).

Embora haja cerca de 80 elementos metálicos na tabela periódica, somente 20-30 íons são passíveis de existência independente na forma de *aquometais*, isto é, íons metálicos parcialmente hidrolizados na solução do solo (Harter & Naidu, 1995). Metais eletropositivos do grupo I, quando em contato com a solução aquosa, formam aquocomplexos a partir de uma reação simples de hidrólise:

Íons metálicos divalentes e trivalentes (grupos II e III) e metais de transição, como o Cu, comportam-se de maneira distinta e podem experimentar uma série de reações eletrolíticas:

em que n é a carga do metal, x é o *número de coordenação*, relacionado ao número de moléculas de solvatação, e y é a quantidade de H^+ liberada.

O produto da hidrólise dos metais é o íon H^+ , e por isso, são geralmente classificados em *ácidos de Lewis* (Berton, 1989; Harter & Naidu, 1995). Por *ácido de Lewis* entende-se qualquer espécie química que empregue um orbital vazio ao iniciar uma reação química. Por este conceito, o termo *base de Lewis* também foi sugerido para indicar qualquer espécie química que, ao desencadear uma reação, emprega um orbital duplamente ocupado (Sposito, 1984). De modo geral, hidrogênio e cátions metálicos são ácidos de Lewis, enquanto que as bases de Lewis incluem a água,

hidroxilas, carbonatos, sulfatos e fosfatos, além de alguns radicais orgânicos doadores de elétrons (Quadro 1).

<i>Ácidos de Lewis</i>	<i>Bases de Lewis</i>
<i>ácidos duros: metais do Grupo I</i>	<i>bases duras</i>
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Se^{3+}	H_2O , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^-
<i>ácidos de transição: metais do grupo II</i>	<i>bases de transição</i>
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+}	Br^- , NO_2^- , N_2
<i>ácidos moles: metais do grupo III</i>	<i>bases moles</i>
Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}	I^- , CN^- , CO

adaptado de Sparks (1995) e de Harter & Naidu (1995)

Quadro 1 - Classificação dos ácidos e das bases de Lewis

A teoria dos ácidos e bases duros e moles (*HSBA – hard soft base acid*) prevê que bases duras tendem a se unir a ácidos duros e bases moles preferem se unir a ácidos moles (Berton, 1989; Harter & Naidu, 1995).

O ácido de Lewis que possui tamanho pequeno (raio atômico), elevado estado de oxidação, alta eletronegatividade e baixa polaridade (Tabela 3), é considerado “duro”. Contrariamente, o ácido “mole” se caracteriza por apresentar raio atômico grande, baixos estado de oxidação e eletronegatividade, e alta polaridade. Alta eletronegatividade e baixa polaridade são adjetivos de base “dura”. Bases “moles”, que apresentam forte tendência para oxidação, apresentam baixa eletronegatividade e alta polaridade (Harter & Naidu, 1995).

A natureza e a concentração da solução do solo altera a atividade dos íons. Espécies de “*íons livres*” refletem o equilíbrio entre as diversas espécies químicas e a suposição de que são as formas mais tóxicas, com grande probabilidade de realmente ingressar na cadeia alimentar, é sustentada por numerosos estudos que demonstraram a relação entre mortalidade de organismos, o que inclui fitotoxicidade (McBride, 1994), e a especiação do metal (Peijnenburg et al., 1997). Metais pesados

Tabela 3. Propriedades de alguns cátions metálicos

Cátion	Valência	Raio iônico nm	Eletro-negatividade kcal/g átomo	¹ pK ₁	² pH	Potencial iônico carga/raio
Cd	2+	0,075	1,69	10,1	8,0-9,5	-
Co	2+	0,075	1,88	10,2	-	-
Cr	3+	0,070	1,66	-	4,6-5,6	4,3
Cu	2+	0,057	1,90	8,0	5,4-6,9	2,5
Ni	2+	0,069	1,91	9,9	6,7-8,2	2,6
Pb	2+	0,119	2,38	8,4	-	-
Zn	2+	0,074	1,65	9,0	5,2-8,3	2,6

Adaptado de Sposito (1984) ; ¹constante da primeira hidrólise do íon metálico livre; ²precipitação como hidróxido; informações obtidas a partir de soluções puras

podem existir na forma livre ou complexados na solução do solo (Mesquita & Vieira e Silva, 2002). Muitos autores assumiram que cátions monohidroxilados são as espécies preferencialmente adsorvidas (McKenzie, 1979; Bleam & McBride, 1986). A formação de um *complexo* envolve a atuação de uma unidade, um íon por exemplo, como um *grupo central* para atrair e formar uma íntima associação com outros átomos ou moléculas. Ligantes inorgânicos simples são na maioria ânions, cujo átomo doador é o oxigênio e possuem preferência por metais duros. Ligantes orgânicos podem ser classificados em (Sparks, 1995): sítios "duros" da matéria orgânica, normalmente os sítios carboxílicos e fenólicos; sítios "moles" são aqueles carregados por compostos de S e de N. Mais recentemente, tem-se utilizado o termo *carbono orgânico dissolvido* (COD) para a identificação de ácidos orgânicos presentes na solução do solo. A constante de dissociação destes ácidos variam amplamente e, por isso, suas interações com metais em solução são inúmeras (Elliot & Dennemy, 1982; Harter & Naidu, 2001). Kalbitz & Wennrich (1998) reportaram que a mobilidade de Cr, Hg, Cu e As está positivamente correlacionada com os teores de COD.

Ligantes orgânicos e inorgânicos dissolvidos têm influenciado o comportamento de metais pesados em solos (Chubin & Street, 1981; Naidu et al., 1994). Quando a interação metal-ligante leva a formação de complexos termodinamicamente estáveis, as reações de adsorção podem se retardadas (Davis & Leckie, 1978; Harter & Naidu, 2001).

Se um complexo é formado entre uma base e um ácido de Lewis (Quadro 1), de tal maneira que uma ou mais moléculas de água estejam interpostas entre a parte ácida e a parte básica, o complexo formado recebe a denominação de “*complexo de esfera externa*”, referido pela literatura internacional como complexos do tipo “*outer-sphere*” (Berton, 1989).

Como a maioria dos cátions são ácidos moles e grande parte dos ânions (*ligantes*) são bases duras, os cátions metálicos, incluindo Cr^{3+} , Cr^{6+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , tenderão à formação de ligações químicas do tipo covalente para a formação de complexos e precipitados insolúveis, principalmente com ligantes inorgânicos como o Cl^- e S^- , e com sítios de superfície dos minerais que podem formar ligações covalentes. Radicais orgânicos contendo N, P e S, que atuarão como doadores de elétrons, formarão complexos com cátions metálicos mais facilmente do que com grupos carboxílicos. De acordo com a ordem de estabilidade de *Irving-Williams*, os complexos apresentarão a seguinte ordem: $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (Berton, 1989).

2.4.1.2 A fase sólida do solo

A natureza dos constituintes minerais e orgânicos é o fator determinante final do acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo. As mais importantes interfaces envolvidas na adsorção de metais pesados em solos são predominantemente os colóides inorgânicos, tais como os minerais de argila, óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos metálicos, fosfatos e carbonatos, e os colóides orgânicos. Importantes minerais secundários de argila são os *filossilicatos*. Em solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos, caulinita é o principal e o único mineral silicatado em quantidade expressiva (Fontes et al., 2001). Embora de ocorrência efêmera em solos intemperizados, argilominerais 2:1, particularmente aqueles com hidroxil-Al entrecamadas, são componentes freqüentes de solos ácidos derivados de rochas basálticas (Kämpf et al., 1995).

Outro componente importante da fração argila de solos intemperizados são os *óxidos*, termo amplamente utilizado que se aplica aos hidróxidos e oxihidróxidos metálicos e aos óxidos hidratados, em cuja estrutura há uma molécula de água sob

condição não-estequiométrica (Sparks, 1995). Óxidos de ferro, de alumínio e de manganês desempenham importantes funções em solos tropicais, porque com o avanço do intemperismo e sob intensa dessilicatização, estes minerais podem ser encontrados em grandes quantidades, seja na forma de partículas discretas ou como recobrimentos de superfícies orgânicas ou inorgânicas. A principal forma de ocorrência dos óxidos de ferro em solos tropicais se deve a alguns minerais cristalinos, notadamente a *goethita* e a *hematita* (fases α), e a formas mal cristalizadas como a *ferrihidrita* (Childs, 1981). Goethita (α -FeOOH) é, de longe, o óxido de Fe mais comum em solos, devido à sua alta estabilidade termodinâmica (Cornell & Schwertmann, 1996). Nas regiões mais quentes do globo, normalmente ocorre associada à hematita (α -Fe₂O₃). Somente dois óxidos de Al são naturalmente formados no solo, a *gibbsita* [Al(OH)₃], um hidróxido, e a *bohemita* (γ -AlOOH), um oxihidróxido. A gibbsita é praticamente o único óxido de alumínio cristalino presente em solos da região tropical (Fontes et al., 2001). Sua presença é muito comum em Latossolos e Argissolos brasileiros (Fontes & Weed, 1996b). Óxidos e hidróxidos de Mn, apesar da ocorrência rara em solos, são eficientes sorventes de metais pesados em função de suas pequenas dimensões e alta superfície específica. Atuam, ainda, como oxidantes naturais de certos elementos, como o Cr³⁺ e o As³⁺. A freqüente substituição de Mn²⁺ e Mn³⁺ por Mn⁴⁺ resulta na formação de diversos óxidos e hidróxidos de Mn, sendo a *birnessita* (δ MnO₂) a forma metaestável mais comum no solo (McKenzie, 1979; 1980).

Aparentemente, a composição mineralógica destes solos é bastante simples, mas, em função dos diferentes ambientes de formação, estes minerais apresentam grande diversidade de características como o tamanho das partículas, faces expostas, grau de substituição isomórfica e cristalinidade, que os induzem a comportamentos bem diferenciados quanto a importantes fenômenos que ocorrem no solo, sobretudo as reações de adsorção (Schwertmann & Herbillon, 1992; Fontes et al., 2001).

Colóides orgânicos, sobretudo as substâncias húmicas, são menores do que a fração coloidal mineral e variam, em diâmetro, de 1 a 0,001 μ m (Sparks, 1995). São subdivididos em *ácidos húmicos*, *ácidos fúlvicos* e *huminas*, e os componentes de baixo peso molecular, como os ácidos fúlvicos, podem assumir dimensões ainda menores. Por este motivo e, dependendo de sua organização estrutural, que pode

variar muito com a natureza do material orgânico e com o nível de decomposição, colóides orgânicos possuem superfície específica muito maior do que a dos colóides inorgânicos.

A superfície das partículas do solo são eletricamente carregadas, devido ou ao excesso ou ao déficit de elétrons, e podem atuar como barreiras geoquímicas à evolução da mobilidade dos elementos no solo (Bradl, 2004).

Átomos de tamanho semelhante ao do elemento que deveria estar presente na estrutura cristalina, e que se encontram em concentrações razoáveis no ambiente, podem entrar na rede do cristal constituindo o fenômeno de *substituição isomórfica*. Os casos mais freqüentes de substituição são o de Si^{4+} por Al^{3+} na camada tetraédrica, e a entrada do Mg^{2+} ou do Fe^{3+} no lugar do Al^{3+} na camada octaédrica dos filossilicatos. A diferença na valência dos elementos gera um excesso de carga negativa, que não é alterada pelas condições do meio, e que possui caráter *permanente*. Cargas permanentes ou estruturais são de ocorrência comum em minerais de argila do tipo 2:1, como micas e vermiculitas, mas, com menor freqüência, também se manifestam nos filossilicatos 1:1. *Cargas variáveis* advêm da adsorção de íons na superfície dos colóides do solo, sendo a carga líquida determinada pelo íon que é adsorvido em excesso. Os íons que possuem a habilidade de interferir na manifestação de cargas superficiais são reconhecidos por *íons determinadores de potencial* e são representados, principalmente, pelas espécies H^+ e OH^- (Fontes et al., 2001). Solos com cargas variáveis têm sua carga superficial alterada em resposta a mudanças no ambiente da solução do solo. Os principais fatores que afetam a variabilidade destas cargas são o pH, a força iônica e os metais e ligantes presentes na solução que são especificamente adsorvidos. Cargas variáveis em solos geralmente surgem nas bordas dos minerais de argila, na superfície dos diversos óxidos metálicos cristalinos e amorfos e na matéria orgânica (Naidu et al., 1994).

Processos de adsorção dependem da existência de grupos funcionais nas superfícies das partículas sólidas. Um *grupo funcional de superfície* é definido como uma unidade molecular quimicamente reativa, ligada à estrutura mineral por reações de alta energia com sua porção periférica em contato com a solução do solo (Sposito, 1984). A natureza do grupo funcional influencia o tipo de ligação do metal

com a superfície e as propriedades elétricas da interface solo-solução, sendo que a capacidade de adsorção é uma função de sua densidade (Bradl, 2004).

Superfícies minerais do solo possuem grupos funcionais capazes de formar complexos com íons orgânicos e inorgânicos. Estes grupos funcionais estão explicitamente relacionados com o desenvolvimento de cargas superficiais e incluem (Sparks, 1999): grupos hidroxil inorgânicos ligados à superfície de óxidos de Fe, Al, Mn e de Si ou ao Al e Si expostos nas bordas dos minerais de argila (SOH); cavidades siloxanas na superfície de minerais silicatados 2:1, os quais apresentam cargas estruturais nas camadas tetraédricas e nas octaédricas; e sítios parcialmente coordenados na superfície de carbonatos, sulfatos e fosfatos. A matéria orgânica do solo, composta basicamente pelos ácidos fúlvicos e húmicos e pela humina (McBride, 1994), contém grande número de grupos funcionais de superfície, tais como o carboxil ($R-COOH$), o fenol (C_6H_5OH), o álcool ($R-CH_2OH$), o enol $R-CH=CH-OH$, o quitona ($R-CO-R'$), o quinona ($O=C_6H_4=O$), o éter ($R-CH_2-O-CH_2-R'$) e o amino ($R-NH_2$) (Stevenson, 1994), que interagem tanto com outras superfícies, quanto com íons em solução.

2.4.2 Processos que controlam a geodisponibilidade de metais no solo

Uma típica solução do solo pode conter trinta diferentes metais e ligantes, em concentrações apreciáveis, e cerca de 300 complexos solúveis (Sposito, 1984). A fase sólida do solo, por sua vez, pode ser composta por diferentes minerais, em quantidades variáveis, e por componentes orgânicos cuja reatividade dependerá da natureza e do grau de decomposição da matéria orgânica. No entanto, há muito mais a se considerar quando da interação destas duas fases. As reações entre os elementos contaminantes e as partículas do solo envolvem fenômenos de sorção, dessorção, precipitação, complexação, oxi-redução e dissolução e são críticas ao determinar seu destino e mobilidade (Sparks, 1999). Embora todas estas reações possam estar ocorrendo simultaneamente, os mecanismos de adsorção são reconhecidamente determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (Ford et al., 2001). Assim, o conhecimento das propriedades de adsorção do solo pode ser um bom indicador da biodisponibilidade e da mobilidade dos elementos.

2.4.2.1 Adsorção

Inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem na região limítrofe entre duas fases. A mudança na concentração de uma dada substância numa interface, quando comparada com a concentração nas demais fases que a circundam, é entendida sob a denominação de *adsorção*. Dependendo qual a interface de interesse, a adsorção é um processo que pode se desencadear em diferentes sistemas como o sólido-gás, o sólido-líquido ou o líquido-gás.

O termo retenção ou o termo mais comumente utilizado, *sorção*, pode e deve ser usado quando o mecanismo de remoção do soluto da solução não é conhecido. O termo adsorção deveria ser usado somente para descrever a formação de complexos do soluto com os sítios de superfície, mas é freqüentemente empregado para incluir todos os processos de remoção do soluto da solução, mesmo porque, na maioria dos experimentos, os mecanismos não podem ser diferenciados (Buchter et al., 1989). Por outro lado, Ford et al. (2001) mencionaram que o uso do termo adsorção pode ser empregado principalmente quando informações que identificam o modo de interação entre um íon e uma superfície sólida são ausentes. Por este processo, metais são removidos da solução do solo e retidos na superfície da fase sólida e por isso é considerado o mais importante processo no controle da geodisponibilidade e do comportamento de metais não somente em solos (Alloway, 1990; Sparks, 1995; Ford et al., 2001), mas também em corpos d'água, águas superficiais e aquíferos subterrâneos, tanto que vários minerais têm sido avaliados quanto ao seu potencial para a redução da mobilidade de metais pesados e quanto a sua aplicação para a remediação de áreas contaminadas (García-Sánchez et al., 1999).

As forças envolvidas no processo de adsorção podem ser fracas, caracterizadas por interações físicas, envolvendo forças de *van der Waals* e mecanismos eletrostáticos, ou altamente estáveis, principalmente quando reações químicas de alta energia estão envolvidas (Sparks, 1995).

A adsorção não-específica (*outer-sphere*) descreve reações rápidas e reversíveis, com ligações relativamente fracas. Estas interações eletrostáticas ocorrem quando um íon carregado entra no campo de influência de uma superfície sólida que possui carga líquida superficial de sinal oposto (Ford et al., 2001). Íons em solução

estão em equilíbrio com os íons retidos pela sólida, conhecidos por *contra-íons*, que promovem o balanço de cargas na superfície dos colóides no sentido de manter a eletroneutralidade. Este princípio assegura que a adsorção não específica de um íon necessariamente deve ser seguida da dessorção de quantidades estequiometricamente equivalentes de contra-íons (Ji & Li, 1997). Como o processo fundamenta-se na atração elétrica, a afinidade dos colóides é maior por cátions de maior valência. Para cátions de mesma valência, a seletividade é definida pelo raio iônico hidratado (Ji & Li, 1997).

A adsorção específica (*inner-sphere*) envolve interações governadas pela formação de uma ligação química de alta energia entre grupos funcionais da superfície sólida e as espécies em solução, caracterizando processos de adsorção menos reversíveis (Sparks, 1999). São ligações típicas entre metais de transição e hidroxilas funcionais da superfície de óxidos metálicos do solo (Ford et al., 2001).

As interações entre metais pesados e as superfícies das partículas do solo são não-específicas, com uma pequena fração adsorvida via quimisorção (Harter & Naidu, 2001). De qualquer forma, o tipo de interação que irá predominar dependerá de diversos fatores, dentre eles a quantidade e tipo de sítios associados com a fase sólida do solo, da concentração do metal e dos ligantes capazes de formar complexos, além de fatores associados com a solução do solo, como o pH e a força iônica. Experimentalmente, as forças envolvidas na reação de metais são difíceis de serem distinguidas. A natureza das ligações de adsorção determina a possibilidade de dessorção do elemento, o que afeta sua mobilidade. A aparente irreversibilidade das reações de adsorção pode ser atribuída ao estado meta-estável das reações de superfície. Isso permite que as espécies iônicas possam ser dessorvidas, o que desencadeia reações secundárias, de precipitação (Ford et al., 2001).

A presença de ligantes orgânicos e inorgânicos na solução do solo pode afetar a adsorção dos metais, cujo efeito é assim classificado por Sposito (1984): o ligante tem alta afinidade pelo metal e ambos formam um complexo solúvel com grande afinidade pela superfície adsorvente; o ligante tem alta afinidade pelo adsorvente e, ao ser adsorvido, o complexo ligante-adsorvente é formado, o qual, por sua vez, tem alta afinidade pelo metal; o ligante possui grande afinidade pelo metal e ambas as espécies formam um complexo solúvel com baixa afinidade pelo adsorvente;

o ligante tem alta afinidade pelo adsorvente, é adsorvido, e o complexo ligante-adsorvente tem baixa afinidade pelo metal.

A adsorção específica é de ocorrência comum entre os metais pesados, principalmente Cu, Zn, Co e Cd, e isso se deve ao pequeno raio iônico e a grande quantidade de cargas elétricas no núcleo atômico, notadamente de íons metálicos dos grupos IB e IIB (Yu, 1997). Em função de sua elevada polaridade, estes elementos apresentam maior habilidade em se deformar, quando comparados a outros elementos, como os metais alcalinos e os alcalinos terrosos. Adicionalmente, os metais pesados ocorrem, invariavelmente, na forma de cátions hidratados, o que diminui a quantidade de cargas elétricas por íon, facilitando a aproximação destes elementos da superfície dos óxidos (Yu, 1997).

2.5 Modelos de adsorção

Há pelo menos duas diferentes abordagens para a modelagem da adsorção de metais pesados. *Modelos empíricos* apontam para a descrição simplificada dos resultados experimentais de adsorção, enquanto os *modelos semi-empíricos* tentam fornecer maior compreensão e descrição dos mecanismos básicos de adsorção, cuja forma matemática é selecionada à *priori* para atender reações de equilíbrio ligadas a balanço de massa e de carga (Goldberg, 1995).

Modelos empíricos descrevem dados experimentais de adsorção sem base teórica e normalmente são úteis para uma descrição válida somente para as condições em que o experimento foi desenvolvido. Contudo, sua utilidade pode ser estendida por considerarem alguns mecanismos adicionais, tais como a competição por sítios de adsorção ou a heterogeneidade da superfície da fase sólida. Estes modelos baseiam-se em uma simples relação matemática entre a concentração do metal pesado na fase líquida e na fase sólida, em uma situação de equilíbrio definida pela equivalência dos potenciais químicos de ambas as fases (Bradl, 2004), cuja relação é chamada de *isoterma*.

2.5.1 Isotermas de adsorção

A relação gráfica entre a concentração de metal adsorvida pela fase sólida e aquela da solução do solo é chamada de *isoterma de adsorção*. São, na verdade, equações matemáticas usadas para descrever convenientemente a adsorção de solutos por sólidos em termos quantitativos.

A análise das isotermas de adsorção é uma técnica útil para estudar a retenção de metais em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorvato está preso ao solo (Morera et al., 2001). Modelos de transporte para avaliação da mobilidade de elementos químicos no solo também requerem parâmetros gerados pelas isotermas de adsorção (Hinz, 2001).

Cada isoterma parte de pressupostos distintos, que nem sempre são adequados aos propósitos da pesquisa. Inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por superfícies sólidas, a equação de *Langmuir* é aplicada em estudos da adsorção de metais pesados em solos e componentes na seguinte forma:

$$S = b \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (4)$$

em que: S é a quantidade adsorvida (mg kg^{-1}); C é a concentração do metal na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); K é uma medida da afinidade do adsorvato pela superfície (L kg^{-1}); b é o limite superior de S e representa a máxima adsorção do adsorvato e estima o número de sítios reativos.

A equação de Langmuir baseia-se em três suposições:

- a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície;
- a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do adsorvato;
- a adsorção torna-se máxima quando uma camada molecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

O conteúdo de sua primeira suposição tem sido a causa de controvertidas opiniões com respeito à aplicação da isoterma de Langmuir (Araújo et al., 2002).

A isoterma de *Freundlich* é um modelo empírico que pode descrever resultados experimentais de adsorção sem uma sólida base teórica (Bohn et al., 1979; Goldberg, 1995). A forma não linear da equação é:

$$S = K_f C^n \quad (5)$$

em que S é a quantidade de soluto retida pelo solo, C é a concentração do soluto na solução, K_f é o coeficiente de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto, e n (inclinação da reta que indica a afinidade do solo pelo soluto) é um parâmetro adimensional.

A isoterma de Freundlich pode ser linearizada pela aplicação de logaritmos em ambos os lados da equação:

$$\log S = \log K_f + n \log C_e$$

Quando $\log S$ é plotado no eixo y contra $\log C_e$ no eixo x , a linha reta de ajuste possui uma inclinação n , cujo intercepto é K_f . No entanto, a forma linearizada da equação de Freundlich pode produzir parâmetros n e K_f diferentes daqueles gerados quando regressões não-lineares são aplicadas a isothermas exponenciais (Buchter et al., 1989).

A isoterma de Freundlich admite que:

- a superfície de adsorção é heterogênea;
- a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato.

Inúmeros são os exemplos do ajuste bem sucedido de dados experimentais de adsorção de Cd (Pombo, 1995; Dias et al., 2001a; 2001b), Cu (Jordão et al., 2000; Sodré et al., 2001; Silveira & Alleoni, 2003), Zn (Pombo & Klamt, 1986; Machado & Pavan, 1987; Cunha et al., 1994), Cr (Alcântara & Camargo, 2001) e

de Ni (Camargo et al., 1989; Pombo et al., 1989) às isotermas de Langmuir e de Freundlich para solos brasileiros.

2.6 O coeficiente de distribuição (K_d)

A definição de *coeficiente de distribuição* (K_d) só é válida quando as isotermas de adsorção apresentam comportamento *linear*. Isotermas de adsorção a baixas concentrações são freqüentemente lineares, tanto a isoterma de Freundlich, com n igual a 1, quanto a isoterma de Langmuir, com $K_L C_i$ maior do que 1 (Sposito, 1984). O método usado para estimativas da liberação de contaminantes para a solução do solo é baseado na equação de Freundlich (eq. x), que é a mais recomendada para experimentos de adsorção a baixas concentrações (Sposito, 1984). Nestas condições, ou seja, quando $n = 1$, a isoterma de Freundlich transforma-se em isoterma linear, passando a ser denominada *modelo do coeficiente de distribuição*:

$$K_d = \frac{S}{C}$$

em que K_d é o coeficiente de distribuição ($L\ kg^{-1}$).

A adsorção de contaminantes pelo solo pode desviar da relação linear requerida pelo modelo, o que é possível para condições em que exista quantidade suficiente do contaminante para afetar a saturação dos sítios de adsorção. No entanto, na descrição do K_d em termos de uma simples reação, por exemplo a adsorção, é considerado que a quantidade de sítios disponíveis para esta reação esteja em número superior à concentração do elemento na solução. Nesta condições, a quantidade de adsorvato retida no início da isoterma, abaixo do ponto de curvatura, representa o primeiro nível de saturação da superfície do adsorvente, em que os sítios de adsorção mais ativos são ocupados (Morera et al., 2001).

O K_d é um termo genérico, destituído de mecanismo e usado para descrever a distribuição dos constituintes entre as fases sólida e líquida. Nos modelos mais simples de equilíbrio utilizados para avaliação de risco, como a isoterma de Freundlich, da qual deriva o índice K_d , somente as reações mais rápidas de troca entre

as fases líquida e sólida são consideradas. O uso do K_d é conveniente porque além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, fornece uma avaliação das propriedades de adsorção que permite comparar diferentes solos e ou elementos, o que o torna imprescindível em modelos de previsão de risco ambiental (Staunton, 2001). Baixos valores de K_d indicam que a maior parte do metal presente no sistema permanece em solução e, portanto, disponível ou para o transporte ou para outros processos químicos ou para absorção pelas raízes das plantas. Por outro lado, altos valores de K_d refletem grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (Anderson & Christensen, 1988).

A derivação dos valores de K_d para metais é muito mais complicada do que para compostos orgânicos. Ao contrário dos compostos orgânicos, para os quais o K_d é largamente pelo teor de matéria orgânica, coeficientes de distribuição para metais são afetados por diferentes condições do solo, que aliadas às diferenças dos métodos experimentais, resultam em ampla variação dos valores de K_d .

Algumas suposições estão implícitas nos métodos de equilíbrio, utilizados para a geração dos coeficientes de distribuição, incluindo os valores genéricos para solos gerados pela USEPA (1996):

- *não há perda de contaminante por volatilização ou degradação*: a fonte de fornecimento do contaminante é considerada infinita e estes processos não reduzem a concentração do contaminante na solução do solo ao longo do tempo; trata-se de uma suposição conservadora;
- *a adsorção é linear com a concentração*: o método presume que a adsorção é independente da concentração, ou seja, o expoente da equação de Freundlich é sempre igual a 1; esta situação é muito mais freqüente para contaminantes orgânicos, mas é válida para inorgânicos a baixas concentrações; se a concentração aumentar, a isoterma pode desviar da linearidade;
- *o sistema está em equilíbrio com respeito à adsorção*: a cinética de adsorção/dessorção é ignorada pela proposição de que as concentrações no solo e na solução estão em equilíbrio; trata-se de outra suposição conservadora, porque se condições de equilíbrio não são alcançadas a concentração na solução será menor do que a estimada pelo método;

- *a adsorção é reversível*: o método assume que os processos de dessorção atuam da mesma forma que os processos de adsorção, sendo outra suposição conservadora.

2.6.1 Aplicações do K_d

O método da partição de equilíbrio pode ser utilizado para cálculos de padrões de qualidade de solos e de águas superficiais e subterrâneas usando o coeficiente de distribuição K_d (Bockting et al., 1992; USEPA, 1996; Van Beelen et al., 2003). Na Holanda, valores de K_d são empregados na definição de dois importantes parâmetros de qualidade, a concentração máxima permitida (*maximum permissible concentration* - MPC) e os valores alvo (*target values* - TV). O K_d é utilizado também como variável em diversos modelos de avaliação de risco de migração de poluentes para águas subterrâneas, como o RITZ (Regulatory and Investigative Treatment Zone model), o VIP (Vadose Zone Interactive Process model), o CMLS (Chemical Movement in Layered Soils model) e o SESOIL (SEasonal SOIL compartment model), utilizados pela agência americana de proteção ambiental (USEPA, 1996), e o C-SOIL, implementado e usado pelo órgão de proteção e planejamento ambiental da Holanda (VROM, 1994) e adotado para uso pela CETESB para as condições do Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

Órgãos alemães de proteção ambiental fixaram que informações de toxicidade provenientes de experimentos com solos são necessários para determinar as concentrações máximas permitidas e, na ausência de base de dados, é possível derivar estes valores a partir dos coeficientes de distribuição (van Beelen et al., 2003), desde que sejam consideradas algumas suposições: a biodisponibilidade, bioacumulação e toxicidade estão estreitamente correlacionados às concentrações na solução; a sensibilidade de organismos aquáticos é comparável àquela dos organismos que vivem no sedimento e no solo; é assumido que o equilíbrio existe entre o soluto adsorvido pela fase sólida e a solução e que estas concentrações estão relacionadas pelo coeficiente de distribuição (K_d). A aplicação de coeficientes de distribuição em critérios de qualidade de água tem sido mais destacada do que de solos. Estimativas sobre o transporte e o destino de contaminantes no solo e em águas

subterrâneas dependem da identificação dos processos geoquímicos e de sua descrição matemática (Van der Kooij, 1991). Tipicamente, coeficientes de distribuição são usados nos cálculos de definição de *fatores de retardação*, o qual descreve a velocidade do contaminante em relação à velocidade linear do fluxo de água ao longo do perfil do solo (Vallocchi, 1984; van Genuchten & Wierenga, 1986).

Vinculada às estimativas de fluxo, a concentração de contaminantes em compartimentos biológicos também dependem do bom emprego de valores de K_d (Peijnenburg et al., 1997). É exatamente em relação a este aspecto que Staunton (2001) salientou uma das limitações do K_d , ao apontar que seu uso para estimar a geodisponibilidade de poluentes ignora a influência dos parâmetros biológicos, tais como a absorção vegetal ou fitoacumulação e o impacto da atividade microbiológica. A atividade biológica, particularmente na rizosfera, modifica o potencial redox e o pH pelos exudatos microbianos e radiculares, e o comportamento dos contaminantes neste microambiente pode ser díspar em relação ao solo como um todo.

Para contaminantes orgânicos hidrofóbicos, a matéria orgânica do solo é o componente adsorvente dominante e, nestas condições, o K_d pode ser normalizado, com respeito aos teores de carbono orgânico, para K_{oc} , um coeficiente de distribuição independente do tipo de solo (Mott, 2002).

2.6.2 Variabilidade dos valores de K_d

As bases de dados disponíveis na literatura para a seleção de valores genéricos de K_d são escassas. Por exemplo, os valores de K_d adotados na Holanda, e utilizados por várias outras nações, são derivados de alguns poucos trabalhos, como o de Buchter et al. (1989), que publicaram os parâmetros de adsorção K_f e n , derivados da equação de Freundlich, para 15 elementos, estudados em 11 solos americanos, e o de King (1988), que também estudou a dinâmica de metais pesados em 21 amostras de solos americanos, utilizando concentrações iniciais excessivamente altas de metais (acima de 20 mg L⁻¹) (Bockting et al., 1992). Diferenças significativas de cerca de uma a 2 ordens de magnitude para os valores de K_d foram observadas para estas duas

bases de dados, mas os parâmetros oferecidos por Buchter et al. (1989) têm sido preferidos em função das concentrações mais baixas utilizadas no seu estudo.

A base de informações de USEPA é mais abrangente, principalmente em relação a alguns elementos radioativos (USEPA, 1999b). Por exemplo, para a derivação dos valores de K_d de Cr foram considerados os seguintes trabalhos: Wong et al. (1983), Stollenwerk & Grove (1985), Sheppard & Sheppard (1987), Sheppard et al. (1987) e Selim & Amacher (1988). Poucos trabalhos foram usados para compor a base de dados de K_d de Cd, tais como o de Anderson & Christensen (1988) e o de Buchter et al. (1989). O mesmo ocorreu com os valores de K_d de Pb, originados, basicamente, a partir dos experimentos desenvolvidos por Gerritse et al. (1982) e por Sheppard et al. (1989), respectivamente com lodo de esgoto, ou seja, numa situação de provável contaminação e de alta concentração de Pb, e com absorção vegetal, aparentemente sem nenhum suporte de experimento de equilíbrio. O panorama geral das bases de dados de K_d revela, aparentemente, uma certa fragilidade dos valores de K_d utilizados por renomadas agências de proteção ambiental, que, sem dúvida, é intensificada quando utilizados em solos distintos, fato que realça a necessidade de obtenção de valores de K_d mais condizentes com as condições edáficas da região tropical úmida.

A variabilidade dos valores de K_d para determinado metal em diferentes locais é muito grande, podendo alcançar a magnitude de 1000 vezes (van Beelen et al., 2003). A necessidade de adotar um valor padrão tem sido satisfeita pela geração destes valores em um local padrão. Por exemplo, coeficientes de distribuição foram empiricamente gerados em rios ou zonas marginais da Alemanha, os quais representam um local genérico para o qual padrões de qualidade foram gerados (van Beelen et al., 2003).

A grande variabilidade entre os valores que poderiam ser usados para prever a mobilidade e a biodisponibilidade de metais pesados é atribuída a vários fatores, entre os quais a natureza dos constituintes minerais e orgânicos, a natureza do metal, a composição e pH da solução do solo e a cinética das reações (Camargo et al., 2001; Morera et al., 2001; Staunton, 2001). Uma vez que o coeficiente de distribuição depende das propriedades do metal, dos atributos do solo e das condições experimentais, o volume de informações concordantes é escasso e não constitui um acervo representativo, o que pressupõe a inexistência de valores adequados de K_d .

A crítica mais severa acerca da obtenção dos coeficientes de distribuição é que o valor obtido é muito sensível às condições experimentais (Staunton, 2001). Sauvé et al. (2000) compilaram valores de coeficiente de distribuição provenientes de 70 estudos e atribuíram a grande variabilidade desses valores principalmente aos diferentes protocolos experimentais dos quais foram adquiridos (Tabela 4).

Tabela 4. Variação de coeficientes de distribuição (K_d) compilados da literatura por Sauvé et al. (2000)

Elemento	K_d médio	Mediana	Mínimo	Máximo	$\log_{10} K_d$	n
			L kg ⁻¹			
As	13119	1825	1,6	530000	4,12	66
Cd	2869	390	0,44	192000	3,46	830
Cr	14920	4778	125	65609	4,17	64
Cu	4799	2120	6,8	82850	3,68	452
Hg	8946	7500	4286	16500	3,95	4
Ni	16761	2333	8,9	256842	4,22	139
Pb	171214	102410	60,5	2304762	5,23	204
Se	43937	15	1,6	600000	4,64	63
Zn	11615	1731	1,4	320000	4,07	302

Os valores de K_d apresentados por Sauvé et al. (2000) são originados de experimentos que reportaram a relação entre o conteúdo total do metal, obtido de algum tipo de digestão ácida, e a correspondente concentração dissolvida do metal. De acordo com os autores, os valores indicam maior força de retenção de metais quando comparados com outros levantamentos, como aquele realizado por Sheppard & Thibault (1990). Provavelmente, os altos valores de K_d apresentados por Sauvé et al. (2000) são decorrentes dos teores totais dos elementos, que por sua vez não refletem a fração trocável dos elementos que estarão em equilíbrio com a solução do solo. Por este levantamento ainda é notado que elementos como o Cd, Cu, Ni, Pb e Zn são os mais estudados em relação ao seu comportamento no ambiente e, por isso, apresentaram maior número de resultados disponíveis (n 93-830) , enquanto outros

elementos como As, Cr, Hg e Se são menos estudados, provavelmente em função da disponibilidade de técnicas analíticas para sua determinação e da dinâmica destes elementos em solução.

Coeficientes de distribuição experimentais de elementos metálicos (Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Hg, Ni e Zn) para material particulado em água superficiais ($K_{p(mp/ág)}$) da Alemanha e em material particulado em águas superficiais marinhas ($K_{p(mp/ág\ mar)}$), foram reportados por Radovanovic & Koelmans (1997). Quando comparados com outras bases de dados desenvolvidas para solos, diferentes relações sólido:solução também respondem pela ampla variação dos valores que valores de K_d (Tabela 5).

Tabela 5. Valores de coeficiente de distribuição ($L\ kg^{-1}$) para metais pesados entre material particulado e água ($\log K_{p(mp/ág)}$), entre solo e água ($\log K_{p(solo/ág)}$) e entre sedimento e água ($\log K_{p(sed/ág)}$)

Elemento	$\log K_{p(mp/ág)}$	$\log K_{p(solo/ág)}$			$\log K_{p(sed/ág)}$	
		batch	campo-coluna in situ		água doce	água marinha
			descontaminado	contaminado		
Cádmio	4,80	2,30	2,85	1,58	4,90	4,31
Cromo	5,47	2,04	-	3,94	5,15	5,67
Cobalto	3,59	1,60	-	-	-	-
Cobre	4,29	2,99	2,38	2,72	4,22	4,34
Chumbo	5,76	3,28	4,03	4,25	5,18	5,66
Níquel	3,94	2,08	3,13	3,16	3,99	4,26
Zinco	4,96	2,20	3,07	3,22	4,82	5,08

Adaptado de Crommentuijn et al. (1997).

Devido à maior simplicidade e maior reprodutibilidade, o *método batch* permanece como o método mais usado na obtenção de valores de K_d , mas o método da *coluna de fluxo* é mais realista com respeito a simulações de campo (Allen et al., 1995). No entanto, são sensíveis a taxas de fluxo, devido ao improvável equilíbrio ou ao fluxo preferencial (Staunton, 2001). Os valores medidos de K_d geralmente variam com a velocidade de fluxo da solução e com as dimensões da coluna.

Os valores normalmente encontrados em referência bibliográficas, e que servem de referência para várias agências de proteção ambiental, referem-se àqueles obtidos por estes dois métodos. Conseqüentemente, é esperado que valores de K_d medidos por diferentes métodos apresentem sensíveis diferenças.

2.7. Utilização internacional de valores orientadores

Todos os países que tratam com seriedade a proteção dos recursos naturais estão buscando uma alternativa entre o uso de critérios numéricos e os estudos de risco caso a caso. A contaminação de recursos naturais é registrada quando as concentrações dos elementos de interesse ambiental atingem um nível acima de um limite estabelecido, denominado *valor orientador*, que indica a existência de um risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana. Internacionalmente, apesar de não existir uniformidade quanto à nomenclatura utilizada (*trigger, threshold, guiding values, intervention, precaution, reference values, background, baseline etc.*), os valores orientadores representam a base da política de proteção de solos e de água subterrâneas (CETESB, 2001). Nestas condições, faz-se necessária uma ação imediata na área, o que inclui a investigação detalhada e a adoção de medidas emergenciais com a finalidade de minimizar ou neutralizar as vias de exposição.

A urgência da intervenção pode ser baseada ou na aplicação de modelos matemáticos, que fornecem uma avaliação do fluxo e do transporte de massa dos poluentes, ou na avaliação de risco específica para as condições do local. A aplicação de modelos de avaliação de risco caso a caso envolve custos elevados e requer a participação de recurso humano especializado. É um procedimento que pode ser substituído pelo uso de uma lista orientadora de valores de referência de qualidade e de valores de intervenção para a elaboração de estratégias de intervenção. O uso de valores numéricos pré-estabelecidos não permite tratar com condições específicas de cada local, em relação ao tipo de contaminante, propriedades e uso do solo e situação hidrogeológica. Logo, a aplicação de valores numéricos não deverá ser utilizada para fornecer respostas universais às questões particulares associadas à poluição de solo e de águas subterrâneas. Mesmo com estas limitações, o critério numérico apresenta uma série de vantagens: rapidez e a facilidade de implementação; indicação do grau

de poluição; fonte de informação que permite democratizar o planejamento das ações; coerência com políticas de controle de poluição, tendo como base padrões ambientais; minimização das influências políticas locais; uniformização das ações de controle; atuação como base comparativa em monitoramentos para avaliação da eficiência da remediação de solos e águas subterrâneas contaminados (CETESB, 2001).

Em 1991, para estabelecer diretrizes para a avaliação de solos contaminados, a agência de proteção ambiental norte-americana (*U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency*) organizou um estudo técnico cuja proposta específica foi avaliar meios de desenvolver padrões e valores de referência para solos contaminados. Em 1993, a agência publicou *valores genéricos* para o comportamento de diferentes substâncias tóxicas, chamados “*soil screening levels (SSL)*”, que atualmente estão reunidos e disponibilizados em uma série de documentos intitulados *Soil Screening Guidance* (U.S.EPA, 1996) para uso opcional em situações em que não se dispõe de informações específicas da área contaminada (Quadro 2). Os valores SSL são utilizados no levantamento inicial que precede a avaliação de risco específica e identificam as concentrações de contaminantes no solo abaixo das quais não há necessidade de ação de prevenção, intervenção ou remediação.

Estados e municípios alemães, na ausência de legislação federal sobre o assunto, possuíam valores genéricos de orientação para controle de contaminação do solo e de águas subterrâneas. Posteriormente, a Legislação Federal Alemã de Proteção do Solo estabeleceu uma lista de valores de orientação para aplicação em âmbito nacional: *valor gatilho (trigger)*, o qual, se excedido, demanda investigação detalhada do tipo caso a caso; *valor de ação (action)*, o qual, se excedido, sinaliza a existência de riscos de contaminação e indica a necessidade de medidas de controle; *valor de precaução (precautionary)* indica, quando excedido, que há preocupação quanto à possível alteração da qualidade e do estado natural do solo (Quadro 3).

O valor de precaução atua como referência para cargas poluidoras permissíveis. Com a promulgação da Lei Federal, foram determinados valores de investigação para 14 substâncias prioritárias, incluindo metais pesados, mas valores de intervenção não foram estabelecidos para inorgânicos. Os valores orientadores da Alemanha foram derivados para as vias diretas de contato com o solo e para as vias indiretas de exposição (solo-planta ou solo-água subterrânea).

Elemento	Vias de exposição		
	Ingestão de solo		Inalação
	Residencial	Industrial	
	mg kg ⁻¹		
Arsênio	0,4	3,8	750
Cádmio	78	2000	1800
Chumbo	400	-	-
Cromo (total)	390	-	270
Cromo III	78000	3100000	-
Níquel	1600	41000	13000
Selênio	390	10000	-
Zinco	23000	610000	-

Fonte: EPA (1996)

Quadro 2 - Valores genéricos (*soil screening levels – SSL*) estabelecidos pela EPA para alguns contaminantes inorgânicos no solo

Elemento	Vias de exposição			
	Direta			Indireta
	Parques infantis	Áreas residenciais	Áreas comerciais e industriais	Solo-água subterrânea
	mg kg ⁻¹			
Arsênio	25	50	140	10
Chumbo	200	400	2000	25
Cádmio	10	20	60	5
Cromo	200	400	1000	50
Cobalto	-	-	-	50
Cobre	-	-	-	50
Mercúrio	10	20	80	1
Níquel	70	140	900	50
Zinco	-	-	-	500

Fonte: CETESB (2001)

Quadro 3 - Valores Gatilho (*“trigger”*) utilizados na Alemanha, para diferentes vias de exposição

Como resultado do desenvolvimento de uma respeitada política ambiental para proteção do solo e das águas subterrâneas, a Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção e a publicar, em 1983, a primeira lista de valores de intervenção genéricos para padrões de qualidade do solo (VROM, 1994).

Os critérios adotados pelo Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (VROM - Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordering em Milieubeheer) contemplam a multifuncionalidade do solo, em que tanto os riscos à saúde humana, quanto os riscos ambientais, são considerados. Em 1994, atendendo a Lei de Proteção do Solo, promulgada pelo Governo Federal em 1987, o VROM propôs a reformulação dos valores de orientação com base em conhecimento científico, quando então passaram a ser chamados de valores *STI* ("**S**treefwaarde" – referência, "**T**oetsingswaarde" – alerta e "**I**nterventiewaarde" – intervenção). O Instituto Nacional da Saúde Pública e do Ambiente da Holanda (RIVM – Rijksinstituut Voor Volksgezondheid em Milieu), tornou público os valores *STI* em uma série de relatórios, como parte do projeto conduzido pelo VROM (Crommentuijn et al., 1997).

Na ausência de valores orientadores estabelecidos para as condições do Estado de São Paulo, a CETESB faz uso de valores genéricos internacionais na definição de padrões de qualidade para solos e águas subterrâneas. A metodologia holandesa foi eleita como base para o estabelecimento de valores orientadores, fundamentada pelas seguintes justificativas (CETESB, 2001): (i) os valores genéricos holandeses são amplamente divulgados e aceitos, e muitos países se referem a lista holandesa para suprir a falta de valores orientadores; (ii) a Holanda foi o primeiro país a estabelecer valores orientadores para solos e águas subterrâneas, e atualmente apresenta uma metodologia revisada, consolidada e baseada em critérios científicos, usando modelagem matemática de avaliação de risco à saúde humana solo (VROM, 1994). Desta forma, para as condições do Estado de São Paulo, foram propostos os seguintes níveis de valores orientadores (CETESB, 2001): *valor de referência de qualidade (R)*, que indica o nível de qualidade para um solo limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas; *valor de alerta (A)*, que indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas, com caráter preventivo e quando excedido, requer monitoramento, identificação das fontes de poluição e seu controle;

valor de intervenção (I), que indica o limite de contaminação acima do qual existe risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área. Alguns valores numéricos para estes valores de orientação estão contidos no Quadro 4.

Uma das principais vantagens da adoção dos critérios holandeses é que o modelo matemático, veiculado pelo programa *C-Soil*, permite alterações nos valores das variáveis básicas do modelo, facilitando assim a adaptação às condições do Estado de São Paulo. O modelo *C-Soil* calcula a concentração do contaminante em todas as fases, com base na lei do equilíbrio e em informação científica sobre as propriedades físico químicas dos poluentes e seus coeficientes de partição nos vários compartimentos, tais como: peso molecular, pressão de vapor, solubilidade em água, *coeficiente de distribuição do contaminante entre solo-água (K_d)*, coeficiente de partição solo-água corrigido para a matéria orgânica (K_{oc}), entre outras (CETESB, 2001).

Elementos	Solos					Águas Subterrâneas
	Referência	Alerta	Intervenção			Intervenção
			Agrícola	Residencial	Industrial	
			mg kg ⁻¹			µg L ⁻¹
Arsênio (As)	3,50	15	25	50	100	10
Cádmio (Cd)	<0,5	3	10	15	40	5
Chumbo (Pb)	17	100	200	350	1200	10
Cobalto (Co)	13	25	40	80	100	30
Cobre (Cu)	35	60	100	500	700	2000
Cromo (Cr)	40	75	300	700	1000	50
Mercúrio (Hg)	0,05	0,5	2,5	5	25	1
Níquel (Ni)	13	30	50	200	300	50
Selênio (Se)	0,25	5	-	-	-	10
Zinco (Zn)	60	300	500	1000	1500	5000

Fonte: CETESB (2001)

Quadro 4 - Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo

Os números apresentados no mais recente “*Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*” (CETESB, 2001) foram previstos para a aplicação por um período de quatro anos, ocasião em que o seu aprimoramento é esperado. Com este intuito, a CETESB busca “incentivar instituições competentes a pesquisar a relação entre a concentração do contaminante na solução do solo, calculada pela teoria do equilíbrio, utilizando coeficientes de partição solo-água, e a concentração do contaminante na água do aquífero freático, para as condições dos solos do Estado de São Paulo ...” (CETESB, 2001, p.89).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos

Os solos foram selecionados, a princípio, pela representatividade e distribuição dentro do Estado de São Paulo, buscando compor um conjunto heterogêneo quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos (Tabela 6). O segundo critério de seleção baseou-se na localização em relação aos maiores centros urbanos do Estado (Figura 2), considerando a grande probabilidade de estes solos estarem sujeitos à contaminação por metais pesados, principalmente em virtude do estabelecimento de aterros sanitários, disposição de resíduos sólidos e águas residuárias urbanas e/ou industriais e deposição atmosférica. Como os estudos de adsorção normalmente presumem que o elemento de interesse não esteja inicialmente presente no solo, as amostras de terra foram coletadas em áreas com mínima perturbação antrópica [(fragmentos de matas, matas nativas e ciliares, reflorestamento antigo) Anexo A – Figura 1], o que minimizou a possibilidade de escolha de áreas que tivessem sofrido efeito antrópico num passado recente (Singh & Steinnes, 1994). Adotou-se uma estratégia que tornou a operação de coleta mais eficiente, mais representativa e menos onerosa, pela opção de percorrer alguns núcleos do Estado de São Paulo. Para a localização dos solos, recorreu-se aos mapas-base publicados pelo Instituto Agrônomo de Campinas (Figura 2).

As amostras foram coletadas na camada superficial (0-0,2m), utilizando material em aço inoxidável (Anexo A – Figura 1), de acordo com procedimentos padrões adotados pela CETESB (2001), de forma a evitar contaminação das amostras. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, para o transporte, e espalhadas em bancadas, cobertas por lonas, para secagem dentro de casa de vegetação (Anexo A – Figura 1). Após a secagem, as amostras foram passadas em

peneira com abertura de malha 2,0 mm, feita de aço inoxidável, e acondicionadas em embalagens devidamente identificadas, finalizando a etapa de preparo de amostras para entrada no laboratório (Embrapa, 1997).

Tabela 6. Solos selecionados no Estado de São Paulo para o estudo do coeficiente de distribuição sólido-solução (K_d) de metais pesados

¹ Solos	Quadrícula/Folha	² Antiga Unidade/Observações
Latossolos		
1- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-1)	Araras/Conchal	Unidade Coqueiro/Horto Florestal Fazenda Campinha
2- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-2)	São Carlos/Itirapina	Unidade Três Barras/Serra de Itaqueri
3- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-3)	Araras/Conchal	Unidade Laranja Azeda
4- Latossolo Vermelho (LV-1)	São Carlos/São Carlos	Unidade Hortolândia
5- Latossolo Vermelho (LV-2)	Piracicaba/Piracicaba	Unidade Santo Antônio/Fazenda Capuava
6- Latossolo Vermelho Eutroférrico (LVef)	Ribeirão Preto/Bonfim Paulista	Unidade Ribeirão Preto/Fazenda São Thomáz
7- Latossolo Vermelho Acriférico (LVwf)	Ribeirão Preto/Ribeirão Preto	Unidade Capão da Cruz/Fazenda Capin
8- Latossolo Amarelo (LA-1)	São Carlos/Itirapina	Unidade Itororó/Serra de Itaqueri
9- Latossolo Amarelo (LA-2)	São Carlos/Ibaté	Unidade Canchim/Distrito de Água Vermelha
10- Latossolo Amarelo Acriférico (LAWf)	Guaíra/Miguelópolis	Unidade Ipuã
Argissolos		
11- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-1)	Piracicaba/São Pedro	Unidade Serrinha/Distrito de Artemis
12- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-2)	Marília/Marília	-
13- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-3)	Americana/Cosmópolis	-
14- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-4)	Piracicaba/Capivari	Unidade Santa Cruz
15- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-5)	Piracicaba/Capivari	-
16- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-6)	Piracicaba/Piracicaba	APTA Pólo Regional Centro-Sul de Piracicaba
17- Argissolo Vermelho (PV-1)	Marília/Gália	-
18- Argissolo Vermelho (PV-2)	Piracicaba/Ibitiruna	Unidade Campestre
Neossolos		
19- Neossolo Quartzarênico (RQ)	Piracicaba/São Pedro	-
20- Neossolo Litólico (RL)	Marília/Garça	-
21- Neossolo Regolítico (RR)	Marília/Alvinlândia	-
Nitossolos		
22- Nitossolo Háptico (NX)	Mogi Mirim/Espírito Santo do Pinhal	-
23- Nitossolo Vermelho Eutroférrico (NVef)	Ribeirão Preto/ Ribeirão Preto	APTA Pólo Regional Centro Leste de Ribeirão Preto
Gleissolos		
24- Gleissolo Háptico (GX)	Pariquera Açu/Pariquera Açu	Unidade Mosqueada/APTA Pólo Regional Vale do Ribeira
25- Gleissolo Melânico (GM)	Piracicaba/Piracicaba	Distrito de Tanquinho
Organossolos		
26- Organossolo Háptico (OX)	Pariquera Açu/Pariquera Açu	Unidade Taruru-II/APTA Pólo Regional Vale do Ribeira
Cambissolos		
27- Cambissolo Háptico (CX)	Araras/Mogi-Guaçu	Unidade Sete Lagoas/Fazenda Sete Lagoas
Planossolos		
28- Planossolo Háptico (SX)	Piracicaba/Piracicaba	Distrito de Tupi
Luvissolos		
29- Luvissolo Crômico (TC)	Marília/Garça	-
Chernossolos		
30- Chernossolo Argilúvico (MT)	Descalvado/Analândia	Sopé do Morro do Camelo

¹ Nomenclatura de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999); ² Informações de levantamentos que auxiliaram na identificação e na localização dos solos

Figura 2 - Localização dos municípios e mapas-base para seleção dos principais núcleos de amostragem de solos do Estado de São Paulo

3.2 Análises químicas para fins de levantamento e de fertilidade

Os valores de pH foram determinados potenciométricamente em suspensões de terra fina secar ao ar (TFSA) em água ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ (pH_{KCl}) na proporção solo-água e solo-solução de 1:2,5 (Camargo et al., 1986). Valores de pH foram empregados para a estimativa do balanço de cargas (ΔpH) e do ponto de carga zero (PCZ), conforme as equações: $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Mekaru & Uehara, 1972); $\text{PCZ} = 2\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Keng & Uehara, 1974). Os teores de fósforo, cálcio, magnésio e potássio foram extraídos pelo método da resina trocadora de íons (Raij & Quaggio, 2001). Após a obtenção do extrato, o fósforo foi determinado por colorimetria, o cálcio e o magnésio por espectrometria de absorção atômica e potássio por fotometria de emissão de chama. O alumínio trocável foi extraído por solução de cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ e determinado por titulação com solução de hidróxido de amônio 0,025 mol L⁻¹ (Quaggio & Raij, 2001). A acidez total (H+Al) foi determinada com solução de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹, com posterior titulação com hidróxido de amônio 0,025 mol L⁻¹ (Quaggio & Raij, 2001). Com a determinação do complexo sortivo (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e acidez potencial H+Al), foram calculados os seguintes atributos (Raij et al., 2001):

- soma de bases ($\text{SB} = \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$);
- capacidade efetiva de troca de cátions ($\text{CTC}_e = \text{SB} + \text{Al}$);
- capacidade de troca de cátions total ou a pH 7,0 ($\text{CTC}_t = \text{SB} + (\text{H} + \text{Al})$);
- saturação por bases ($\text{V}\% = (\text{SB} \times 100) / \text{CTC}_t$);
- saturação por alumínio ($\text{m}\% = \text{Al} \times 100 / \text{CTC}_e$).

3.3 Matéria orgânica

Os teores de matéria orgânica foram obtidos pelo método colorimétrico, empregado como procedimento de rotina em amostras de terra, pelo uso do dicromato de sódio (Cantarella & Quaggio, 2001). O intuito dessa análise foi a realização de testes preliminares para a inclusão das amostras em classes de teores de matéria orgânica: classe I – solos contendo até 55 g kg⁻¹ de matéria orgânica; classe II: solos contendo entre 55 e 135 g kg⁻¹ de matéria orgânica; classe III: solos contendo mais do

que 135 g kg⁻¹ de matéria orgânica (Cantarella & Quaggio, 2001). Todas as amostras foram avaliadas pelos teores a base de massa, em três réplicas. Este teste preliminar auxiliou na condução da análise da matéria orgânica pelo método volumétrico, considerado de melhor precisão. As análises foram conduzidas em triplicata, a base de massa, considerando as informações do teste preliminar. Para tanto pesou-se 1 g de terra e transferiu-se o material para erlenmeyer de 250 mL, no caso de solos da classe I. Para solos da classe II, transferiu-se 1 g de terra para erlenmeyer de 500 mL. A mesma quantidade de terra foi transferida para erlenmeyer de 1000 mL no caso de solos da classe III. Adicionaram-se, então, 10,0 mL de solução de dicromato de potássio 0,167 mol L⁻¹ e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitou-se manualmente por um minuto e aguardou-se o total resfriamento (30 minutos). Para solos com teores de matéria orgânica acima de 55 g kg⁻¹, empregaram-se os mesmos reagentes, na seguinte proporção: 25,0 mL da solução de dicromato de potássio e 50 mL de ácido sulfúrico, para solos da classe II, e 50,0 mL da solução de dicromato de potássio e 100 mL de ácido sulfúrico para solos da classe III.

Adicionaram-se 200, 400 e 800 mL de água destilada, respectivamente aos extratos de solos das classes I, II e III, e, após a filtragem (etapa opcional), recolheram-se os filtrados em erlenmeyer de 500 mL (classe I), em balão de 500 mL (classe II) e em balão de 1000 mL (classe III). Após completar o volume dos balões, 200 mL de extrato foram recolhidos. Acrescentaram-se 10 mL de ácido fosfórico concentrado e 5 gotas de solução de difenilamina. Titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol L⁻¹ até a viragem da cor azul para verde. Conduziu-se uma prova em branco durante todo o procedimento.

Calcularam-se os teores de matéria orgânica pela equação:

$$M.O. = \frac{(V_{br} - V_{am}) \times C_{Fe^{2+}} \times 0,003 \times 1,33 \times 1,724 \times 1000}{m_{solo}}$$

em que M.O.= teor de matéria orgânica, g kg⁻¹; V_{am} = volume de sulfato amoniacal, em mL, gasto na titulação da amostra; m_{solo} – massa de terra, em g; os fatores são: 000,3, em g mmol⁻¹, referente à razão [(0,001×12)/4], sendo 12 a massa molar do carbono (g mol⁻¹), 0,001 o fator para transformar em g mmol⁻¹ e 4 o número de elétrons envolvidos

na oxidação da M.O. [C(0)→C(IV), na forma de CO₂]; 1,33, o fator de correção para oxidação apenas parcial da matéria orgânica; 1,724, o fator proposto por *van Bemmelen*, para converter o teor de C orgânico em teor de matéria orgânica; 1000, o fator para transformar g em kg de solo. O $C_{Fe^{2+}}$ é obtido da equação:

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{V_{dicromato} \times 0,167 \times 6}{V_{br}}$$

em que $C_{Fe^{2+}}$ é a concentração, em mol L⁻¹ (ou mmol mL⁻¹), de Fe²⁺ na solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal, para a reação com o dicromato de potássio; $V_{dicromato}$ é o volume, em mL (classe I = 10 mL; classe II = 25 mL e classe III = 50 mL); V_{br} o volume de sulfato amoniacal, em mL, gasto na titulação do branco. Os fatores são: 0,167 – concentração da solução de dicromato, em mol L⁻¹; 6-número de elétrons transferidos no processo de redução Cr(VI)→Cr(III).

3.4 Análises químicas complementares

3.4.1 Ataques sulfúrico e alcalino

A solubilização de amostras de terra com H₂SO₄ 1:1 permitiu a determinação dos teores de Fe, Al, Si, Mn e Ti associados com minerais secundários do solo e subsequente cálculo das relações moleculares Ki e Kr, que fornecem informações acerca do estágio de intemperização dos solos. O extrato sulfúrico produzido pressupõe que somente os minerais secundários (argilominerais) são dissolvidos e assim os teores dos elementos são próximos aos da fração coloidal do solo. Foram obtidos os teores de Si, Al, Fe, Mn e de Ti, no extrato sulfúrico pela utilização dos procedimentos sugeridos por Vettori (1969), a partir dos quais calcularam-se os índices Ki e Kr pelas seguintes equações:

$$Ki = 1,7 \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (x)$$

$$Kr = 1,7 \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + 0,64Fe_2O_3} \quad (x)$$

em que SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 correspondem, respectivamente, aos teores de Si, Al e Fe ($g\ kg^{-1}$) expressos sob a forma de óxidos.

Para tanto, seguiu-se o método descrito pela EMBRAPA (1997). Pesou-se 1 g de terra e transferiu-se para erlenmeyer de 500 mL, com posterior adição de H_2SO_4 concentrado ($d=1,47\ g\ cm^{-3}$) e fervura sob refluxo durante 30 min, seguida de resfriamento. Após adição de $\pm 50\ ml$ de H_2O destilada, o material foi submetido a filtragem lenta, em papel de filtro faixa azul, para balão volumétrico de 250 mL, acompanhada de lavagem do papel até completar o volume. No extrato sulfúrico, após as devidas diluições, foram determinados os teores de Al (complexometria com EDTA $0,05\ mol\ L^{-1}$ e titulação com $ZnSO_4\ 0,005\ mol\ L^{-1}$ usando ditizona como indicador), Ti (colorimetria com filtro azul), Fe, e Mn (espectrofotometria de absorção atômica). Como o meio ácido mantém a sílica insolubilizada, o resíduo remanescente no papel de filtro precisou passar por ataque alcalino para a determinação do teor de SiO_2 . Furou-se o papel de filtro e com jatos de água destilada recolheu-se o resíduo em erlenmeyer. Em seguida adicionaram-se $\pm 100\ mL$ de H_2O destilada e 4 mL de NaOH a 30%, para a solubilização do silicato dos minerais de argila e formação do silicato de sódio, que é solúvel. Pipetaram-se 25 ml do extrato alcalino e transferiram-se para tubo de ensaio. Em seguida, adicionaram-se 5 mL de H_2SO_4 e 10 mL HNO_3 , ambos concentrados. O objetivo foi acidificar o meio e precipitar a sílica, que foi solubilizada pelo NaOH. O ácido nítrico foi utilizado para eliminar a matéria orgânica presente. Colocou-se em bloco digestor, aumentando a temperatura gradualmente até $250^\circ C$ para evaporar o excesso de ácido. Retirou-se do bloco quando o material atingiu aspecto gelatinoso e deixou-se esfriar. Adicionaram-se $\pm 50\ ml$ de H_2O destilada e agitou-se com agitador magnético durante 20-25 segundos até dissolução do gel. Filtrou-se em papel de filtro faixa branca e lavou-se com H_2O destilada, até não apresentar reações de sulfatos com solução de cloreto de bário a 5% (precipitado branco – $BaSO_4$). Colocou-se o papel de filtro com o resíduo em cadinho de porcelana e queimou-se em mufla a $900-1000^\circ C$ durante uma hora. O teor de SiO_2 foi estimado por gravimetria.

3.4.2 Óxidos de Fe “livres” ou cristalinos (Fe_{DCB})

O ferro liberado dos minerais primários por processos de intemperismo químico pode ser precipitado sob a forma *óxidos*, termo geral utilizado para se referir a todos os compostos que se encontram no solo sob a forma de óxidos (hidratados ou anidros), hidróxidos e oxihidróxidos. Os óxidos de ferro considerados livres são aqueles que não fazem parte da estrutura dos minerais primários e secundários do solo. Apesar da existência de óxidos de ferro mal cristalizados, a unidade estrutural básica da maioria deles é o octaedro, no qual cada átomo de Fe está circundado por seis átomos de oxigênio ou por íons O e OH. Os óxidos diferem principalmente no arranjo do octaedro e na maneira como estão ligados. Os principais óxidos de ferro livres são: *hematita* ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), *goethita* (αFeOOH), *lepidocrocita* (γFeOOH), *maghemita* ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) e *ferrihidrita* [$\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$]. Nesta categoria se incluem também os óxidos de ferro desprovidos de estrutura cristalina definida, denominados “amorfo” [$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (Kilmer, 1960).

O procedimento para extração e determinação dos óxidos de Fe livres normalmente envolve uma dissolução redutiva, pelo uso de extratores que proporcionem um potencial redox suficientemente baixo (Haldane, 1956).

A técnica atualmente aplicada combina um agente redutor de ferro (ditionito de sódio), um complexante de ferro (citrato de sódio) e um tamponante de pH (bicarbonato de sódio) (Mehra & Jackson, 1960). O ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), devido à atuação do enxofre como doador de elétrons, permite a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , mesmo dos óxidos mais insolúveis, como a hematita e a goethita. Dessa forma, compostos de maior solubilidade podem ser formados. O ditionito também atua como agente complexante, evitando a reprecipitação do ferro na forma oxidada.

Reação do ditionito de sódio:

Durante a reação, o ditionito de sódio decompõe-se a sulfito de hidrogênio, o que diminui o pH da solução (pH 2,6-3,5):

Nestas circunstâncias, há a possibilidade de o Fe precipitar-se sob a forma de sulfeto de ferro (FeS). Para prevenir esta reação, o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é usado para complexar o Fe^{2+} dissolvido, enquanto o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) atua no tamponamento do pH da solução acima da neutralidade. Com o meio tamponado, o fornecimento de hidroxilas para a reação de oxidação do ditionito torna-se constante. Assim, a determinação dos óxidos de Fe livres pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na) baseia-se no seguinte princípio: “em meio tamponado (bicarbonato – pH 7,3), o Fe é reduzido pelo ditionito e complexado pelo citrato, permanecendo em solução” (Camargo et al., 1986). O tratamento com DCB-Na resulta na dissolução completa dos óxidos de ferro, sem diferenciar as diferentes formas cristalinas ou não cristalinas. O tamanho e a cristalinidade das partículas podem requerer vários tratamentos com DCB para a completa dissolução dos compostos de ferro.

Para determinação destas formas de óxidos de ferro, seguiu-se o roteiro metodológico descrito por Camargo et al. (1986), apresentado com mais detalhes em Loeppert & Inskeep (1996). Pesou-se 1,0 g TFSA (ou quantidade de amostra contendo um máximo estimado de 0,500g de Fe_2O_3) em tubo de centrífuga com capacidade para 100 mL. Adicionaram-se 5 mL de água oxigenada a 30% e três gotas de ácido acético glacial. Nesta etapa, o objetivo foi desfazer a forte interação entre os óxidos de ferro e a matéria orgânica. O peróxido de hidrogênio atuou na oxidação e eliminação da matéria orgânica e o ácido acético glacial auxiliou na manutenção do pH em torno de 5,0, para que a reação do peróxido de hidrogênio fosse otimizada. Manteve-se o conjunto em banho-maria a 40°C por 24 horas. Adicionaram-se 40 mL de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹ e 5 mL de NaHCO_3 1 mol L⁻¹. Agitou-se e aqueceu-se até a faixa de 75-80°C em banho-maria. Temperaturas superiores a 80°C foram evitadas, no intento de prevenir a formação de FeS. Quando a suspensão atingiu a temperatura desejada, adicionou-se cerca de 1,0 g de ditionito de sódio e promoveu-se a agitação vigorosa com bastão de vidro por 1 minuto. O aquecimento continuou por 1 hora, com agitação esporádica. Adicionou-se uma segunda porção de ditionito de sódio, mantendo o conjunto sob aquecimento e agitação. Solos com elevado teor de óxidos de ferro (com caráter férrico ou perférrico – teor de Fe_2O_3 , extraído em H_2SO_4 , variando

de 18 a 36% ou mais) exigiram cerca de quatro tratamentos com ditionito de sódio, espaçados de trinta minutos cada um.

Concluídos os tratamentos, adicionaram-se 10 mL da solução de cloreto de sódio saturada, misturou-se bem e centrifugou-se. O cloreto de sódio manteve a argila floculada, facilitando a centrifugação. Quando o NaCl não foi suficiente para promover a floculação, lançou-se mão do uso de 10 mL de acetona (C_3H_6O), com aquecimento em banho-maria e posterior centrifugação por cinco minutos a 2000 rpm. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 250 mL. Lavou-se o resíduo duas vezes com 50 mL de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugando e coletando o sobrenadante no balão de 250 mL. Completou-se o volume com água deionizada e agitou-se. Transferiu-se 1 mL do extrato para balão volumétrico de 100 mL (e mais 1 mL de H_2SO_4 $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ no caso de quatro tratamentos com ditionito de sódio). Acrescentou-se água até a metade do balão. Adicionou-se uma porção aproximada de 30 mg de ácido ascórbico, 5 mL de 1,10-ortofenantrolina (0,25%) e 2 mL da solução de citrato de sódio (25%). Esta etapa visou a complexação do Fe e formação da cor do extrato para leitura no espectrofotômetro. Completou-se o volume e agitou-se. Após repouso de 15 minutos, as leituras foram realizadas em espectrofotômetro a 518 nm.

A quantidade de Fe foi calculada com o auxílio de uma curva-padrão e os resultados foram expressos em % Fe_2O_3 , de acordo com a equação:

$$\% Fe_2O_3 = L \times f \times 2,5 \times 1,43$$

em que: L = leitura obtida no espectrofotômetro; f = fator que estabelece relação entre leitura e concentração, obtido a partir da curva de calibração $f = \Sigma \text{ concentrações} / \Sigma \text{ leituras}$; 2,5 = fator de diluição; 1,43 = fator de conversão do teor de Fe para teor de Fe_2O_3 ($Fe_2O_3 / 2Fe = 159,7 / 2 \times 55,85 = 1,43$).

3.4.3 Óxidos de Fe, Al e Mn mal cristalizados (Fe_{OXA} , Al_{OXA} e Mn_{ox})

A determinação dos óxidos de ferro amorfos, a exemplo dos óxidos de ferro livres do solo, depende de mecanismos pelos quais as ligações estruturais dos átomos de ferro nos óxidos sejam enfraquecidas e quebradas. Estes mecanismos normalmente envolvem reações de redução do Fe. O Fe contido nos componentes poucos cristalinos do solo possui pouca estabilidade e não exige substância de grande poder redutor para sua extração. Vários redutores, entre eles o ditionito, o tiocianato, o

ácido ascórbico e alguns ácidos orgânicos, como o fúlvico e o oxálico, foram propostos para solubilizar a porção pouco cristalina dos óxidos de ferro do solo (Hernández & Meurer, 1997). No entanto, o ácido oxálico tem sido empregado há muito tempo devido ao seu poder complexante sobre o ferro e sobre o alumínio e devido ao seu caráter levemente ácido e redutor.

O método proposto por *Tamm*, que utiliza o oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, a pH 3,0, apesar de muito empregado, tem sofrido uma série de modificações no sentido de promover melhores estimativas dos compostos pouco cristalinos. A modificação mais recente é a combinação do ácido oxálico com o oxalato de amônio, chamada de solução ácida de oxalato de amônio, ou reagente de *Tamm*, a qual tem se mostrado muito eficiente na extração da fração amorfa dos óxidos de ferro (Childs, 1981). Um detalhe muito importante do método é que todo o procedimento deve ser desenvolvido na ausência de luz, de forma a evitar a redução fotoquímica do Fe³⁺ dos óxidos de ferro cristalinos, na presença de ligantes orgânicos como o oxalato. De acordo com a reação a seguir, após a reação do oxalato com o ferro dos compostos amorfos, o complexo Fe³⁺-oxalato é vagarosamente liberado para a solução e, na presença de luz, é fotoquimicamente reduzido ao complexo Fe²⁺-oxalato, juntamente com oxalato e gás carbônico:

O complexo Fe²⁺-oxalato pode ser adsorvido pela superfície dos óxidos de ferro cristalinos, onde o complexo troca um elétron com o átomo Fe³⁺ da superfície do óxido, reduzindo o Fe da estrutura cristalina. A redução do Fe³⁺ para Fe²⁺ desestabiliza a esfera de coordenação do ferro, como resultado da perda de carga e do maior tamanho do ferro bivalente. A liberação do Fe²⁺ da estrutura é energeticamente mais favorecida do que a liberação do Fe³⁺. Assim, se o extrator possuir um poder redutor muito elevado, e se a redução for foto mediada, poderão ocorrer superestimativas dos teores de óxidos de ferro amorfos em função da liberação do Fe reduzido das formas cristalinas. As formas de ferro extraíveis em solução ácida de oxalato de amônio incluem o Fe solúvel em água, o Fe trocável e a fração organicamente ligada de Fe (Childs, 1981).

Para a determinação dos óxidos pouco cristalinos de Fe, Al e de Mn, seguiu-se o método descrito por Camargo et al. (1989) e detalhado por Loeppert & Inskeep (1996) e por Bertsch & Bloom (1996): pesou-se 0,5 g de TFSA, colocando a amostra em tubo de centrífuga de 50 ou 100 mL envolto com papel alumínio, de modo a evitar a exposição da amostra à luz. Adicionaram-se 50 mL do reagente de Tamm e agitou-se mecanicamente por quatro horas. Centrifugou-se a 1000 rpm durante 10 minutos e transferiu-se o sobrenadante para balão volumétrico de 250 mL. Após completar o volume do balão com água deionizada, tomaram-se uma alíquota de 10 mL do extrato e transferiram-se para balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada. A determinação do Fe e do Mn no extrato foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto que Al foi determinado por ICP-OES, com auxílio de curvas-padrão. O Mn foi determinado diretamente no extrato, sem diluição. De posse das leituras, os teores de Fe, Al e Mn foram calculados pelas equações:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = L_1 \times f_1 \times 0,5 \times 1,43$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = L_2 \times f_2 \times 0,5 \times 1,89$$

$$\% \text{Mn}_2\text{O}_3 = L_3 \times f_3 \times 0,05 \times 1,44$$

em que: L = leitura; f = fator que estabelece relação entre leitura e concentração, obtido a partir da curva de calibração $f = \Sigma \text{ concentrações} / \Sigma \text{ leituras}$; 0,5 = fator de diluição; fatores de conversão: 1,43 = fator de conversão do teor de Fe para teor de Fe_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / 2\text{Fe} = 159,7 / 2 \times 55,85 = 1,43$); 1,89 = fator de conversão do teor de Al para teor de Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 / 2\text{Al} = 102 / 2 \times 27 = 1,89$); 1,44 = fator de conversão do teor de Mn para teor de Mn_2O_3 ($\text{Mn}_2\text{O}_3 / 2\text{Mn} = 158 / 2 \times 55 = 1,44$).

Adicionalmente, teores de óxidos de ferro mal cristalizados, na forma de ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), foram estimados a partir dos teores de Fe_{OXA} multiplicados pelo fator 1,7 (Partiff & Childs, 1988; Fontes & Weed, 1996a). O produto da multiplicação dos teores de Al_{OXA} pelo fator 2,89 estimou a quantidade de óxidos de Al mal cristalizados na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Fontes & Weed, 1996b).

3.4.4 Dissolução seletiva de óxidos de Mn

O método da dissolução seletiva descrito por Gambrell (1996) é adequado para a determinação de óxidos de manganês porque promove um ataque mínimo sobre os óxidos de ferro coexistentes na amostra (Chao, 1972). Pesou-se 0,5 g de TFSA em frascos de polietileno e adicionaram-se 25 mL de extrator hidrocloreto de hidroxilamina, preparado a partir de solução 0,1 mol L⁻¹ de NH₂OH.HCl em HNO₃ 0,01 mol L⁻¹. O conjunto foi agitado por 30 minutos em agitador mecânico a 150 rpm. As suspensões foram filtradas em papel faixa azul e o conteúdo de Mn foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica. O Mn determinado por este método é a porção facilmente redutível do Mn do solo.

3.4.5 Medida direta da capacidade de troca iônica efetiva

Estudos que envolveram solos tropicais altamente intemperizados mostraram que o emprego de métodos tamponados para a determinação da CTC deve ser evitado. A CTC a pH 7,0 pode ser, em ordem de magnitude, maior do que aquela determinada ao pH de campo (Rhoades, 1982). Dessa forma, optou-se pelo uso do método compulsivo para a aferição direta da capacidade de troca iônica e comparação com aquela obtida pelo método do somatório (SB+Al). O uso da solução de BaCl₂ não tamponada permite que a CTC seja determinada ao pH do solo e sem alteração da força iônica da solução.

Embora existam pequenas modificações nos métodos propostos para a determinação da CTC em BaCl₂, eles derivam do método da troca compulsiva, preconizado por Gillman (1979), para solos ácidos da região tropical. De acordo com o método original, o solo é saturado com Ba e posteriormente equilibrado com solução de cloreto de bário a uma concentração equivalente à força iônica da solução do solo. O Ba é deslocado pelo Mg após a adição de solução de MgSO₄. A quantidade de Mg consumida do MgSO₄ é medida, sendo equivalente ao adsorvido e, conseqüentemente, à CTC, como esquematizado a seguir:

A adição de solução de BaCl_2 promove a saturação do complexo de troca (x) do solo com Ba, que por sua vez retém uma quantidade y de cloreto de bário, quando então entra em contato com a solução de MgSO_4 (z), de concentração conhecida. O Ba é deslocado pelo Mg que passa a dominar o complexo de carga. Parte do Mg que não é retida reage com Cl^- , formando MgCl_2 (y), enquanto que o Ba, que antes estava retido no complexo de troca e no BaCl_2 entrante, é precipitado na forma de BaSO_4 ($x + y$). Do total de Mg adicionado, deve-se subtrair a quantidade reagida com Cl^- (y) e o restante de sulfato de magnésio que permaneceu no extrato ($z - x - y$), de modo que $\text{CTC} = \text{Mg perdido da solução reagente} = z - [y + (z - x - y)] = x \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

Soluções não tamponadas e pouco concentradas (BaCl_2 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$) são desejáveis devido a sua força iônica ser próxima àquela encontrada nas soluções do solo, principalmente a de solos altamente intemperizados. Assim, o princípio do método é “equilibrar o solo com uma solução de bário não tamponada, com força iônica semelhante à da solução do solo no campo, e promover, então, o deslocamento do bário pelo magnésio adicionado na forma de sulfato, sendo que todas as reações se dão sem alteração da força iônica do meio”.

Seguiu-se o método descrito em Camargo et al. (1986): pesaram-se 2,0 g de terra em tubo de centrífuga, previamente pesado, e adicionaram-se 20,0 mL de solução BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Agitou-se o conjunto por 2 horas em agitador mecânico, a 150 rpm. Após o descarte do sobrenadante, equilibrou-se o solo, ainda úmido, com a adição de 20,0 mL de BaCl_2 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ por três vezes, sob agitação a 150 rpm por 1 hora. A cada equilíbrio, centrifugou-se e descartou-se o sobrenadante. Após a terceira lavagem com a solução diluída de BaCl_2 , pesaram-se os tubos contendo solo úmido para a verificação da quantidade de solução de cloreto de bário retida (BaCl_2 “entrante”). Adicionaram-se, então, 10,0 mL de solução de MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$ quando a CTC foi maior do que $100 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, baseado em dados da análise química preliminar) e agitou-se, a 150 rpm, por 1 hora. Após centrifugação, ajustou-se a condutividade elétrica para aquela estabelecida como padrão ($\cong 170 \mu\text{S cm}^{-1}$ – condutividade elétrica de uma solução MgSO_4 $0,0015 \text{ mol L}^{-1}$), usando água destilada ou a solução de MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, e agitou-se lentamente por uma noite. Centrifugou-se e promoveram-se novos ajustes da condutividade elétrica. Pesaram-se

os tubos para verificação da quantidade de MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ou de água destilada empregada nos monitoramentos da condutividade elétrica.

Após a centrifugação, recolheram-se os sobrenadantes. Pipetaram-se 2,0 mL do extrato para frascos de polietileno (snap caps) e adicionaram-se 20,0 mL da solução de La_2O_3 0,1% em La. Efetuaram-se as leituras de Mg em espectrofotômetro de absorção atômica. Para a análise do Cl, empregou-se o método sugerido por Rocha & Nóbrega (1997), cujo princípio é a reação do Cl^- com o tiocinato de mercúrio (II) em meio contendo ferro (III), em que se fez uso de uma solução composta por $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 0,135% (m/v), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 3% (m/v), HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol 15% (v/v) em contato direto com o extrato contendo cloreto. A análise foi feita por um sistema de análise por injeção em fluxo (*FIA-Flux Injection Analysis*), acoplado a um espectrofotômetro.

A CTC_e pôde, então, ser estimada com base nos seguintes cálculos:

- Se o MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado para ajuste da condutividade elétrica da solução:

$$\text{CTC (meq } 100\text{g}^{-1}) = 50 (0,01 V_2 - C_1 V_3)$$

- Se a água destilada foi adicionada para ajuste da condutividade elétrica da solução:

$$\text{CTC (meq } 100\text{g}^{-1}) = 50 (0,1 - C_1 V_3)$$

A CTA_e pôde ser calculada empregando a equação:

$$\text{CTA (meq } 100\text{g}^{-1}) = 50 (C_3 V_3 - C_2 V_1)$$

em que V_1 : volume da solução de BaCl_2 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ retido (cloreto de bário entrante); V_2 : volume de solução de MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ (ou $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) adicionados (10 mL + correção feita com a solução de MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$; se apenas água for adicionada, $V_2 = 10 \text{ mL}$); V_3 : volume final do sobrenadante (10 mL + correção do MgSO_4 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ou água adicionada + V_1); C_1 : concentração (meq mL^{-1}) de Mg no sobrenadante; C_2 :

concentração do cloreto no BaCl_2 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ da solução retida; C_3 : concentração do cloreto (meq mL^{-1}) no sobrenadante final.

3.5 Análises físicas

3.5.1 Análise de tamanho de partícula

3.5.1.1 Pré-tratamento

Alguns pré-tratamentos são necessários para melhorar a separação e a dispersão dos agregados das amostras de terra, principalmente daqueles mais estáveis. A necessidade de uso de tratamentos químicos que precedem a análise granulométrica para a eliminação de agentes agregadores de partículas, tais como a matéria orgânica, os óxidos de ferro e os carbonatos, deve ser avaliada com cautela, de modo a não alterar a composição granulométrica da amostra (Gee & Or, 2002). O tratamento com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na) pode ser requerido para auxiliar na remoção de óxidos de ferro em solos pouco intemperizados, para eliminar a sua ação cimentante sobre os minerais de argila. Em solos intemperizados dos trópicos, óxidos de Fe como a goethita e a hematita, são componentes importantes da fração argila e o uso do tratamento com DCB-Na pode acarretar subestimativas da proporção de argila.

Pré-tratamentos que incluem a acidificação por HCl e a lavagem da amostra com água destilada são empregados em solos alcalinos, com o intuito de remover carbonatos e sais solúveis que causam a agregação e a floculação de partículas, freqüentemente medidas como parte das frações silte e argila, mas são dispensáveis para a maioria dos solos intemperizados, sobretudo aqueles dos trópicos úmidos. A remoção da matéria orgânica é normalmente a primeira etapa do pré-tratamento químico das amostras para análise granulométrica. A necessidade e a dificuldade de remoção da matéria orgânica dependem do propósito do uso da análise de tamanho de partículas, da natureza e da quantidade do material orgânico, do pH do solo e da presença associada de óxidos, carbonatos ou sais solúveis (Gee & Or, 2002).

Considerando que o excesso de matéria orgânica pode comprometer o uso do valor estimado para densidade de partículas ($2,65 \text{ g cm}^{-3}$) no cálculo da

distribuição granulométrica, somente os solos das classes I e II, ou seja, aqueles com teores de matéria orgânica acima de 55 g kg^{-1} (LVef, LVwf, Nvef, GX, GM, OX e MT), passaram por pré-tratamento para eliminação da matéria orgânica (Jorge, 1980). Foram tomados cerca de 50 g de terra em béquer de 1 L, aos quais adicionaram-se 400 mL de pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 mL de água oxigenada 30%. Após repouso por cerca de 16 horas, aqueceu-se a mistura a 40°C durante 8 horas, com agitação a cada 2 horas. Para a eliminação do excesso de água oxigenada, elevou-se a temperatura a 80°C até próximo da secura, lavou-se e centrifugou-se a amostra com água destilada por duas vezes. O material foi seco em estufa a 105°C durante uma noite e posteriormente usado para dispersão (Camargo et al., 1986).

3.5.1.2 Método do hidrômetro ou do densímetro (Boyucos)

As amostras de terra foram dispersas pela combinação de métodos químicos e mecânicos. A dispersão química baseia-se no conceito da repulsão, pela elevação do potencial eletrocinético das partículas, conseguido pela saturação do complexo de troca com Na (Gee & Or, 2002). As amostras devem ser eficientemente dispersas e mantidas neste estado até que as medidas de sedimentação sejam concluídas. Os agentes químicos dispersantes mais empregados são o hexametáfosfato de sódio (HMP-Na), o Na_2PO_7 , o NaOH, o Na_2CO_3 e o NaOBr, os quais possuem peculiaridades para cada caso. O uso da mistura de hidróxido e hexametáfosfato de sódio aliado à agitação lenta e prolongada tem produzido resultados mais eficientes no processo de dispersão (Camargo et al., 1986).

O método para análise de tamanho de partícula empregado neste trabalho é uma adaptação das etapas consideradas mais relevantes para a eficiência da dispersão, descritas por Camargo et al. (1986) e por Gee & Or (2002). Em recipientes de vidro com capacidade para 600 mL, foram tomados 40, 60 e 100g de terra fina seca em estufa a 105°C , respectivamente, para solos que aparentemente apresentaram textura argilosa-muito argilosa, média e arenosa, aos quais adicionaram-se, respectivamente, 200, 300 e 500 mL da solução dispersante contendo hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e hexametáfosfato de sódio $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ (relação solo:solução dispersante 1:5). O conjunto foi submetido à agitação por 16 horas, em agitador mecânico horizontal a 120 batidas por minuto (bpm). Após o término do período de

agitação, verteu-se a suspensão em proveta graduada de 1 L, passando por peneira de malha 0,053 mm para contenção da fração areia total, e completou-se o volume com água destilada. O material retido na peneira de malha 0,053 mm foi lavado com jatos de água, recolhido em cápsulas de porcelana, seco em estufa com circulação forçada de ar a 105°C e pesado em balança analítica para determinação da fração areia.

Na suspensão recolhida na proveta, determinaram-se os teores de argila e de silte pela aplicação do método do *densímetro* ou do *hidrômetro*. O método funciona com base na Lei de *Stokes* e fornece informações sobre a distribuição do tamanho de partículas por meio de múltiplas medidas tomadas após diferentes tempos de sedimentação (Gee & Or, 2002), levando em conta a profundidade de ajuste do *hidrômetro*, a viscosidade da solução e as densidades da solução e de partículas. Após repouso para equilíbrio térmico da suspensão e registro da temperatura de equilíbrio, a suspensão foi agitada durante 30 s com um bastão contendo êmbolo de borracha perfurado, com movimentos intensos da extremidade superior para a inferior do cilindro. A espuma formada na superfície da suspensão foi eliminada com jatos de álcool amílico. Após o término do período de agitação, o *hidrômetro* (*ASTM 152 tipo H Boyoucos*) foi mergulhado na suspensão e medidas foram tomadas após 30 e 60 s. O *hidrômetro* foi reinserido para novas tomadas de leituras aos 3, 10, 30, 60 e 120 minutos, sendo a última leitura efetuada 24 hs após a primeira. A cada leitura o *hidrômetro* foi removido, lavado e seco. Um cilindro contendo apenas a solução empregada no processo de dispersão, completada a 1 L e sem solo (branco), foi conduzido com o intuito de monitorar a temperatura a cada leitura. A densidade real das partículas foi determinada com o uso de um *picnômetro* a gás hélio, o qual se baseia no princípio do deslocamento dos fluídos para determinação dos volumes.

A relação cartesiana entre a porcentagem das partículas (%) e o diâmetro (mm) em escala logarítmica ($P \times \log \phi$) produziu curvas de distribuição de tamanho de partículas que, ajustadas para modelos polinomiais, permitiram o cálculo percentual das frações argila e silte. Os resultados foram introduzidos no programa *TAL Win®* (versão 4.2) para a aquisição dos diagramas de repartição de classes texturais de acordo com os triângulos de textura propostos pela USDA (1993) e pela EMBRAPA (1979).

3.5.2 Cor

A determinação da cor seca das amostras de terra foi feita por colorimetria, pelo emprego do colorímetro *MINOLTA® CR-300* ajustado para a escala Munsell, equipamento que interpreta a cor a partir da energia refletida na região do visível e fornece os resultados de matiz (M), croma (C) e valor (V). Os resultados foram aplicados na aquisição e do índice vermelho (IV) e do fator vermelho (FV) (Kämpf et al., 1988) das amostras dos Latossolos, com base nos componentes do sistema Munsell:

$$IV = M^* \left(\frac{C}{V} \right)$$

$$FV = M^* + \left(\frac{C}{V} \right)$$

em que: M^* assume valores 10 para 10R, 7,5 para 2,5YR, 5 para 5YR, 2,5 para 7,5YR e zero para 10YR. Destaca-se que o FV é uma modificação do IV cujo cálculo imprime maior significância ao matiz (M). O propósito do cálculo destes valores foi a possibilidade de sua correlação com informações provenientes da análise mineralógica da fração concentrada em óxidos, explicada nos próximos itens. A vantagem é a obtenção de estimativas das quantidades de óxidos de ferro através de informações sobre a cor dos solos que, alternativamente ao uso de colorímetros, podem ser provenientes da simples análise visual da cor dos solos com o auxílio da carta de cores de Munsell.

3.6 Análises mineralógicas

3.6.1 Fração argila deferrificada

Subamostras da fração argila foram submetidas a tratamentos prévios com peróxido de hidrogênio e solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na), para eliminação da matéria orgânica e dos óxidos de ferro, respectivamente, com a intenção de concentrar os silicatos e intensificar o feixe difratado dos espaçamentos basais que caracterizam os diferentes minerais (Jackson, 1969). Subamostras da

fração argila foram irradiadas com raios-X em goniômetro vertical provido de anôdo de cobre e filtro de níquel, operando a 40 kV e 40 mA, com velocidade de $1,2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ e amplitude de 2 a $64^\circ 2\theta$. As amostras passaram pelos seguintes tratamentos (Whittig & Allardice, 1986):

- saturação com Mg e secagem ao ar: permite a distinção dos minerais 2:1 expansivos (vermiculita e montmorilonita) dos não expansivos (micas);
- saturação com Mg e solvatação com glicerol: tratamento baseia-se no princípio de que alguns argilominerais admitem em sua estrutura ligações com álcoois, e estes, por sua vez, com a água, o que aumenta a distância interplanar e permite diferenciar vermiculitas de esmectitas;
- saturação com K e secagem ao ar: permite a diferenciação da clorita, vermiculita e da vermiculita com hidróxi entre camadas (VHE);
- saturação com K e aquecimento progressivo a 110, 350 e 550°C em mufla: o tratamento busca a eliminação de moléculas de água adsorvidas nos argilominerais, o que resulta na redução da distância interplanar e possibilita diferenciar clorita de minerais interestratificados, concentrar minerais do tipo 2:1 e 2:2 e a destruição de minerais 1:1.

3.6.2 Fração argila concentrada em óxidos

Subamostras da fração argila foram tratadas com NaOH 5 mol L⁻¹ para destruição dos argilominerais e concentração dos óxidos de Fe (Kämpf & Schwertmann, 1982). As amostras da fração argila concentrada em óxidos, prensadas em porta amostras na forma de pó, foram analisadas por difração de raios-X (DRX) em difratômetro equipado com anôdo de cobalto e filtro de ferro e amplitude de 23 a $49^\circ 2\theta$. A aquisição dos difratogramas possibilitou a investigação de características cristalográficas dos óxidos:

- estimativa da substituição por alumínio nos óxidos de Fe: forneceu indicativos sobre o grau de cristalinidade dos óxidos.
- a. *hematita*: a estimativa da substituição de Fe por Al na estrutura da hematita foi realizada mediante o emprego da equação desenvolvida por Schwertmann et al. (1979):

$$Al = 30,768 - 61,07a_0$$

$$a_0 = 2d_{110}$$

Em que: Al = substituição em Al na estrutura da hematita (mol mol^{-1}); a_0 = dimensão a da célula unitária da hematita (nm); d_{110} = valor do espaçamento interplanar, obtido por DRX, referente ao plano 110 da hematita (nm);

b. goethita: o grau de substituição de Fe por Al na estrutura da goethita foi estimado pelas equações desenvolvidas por Schulze (1984):

$$Al = 17,30 - 57,2c_0 \quad c_0 = \left[\left(\frac{1}{10d_{111}} \right)^2 - \left(\frac{1}{10d_{110}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

em que: Al = substituição em Al na estrutura da goethita (mol mol^{-1}); c_0 = dimensão c da célula unitária da goethita (nm); d_{111} e d_{110} = valores dos espaçamentos interplanares, obtidos por DRX, referentes aos planos 111 e 110 da goethita (nm.);

- diâmetro médio do cristalito (DMC): de acordo com Schwertmann & Latham (1986);
- relação $Gt/(Gt+Hm)$: segundo Torrent & Cabedo (1986);
- largura a meia altura do pico (LMA): segundo (Peña & Torrent, 1984);
- estimativa dos teores de óxidos de ferro livre: as quantidades de hematita e goethita foram estimadas pela intensidade dos picos obtidos por DRX, que foram comparados com a intensidade dos picos do NaCl, usado como padrão interno (Schwertmann & Cornell, 1991).

3.7 Estudos de adsorção

A quantificação da concentração do metal na solução do solo é o meio mais adequado de estimar a sua geodisponibilidade, e algumas dificuldades analíticas na obtenção e leitura do extrato serão aqui abordadas. Estudos da solução do solo requerem o isolamento da fase líquida e não há consenso sobre como obter uma amostra líquida adequada. O problema crucial está associado com a incompleta remoção do material coloidal, ou seja, com o isolamento das fases, e isto é particularmente severo em sistemas de alta relação sólido-solução, como aquelas empregadas em experimentos tipo batch (1:10, 1:20, 1:50). Esta dificuldade de

separação das fases é referida pela USEPA (1999a) como o efeito colóide (*colloid issue*). Pequenas contaminações das soluções com partículas sólidas em suspensão podem alterar substancialmente os resultados, e o parâmetro K_d é particularmente sensível à esses efeitos (Staunton, 2001).

Centrifugação e filtração são processos utilizados para executar a separação sólido-solução, e estudos sobre o equilíbrio do sistema geralmente necessitam de uma delas. Membranas de celulose com 0,45 μm de abertura de poro tem sido consideradas as mais adequadas, mas algumas partículas coloidais, especialmente aquelas representadas por óxidos de ferro e por ácidos húmicos dissolvidos, podem apresentar dimensões que variam de 0,001-0,1 μm . A principal fonte de erro neste processo é a adsorção do elemento de interesse pelos filtros e membranas (Steinnes, 1983). Um dos poucos trabalhos que se dedicaram à avaliação da influência desta etapa em estudos da solução do solo foi desenvolvido por Jopony & Young (1994). Filtros de membrana de celulose com diferentes tamanhos de poro (1,0; 0,45 e 0,2 μm) foram testados, assim como diferentes velocidades de centrifugação e de ultracentrifugação (2500 g e 27000 g), sendo que a eficiência da filtração foi comparada usando a diálise como método de referência. Cerca de 50% do Pb presente no sobrenadante foi retido pelo filtro de 1,0 μm . Esta grande proporção foi atribuída ao possível efeito da quimissorção do Pb aos filtros ou à presença de formas coloidais de Pb no sobrenadante, retido pela membrana. A possibilidade de adsorção dos elementos tanto pelas membranas, quanto pelo aparato, reduziu a concentração de metais no filtrado. De qualquer forma, Jopony & Young (1994) concluíram que a quimissorção do Pb é mínima em membranas com porosidade de 0,2 μm , e que a filtragem das soluções neste tipo de membrana foi tão eficiente quanto à diálise.

Quanto às operações de centrifugação, Jopony & Young (1994) notaram que o processo composto por dois estágios de centrifugação a baixa rotação (2500 g) foram suficientes. No entanto, como a matéria orgânica possui densidade menor do que a da argila, os protocolos comuns de centrifugação podem não ser suficientes para separar adequadamente as fases. As operações de centrifugação normalmente expõem o sobrenadante ao efeito tamponante das partículas em suspensão. O uso de centrifugação para promover a separação de fases pode resultar na formação de uma zona muito fina na superfície do líquido, onde a tensão superficial prende partículas

finas na porção superior da solução (Gschwend & Wu, 1985). Dessa forma, a tomada de alíquota na superfície da solução clarificada deve ser evitada. Quando pipetas são usadas para remover a solução sobrenadante, a pipeta deve ser inserida a uma distância suficientemente abaixo da superfície para evitar a sucção de partículas em suspensão, cuidando ainda para que a ponta da pipeta esteja acima da interface sólido-líquido, para evitar novamente a sucção de partículas acomodadas no fundo do recipiente pela centrifugação. Por estas razões, a filtragem pode ser um procedimento alternativo após a operação de centrifugação. Membranas de celulose sugeridas por Jopony & Young (1994) devem ser evitadas e substituídas por membranas mais inertes, de polietileno ou a base de material plástico (USEPA, 1999a). No entanto, centrifugações múltiplas e/ou em altas rotações são preferíveis, embora sejam raramente aplicadas (Staunton, 2001).

Harter & Naidu (1997) publicaram uma excelente revisão sobre o impacto dos parâmetros da solução na adsorção de metais pesados. Segundo a compilação dos autores, os resultados de experimentos do tipo “batch” são muito discrepantes devido a variações muito grandes dos parâmetros da solução do solo, decorrentes do uso de eletrólitos suporte distintos, como o NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , NaCl , NaOCl , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, acetato de Na e H_2O , de relações sólido: solução que podem variar de 1:1 a 1:100 e, sobretudo, da variação da força iônica, cuja faixa de variação é de 0,5-300 mmol L^{-1} . A partir deste levantamento, Harter & Naidu (2001) sugeriram a padronização de um protocolo experimental, como primeiro passo para habilitar a comparação interlaboratorial dos resultados, pelo uso de, no mínimo, um tratamento contendo os padrões mínimos de força iônica (0,01), de eletrólito suporte (NaNO_3), de pH (entre 5,5 e 6) e de temperatura ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

3.7.1 Obtenção das isothermas de adsorção

3.7.1.1 Aquisição dos extratos

Há pelo menos cinco métodos usados na medida do K_d : *método batch de laboratório*, *método batch in situ*, *método de fluxo por coluna em laboratório*, *método da modelagem de campo* e o *método do K_{oc}* (Karickhoff et al., 1979; van Genuchten &

Wiereng, 1986; Sposito, 1984; Jackson & Inch, 1989; Roy et al., 1991; Radovanovic & Koelmans, 1998). É prudente ressaltar: *“...coeficientes de distribuição devem ser adquiridos de experimentos em que os processos de adsorção controlam a concentração do elemento contaminante na solução. O K_d deve estar baseado na fração do metal que realmente pode ser trocada com a solução, e não no seu conteúdo total. Estas condições são satisfeitas pelos experimentos tipo batch, e K_d s resultantes destes experimentos são os mais adequados”* (Bockting et al., 1992, p.6; Crommentuijn et al., 1997, p.118).

O método batch é um procedimento experimental bem estabelecido, aceito e amplamente usado. Este estudo seguiu o método empregado em vários trabalhos (Roy et al., 1991), modificado com base no protocolo experimental sugerido por Hartcher & Naidu (2001), que pretende uniformizar os estudos de adsorção com vistas à comparação interlaboratorial dos dados. Todo o procedimento experimental do método tipo batch de laboratório empregado neste trabalho está esquematizado na Figura 3. Ao correspondente a 2,00 g de terra fina seca ao ar, passada em peneira com abertura de malha de 2 mm, foram adicionados, por meio de dispensador de alta precisão (constantemente calibrado e lavado com HNO_3 10% e com água ultrapura), 20 mL de solução 0,01 mol L^{-1} de NaNO_3 (relação 1:10) contendo diferentes concentrações iniciais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn: 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg L^{-1} , em duplicata. O K_d permite prever a concentração na fase sólida quando a concentração em solução é conhecida. Para a obtenção de uma isoterma representativa, 4 a 5 concentrações iniciais do elemento de interesse são suficientes (Bockting et al., 1992). A detecção de quantidades traço desses elementos pode ser afetada por diversas fontes de contaminação, e a possibilidade de ocorrência de erros sistemáticos durante a marcha de preparo e de aquisição das amostras líquidas, que normalmente estão associados à interferentes provenientes do ar, de impurezas em reagentes e de materiais de laboratório, foi contornada pela adoção de alguns recursos alternativos simples, que por sua vez podem substituir os onerosos recursos necessários para a montagem de “salas brancas” ou de “salas limpas”, consideradas os ambientes mais adequados para a condução de experimentos com elementos traço.

Experimento de adsorção tipo “batch”

Figura 3. Representação esquemática das etapas do experimento de adsorção do tipo “batch” empregado neste estudo

Adotou-se um sistema de lavagem de vidrarias e de frascos de armazenamento de soluções e de extratos que constou de uma seqüência de tanques (60L), sendo o primeiro contendo detergente especial de laboratório (Extran neutro Merck), o qual recebeu os materiais previamente lavados com água destilada, seguido de um outro tanque com HNO_3 10%, onde os materiais, após lavagem com água destilada para a retirada do excesso de detergente, permanecem por um período mínimo de 8 horas. Após o banho ácido, os materiais foram imersos em um último tanque com água destilada (condutividade elétrica $< 18 \text{ mS cm}^{-1}$), para a retirada do excesso de detergente. Finalizado o processo de lavagem, os materiais foram

colocados sob fluxo laminar de ar filtrado para secagem e, em seguida, acondicionados em sacos plásticos selados.

Com exceção do Cr, adicionado na forma de dicromato de sódio ($K_2Cr_2O_7$), todos os demais elementos foram adicionados na forma de sais de nitrato [$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$]. As soluções foram preparadas a partir de sais com certificação de alta pureza com relação aos metais de interesse (padrão Merck®), normalmente excedendo 99,9%, dissolvidos em água ultrapura coletada de sistema Milli-Q equipado com sistema de filtração por osmose reversa (condutividade elétrica = $0,034 \mu S \text{ cm}^{-1}$; pH = 6,5). O conjunto solo-solução, acondicionado em tubos de centrifuga tipo *Falcon* de polietileno de alta densidade (material reconhecido pela sua inexpressiva capacidade de adsorção de metais), com fundo cônico e com capacidade para 50 mL, foi agitado por 24 h em agitador horizontal a $120 \text{ batidas min}^{-1}$. Após a agitação, as suspensões passaram por centrifugação prévia a 2500 rpm durante 10 minutos. Uma alíquota de 2 mL foi então recolhida em tubos do tipo *Eppendorf* e centrifugada a 15000 g por 30 minutos. De acordo com a abordagem de Jopony & Young (1994), que atestaram a eficiência de duas centrifugações de 2500 g seguidas de filtração do extrato, julgou-se que uma primeira centrifugação a 2500 rpm, com a subsequente coleta de uma alíquota de 2 mL na região central do extrato, submetida a ultracentrifugação por 30 minutos, atenderia ao requerimento de uma adequada separação de fases, dispensando o uso de filtração. Como mencionado, uma adequada filtração requer o uso de membranas de polietileno, de efeito inerte sobre a retenção do soluto de interesse. O alto custo deste material tornaria inviável a condução de um experimento com os propósitos aqui explicitados, uma vez que o uso de 30 solos, 7 metais, 6 concentrações iniciais (considerando o branco do experimento – $NaNO_3 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e duas repetições, produziu um total de 2520 extratos, cuja filtração não se justificaria com a disponibilidade de técnica de ultracentrifugação. Todos os procedimentos que poderiam oferecer riscos de contaminação das amostras, principalmente por material particulado do ar, foram executados em capela sob fluxo de ar laminar horizontal.

3.7.1.2 Determinação analítica

As determinações analíticas foram executadas nas dependências do Centro de Lasers e Aplicações (CLA), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Testes preliminares a respeito da concentração dos metais foram conduzidos em extratos suplementares, cujas determinações foram feitas por espectrometria óptica por plasma induzido de argônio (ICP-OES). Os objetivos dos testes foram obter uma noção prévia da concentração dos elementos, mesmo que por uma técnica com *limite de detecção* mais alto, para o estabelecimento dos critérios de diluição (Figura x). Para a maioria dos extratos, o aparelho não retornou leitura em virtude das concentrações finais dos elementos estarem abaixo do limite de detecção. Em estudos de adsorção com o propósito de obtenção de valores de K_d , obtidos a partir de solução demasiadamente diluídas, técnicas instrumentais podem ser os fatores mais limitantes. Nos experimentos conduzidos por Buchter et al. (1989), do total de 3300 amostras, somente 1564 puderam ser utilizadas para a elaboração das isotermas, porque o limite de detecção para a maioria dos elementos esteve entre 0,05 e 0,1 mg L⁻¹.

Neste contexto, a opção pelas determinações por espectrometria de massa por plasma induzido de argônio de alta resolução (*HR ICP-MS – High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer – Finnigan MAT Element*), usando média resolução espectral para os elementos Co, Cr, Cu, Ni e Zn e alta resolução espectral para Cd e Pb, foi a mais acertada, e, em função de seu baixíssimo limite de detecção, que dependendo da matriz pode variar de poucos µg L⁻¹ (ppb) a até concentrações da ordem de ng L⁻¹ (ppt), as amostras necessitaram ser diluídas. De acordo com os testes, os extratos provenientes da adição de 0,0; 0,1; 0,5 1,0 mg L⁻¹ de metais precisaram ser diluídos por um fator 10, enquanto que aqueles em que foram adicionadas as maiores doses, 2,5 e 5,0 mg L⁻¹, necessitaram ser diluídos 20 e 40x, respectivamente. Técnicas de espectrometria por plasma induzido (ICP) permitem a determinação simultânea de vários elementos no mesmo extrato (Boss & Fredden, 1997).

Aliando a necessidade de diluição ao bom senso de tentar reduzir o número de amostras, em função do custo de operação do aparelho, optou-se pela

composição de extratos multielementares (Menegário & Giné, 1997), pela pipetagem de 1 mL de cada amostra relativa a determinado elemento e à determinada concentração inicial. Dessa forma, por exemplo, um extrato de certo solo, ao qual foi adicionado $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de metal, foi composto por um volume inicial de 7 mL, sendo 1 mL de cada extrato contendo Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e sofreu, posteriormente, as diluições necessárias com a matriz de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionalmente, leituras por HR ICP-MS precisam ser acompanhadas por um procedimento de adição de padrão interno, no intento de reduzir o efeito da matriz e contornar adequadamente as interferências poliatômicas associadas com isótopos dos metais, especialmente os de transição. O elemento índio (In) foi considerado o mais adequado para a matriz de NaNO_3 , sendo que, anteriormente às leituras, foram adicionados 0,2 mL de solução de $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de In, preparada em meio ácido de HNO_3 ultrapurificado, proveniente de sistemas de destilação abaixo do ponto de ebulição (*sub-boiling*). O HNO_3 desempenha importante função ao ionizar as espécies em solução, o que otimiza o desempenho do espectrômetro de massa, que utiliza a relação carga/massa dos elementos para a produção do sinal analítico.

As concentrações dos metais pesados adsorvidos ao solo foram estimadas utilizando-se a expressão:

$$A_i = q = \frac{V_{\text{solução}} (C_o - C_e)}{M_{\text{solo}}}$$

A_i = quantidade de sítios disponíveis para adsorção (nestas condições experimentais, espera-se a detecção dos sítios de alta energia); q = é a quantidade de metal pesado retida pela fase sólida (mg kg^{-1}); V_w = volume de solução adicionada ($20 \text{ mL} = 0,02 \text{ L}$); C_o = concentração de metal pesado da solução inicialmente colocada em contato com o solo (mg L^{-1}); C_e = é a concentração de metal pesado remanescente na solução após a agitação (mg L^{-1}); e M_{solo} = massa de solo ($2 \text{ g} = 0,002 \text{ kg}$). O quociente $V_{\text{solução}}/M_{\text{solo}}$ é igual a 10, que pode ser aplicado diretamente na equação.

3.7.1.3 Isotermas de adsorção e cálculo do coeficiente de distribuição (K_d)

Foram elaborados gráficos das concentrações adsorvidas S em função das concentrações de equilíbrio C_e , os quais foram ajustados para modelos lineares, para o cálculo de obtenção do coeficiente de distribuição K_d :

$$y = bx \rightarrow S = K_d C_e \rightarrow K_d = \frac{S}{C_e}$$

A obtenção de modelos lineares sem o intercepto a foi possível ao adotar a suposição de que a isoterma deve se originar no ponto de origem cartesiano (0,0). Foram considerados lineares os modelos que apresentaram coeficientes de correlação (r) maiores do que 0,9, significativos a 5%, de onde os valores de K_d foram diretamente extraídos. Opcionalmente, ajustaram-se modelos exponenciais tal qual o modelo de Freundlich, de modo a averiguar a aderência dos resultados a equações não-lineares e compará-los com os ajustes lineares:

$$y = bx^a \rightarrow S = K_f C_e^n$$

em que K_f é o coeficiente de Freundlich (intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto, expresso em $L \text{ kg}^{-1}$) e n (inclinação da reta que indica a afinidade do solo pelo soluto) é um parâmetro adimensional, normalmente com valores menores do que do 1. Em algumas situações, como aquelas em que somente o último ponto da isoterma estava comprometendo o ajuste do modelo linear, optou-se por eliminá-lo, já que, conforme Boeckting et al. (1992), quatro pontos caracterizando uma relação cartesiana entre concentrações em solução e adsorvida são suficientes para a construção de uma isoterma de adsorção.

Isotermas com ajuste não linear não são adequadas para a derivação dos valores de K_d , o qual pode variar exponencialmente, como mostra o exemplo hipotético na Figura 4. Nestes casos, a isoterma fornece o valor do coeficiente de Freundlich, K_f , extremamente dependente dos valores de n . Como o K_d é teoricamente derivado de um modelo linear, optou-se pelo cálculo da inclinação da reta tangente à isoterma, para que os valores fossem obtidos sob condições semelhantes, ou seja, com o expoente o mais próximo possível da unidade.

Figura 4 – Variação exponencial do coeficiente de distribuição (K_d) de acordo com a curvatura da isoterma de adsorção

Nestas condições, foi necessária a análise visual, de modo a estabelecer o ponto P no qual a reta, partindo do ponto de origem cartesiano (0,0), tangenciou a isoterma (Figura 5).

O valor de K_d foi representado pelo coeficiente angular da reta tangente, representado pelo quociente $\frac{\Delta y_0}{\Delta x_0}$, em que Δy é a variação de 0 a y_0 e Δx é a variação de 0 a x_0 (Figura 5). Considerando que a isoterma seja uma função, a razão incremental dessa função $y = f(x)$, quando x varia de x_0 para $x_0 + \Delta x_0$, é:

$$\frac{\Delta y_0}{\Delta x_0} = \frac{f(x_0 + \Delta x_0) - f(x_0)}{\Delta x_0} = \operatorname{tg} \alpha$$

A derivada da função $y=f(x)$ no ponto $x=x_0$ é o limite da razão incremental, quando Δx_0 tende a zero, e é representada por $f'(x_0)$, ou seja:

Figura 5 - Aparência típica de uma isoterma de adsorção com ajuste não-linear. A reta r , com inserção na origem do plano cartesiano (0,0), indica a tangente à isoterma, cuja inclinação é igual ao coeficiente de distribuição K_d

$$\lim_{\Delta x_0 \rightarrow 0} \frac{\Delta y_0}{\Delta x_0} = f'(x_0)$$

Quando $\Delta x_0 \rightarrow 0$, o ponto Q na Figura 5 tende a coincidir com o ponto P da mesma figura, definindo a reta r , que forma o ângulo β com a origem, e neste caso, o ângulo $SPQ = \alpha$ tende ao valor do ângulo β . Mas quando $\Delta x_0 \rightarrow 0$, o quociente $\frac{\Delta y_0}{\Delta x_0}$ representa a derivada da função no ponto x_0 . Porém, o quociente $\frac{\Delta y_0}{\Delta x_0}$ representa também a tangente do ângulo $SPQ = \alpha$, em que **P** é o vértice do ângulo. Logo, quando $\Delta x_0 \rightarrow 0$, o ângulo α tenderá ao ângulo β . A derivada da função, que representa a isoterma de adsorção, é numericamente igual à tangente do ângulo β no ponto $x = x_0$, que pode ser escrita como:

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \beta$$

A derivada da função que representa a isoterma de adsorção no ponto $x = x_0$ coincide numericamente com o valor da tangente trigonométrica do ângulo formado pela tangente geométrica à curva que representa $y = f(x)$. Adicionalmente, a tangente do ângulo β é similar ao coeficiente angular da reta tangente, considerado similar ao valor de K_d

3.8 Forma de análise dos resultados

3.8.1 Análise estatística clássica

Com os programas SAS – *Statistical Analysis System* (SAS Institute, 1993) e Statistica (Statsoft, 1993), foi realizada a análise estatística descritiva para visualizar o comportamento geral dos resultados, detectar a presença de valores discrepantes, candidatos a *outliers*, que destoaram do conjunto de dados e que alteram os valores das médias, e a verificação da normalidade dos resultados, necessária para a aplicação dos testes estatísticos convencionais (Libardi et al., 1996; Ortiz, 2003). O compêndio estatístico foi composto pelas *medidas de posição* (média e mediana), *de dispersão* (valores mínimo e máximo, limites inferior e superior (intervalo de confiança a 95%), variância, desvio-padrão, coeficiente de variação, amplitudes total e interquartílica, quartis superior e inferior) e *de forma* (análise da variabilidade dos conjuntos de dados, acompanhada da análise gráfica de aderência dos resultados às retas de *Henry* e dos histogramas de probabilidade normal para verificação da normalidade da distribuição dos dados, coeficientes de simetria e de curtose) (Anexo D). A análise exploratória dos resultados foi feita pela composição de gráficos de caixa do tipo “*boxplot*”, pela verificação de problemas de valores periféricos candidatos a *outliers* e pelo ajuste dos dados à distribuição normal, com base nos testes de *Shapiro-Wilk* (W) e de *Kolmogorov-Smirnov* (KS).

Os limites para valores críticos foram calculados de acordo com o critério sugerido por Libardi et al. (1996). Para o cálculo do limite inferior (LI) e do limite superior (LS), foi adotado o critério de que considera como prováveis resultados discrepantes valores menores do que a diferença entre o quartil inferior (Q_i) e 1,5 vez a

amplitude interquartílica (A_i), ou seja, aqueles abaixo do LI, estimado por $LI=Q_i-1,5A_i$, e dados com valores maiores do que a soma do quartil superior (Q_s) com 1,5 vez a amplitude interquartílica, ou seja, acima do LS, estimado por $LS=Q_s+1,5A_i$:

No caso em que os atributos avaliados apresentaram valores discrepantes, os procedimentos estatísticos foram novamente aplicados após sua eliminação do conjunto de dados. As análises com o conjunto completo de resultados foram comparadas com aquelas conduzidas sem as observações julgadas influentes, no intuito de verificar se a exclusão dessas observações implicou modificações expressivas nas análises estatísticas, principalmente na geração dos modelos de regressão múltipla.

3.8.2 Matriz de correlação e regressões

Com os valores dos atributos físicos, químicos e mineralógicos, foram analisados os coeficientes de correlação (r), por meio da elaboração da matriz de correlação, os coeficientes de determinação e do teste F, por meio de regressões lineares simples e múltiplas, no intuito de identificar relações causa-efeito entre as variáveis dependentes, K_d e $\log K_d$, e as diversas variáveis independentes (atributos dos solos). Buscou-se identificar um modelo matemático que pudesse ser usado para descrever as relações, sendo este modelo simples e com poucas variáveis independentes, o que permite o cálculo do coeficiente de distribuição paramétrico. Para o processo de redução do número de variáveis explicativas a serem consideradas no ajuste do modelo de regressão múltipla, foi utilizado o método passo-a-passo ("stepwise forward") (Robins & Deneman, 1999).

As equações foram avaliadas, a princípio, pelo exame do coeficiente de determinação (R^2), que indicou o grau de aproximação do modelo às médias e a sua capacidade do modelo para estimá-las, portanto, valores hipotéticos (Alvarez & Alvarez, 2003). O nível de significância adotado para entrada das variáveis no modelo

foi 10%, embora o SAS automaticamente selecione variáveis significativas a até 15%. Buscou-se explicitar a credibilidade do modelo apresentando a significância de cada coeficiente de regressão, embora não seja necessário que todos os coeficientes sejam significativos para que o modelo o seja (Alvarez & Alvarez, 2003). Os níveis de significância foram indicados por asteriscos: não significativo até o limite predeterminado de 10% (^{NS}); significativo a 5% = significativo (*); significativo a 1% = altamente significativo (**); significativo a 0,1% = extremamente significativo (***). Como o nível de significância a 10% também foi adotado, e aparentemente ainda não está convencionado um símbolo que o defina, $p < 0,1$ foi indicado pela convenção $\diamond$.

Os resultados da análise de regressão somente foram validados quando as suposições exigidas por este artifício estatístico não foram violadas: homogeneidade da variância; distribuição normal dos resíduos; ausência de multicolinearidade; inexistência de valores periféricos. A existência e eliminação de multicolinearidade foram baseadas no critério sugerido por Ortiz (2003), em que quando duas variáveis independentes apresentaram coeficiente de correlação r maior do que 0,80, optou-se pela eliminação de uma delas no modelo de regressão linear múltipla. Quando da violação de algumas das suposições da regressão, aplicaram-se as transformações matemáticas rotineiramente sugeridas: logarítmica, raiz quadrada e expoente ótimo (SAS LAB). Quando a mudança esperada não ocorreu, foram realizadas tentativas com a retirada de observações influentes, sempre mantendo o modelo linear. O resultado proveniente da análise de regressão permitiu a confirmação ou não da existência de relação causa-efeito entre a variável dependente e a(s) independente(s), com base em todos os resultados obtidos no experimento para cada elemento avaliado. No caso de $F(\text{Pr} > F)$ menor do que 0,05, foi aceito, a 5%, que existe relação de dependência entre as variáveis.

3.8.3 Análise de agrupamento e análise de componentes principais

A técnica de análise de componentes principais (ACP) foi aplicada no conjunto total de solos, para a verificação de qual(is) variáveis estavam respondendo pela discriminação dos solos em grupos distintos (SPSS, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Representatividade das Ordens de solos no Estado de São Paulo

O Estado de São Paulo contava com um mapa de solos elaborado como resultado do primeiro Levantamento de Reconhecimento de cunho pedológico, realizado pela Comissão de Solos do Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, do Ministério da Agricultura (Brasil, 1960), atualmente o Centro Nacional de Pesquisa de Solos – EMBRAPA. Este levantamento constituiu a fase inicial de reconhecimento de solos das Unidades da Federação e atualmente se encontra desatualizado quanto às informações cartográficas e nomenclatura taxonômica (Oliveira, 1999). A demanda por informações sobre os recursos de solos do território paulista por especialistas em pedologia, ensino, pesquisa e empresas de planejamento geotécnico e ambiental, foi a contrapartida para o Instituto Agronômico de Campinas (IAC), representado pela Seção de Pedologia do atual Centro de Solos e Recursos Agroambientais, e para o Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS), da EMBRAPA, elaborarem o mais recente “Mapa de Solos do Estado de São Paulo” (Oliveira et al., 1999), cuja legenda, composta por 387 unidades de mapeamento, baseia-se no recém publicado Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS) (EMBRAPA, 1999). Lepsch (1972) apresentou a distribuição aproximada dos diferentes tipos de solos no Estado de São Paulo, com base na legenda da antiga Carta de Solos do Estado (Brasil, 1960) (Quadro). Apesar de a classificação antiga (Brasil, 1960) ser bastante distinta da atual (EMBRAPA, 1999), a compilação do acervo de informações produzido nos últimos anos, apoiado no progresso do conhecimento pedológico e no aperfeiçoamento das técnicas de prospecção, confirmou a grande representatividade dos Latossolos e dos Argissolos apontada por Lepsch (1972).

Levantamentos de Solos			
SBCS-EMBRAPA (1999) ¹		Brasil (1960) ²	
Ordens	Unidades de Mapeamento	Categorias	Área (%)
Latosolos	153	Latossolo Vermelho Amarelo	13,6
		Latossolo Vermelho Escuro	24,1
		Latossolo Roxo	14,7
		Total	52,4
Argissolos	126	Podzólico Vermelho Amarelo	7,5
		Solos Podzolizados de Lins e Marília	19,7
		Solos Podzolizados com Cascalhos	2,2
		Total	29,4
Neossolos	40	Solos Aluviais	0,3
		Litossolos	1,3
		Regossolos	3,5
		Total	5,1
Gleissolos	18	Solos Hidromórficos: Gley Húmico e Gley pouco Húmico	2,5
Organossolos	4	Podzol Hidromórfico Solos Orgânicos	
Cambissolos	33	Solos de Campos do Jordão	2,8
Nitossolos	7	Terra Roxa Estruturada	1,1
Outros:	20	Associação de solos	6,7
Área do Estado de São Paulo		248.808,8 Km²	100,0

¹ Adaptado de Oliveira (1999); ² Adaptado de Lepsch (1972)

Quadro 5 - Correspondência entre os levantamentos de solos e a representatividade das principais ordens no Estado de São Paulo

As classes dos Latossolos e dos Argissolos representam mais de 80% dos solos do Estado de São Paulo e isso justifica o levantamento de maior número de unidades de mapeamento (Quadro 5). Face as importantes mudanças que incidiram na trajetória da classificação de solos, o SBCS oferece a correlação entre as classes do novo sistema e as outras quatro aproximações elaboradas de 1980 a 1997 (Oliveira et

al., 1992), que sucederam o primeiro grande levantamento de solos realizado em 1960, e que esclarece a criação das atuais ordens de solos onde estão inseridos os demais solos utilizados neste trabalho.

4.2 Caracterização dos solos

4.2.1 Análises químicas preliminares

Análises químicas de rotina para fins de fertilidade foram conduzidas com o intuito de se obter uma primeira avaliação sobre as amostras de terra, embora algumas dessas determinações, tais como pH, teor de matéria orgânica e capacidade de troca de cátions, sejam consideradas de grande importância no estudo do comportamento de metais pesados em solos e, por isso, serão discutidas separadamente.

Em geral, observou-se grande heterogeneidade nos atributos que refletem a fertilidade natural dos solos, uma vez que as amostras foram coletadas em locais com mínima perturbação antrópica (Tabela 7). Análises químicas para fins de fertilidade são aplicadas a propósitos agrícolas, especialmente nas recomendações de adubação e de calagem. Os atributos mais importantes para este tipo de abordagem e que são direta e rotineiramente medidos são o pH, os teores de matéria orgânica, fósforo, cálcio, magnésio e de potássio, bem como a acidez total a pH 7,0 (H+Al). Indiretamente, por meio de cálculos, são obtidos os demais indicadores de fertilidade, como a CTC, a soma de bases e as saturações por bases e por alumínio. O pH dos solos, medido em água, variou de 4,01 (OX) a 7,25 (LVef). Apesar de o valor máximo representar uma condição de pH pouco comum das condições encontradas na região tropical, não foi considerado valor discrepante (Anexo B). Os valores apresentaram distribuição normal e simétrica, confirmada pela proximidade entre o valor médio (5,23) e a mediana (5,28). Estes valores revelaram uma faixa de pH importante dentro do conjunto, o que garantiu grande disparidade quanto à reação destes solos e foi ao encontro das expectativas quanto à variabilidade deste atributo no estudo do comportamento dos metais pesados.

Tabela 7. Resultados das análises (eletro)químicas preliminares para fins de levantamento e de fertilidade

Solos	pH		ΔpH	PCZ	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC _t	CTC _e	V	m
	H ₂ O	KCl													
mg kg ⁻¹ ----- mmol _c kg ⁻¹ ----- -- % --															
Latosolos															
LVA-1	4,46	3,31	-1,15	3,28	2,0	0,5	1,3	0,7	9,8	14,4	2,5	16,9	12,3	15	79
LVA-2	4,23	3,21	-1,02	3,27	3,9	0,6	1,8	1,0	12,0	26,4	3,5	29,9	15,5	12	78
LVA-3	4,31	3,31	-1,00	3,45	2,1	0,6	1,5	0,6	8,6	17,9	2,6	20,6	11,3	13	77
LV-1	6,40	5,05	-1,35	4,68	3,0	1,5	16,1	9,6	1,2	9,7	27,2	36,9	28,4	74	4
LV-2	4,55	3,37	-1,18	3,28	5,8	1,8	9,3	6,4	13,1	41,8	17,5	59,3	30,6	30	43
LVef	7,25	6,69	-0,56	6,60	49,2	5,2	28,8	25,2	1,2	3,0	59,2	62,2	60,4	95	2
LVwf	4,67	3,74	-0,93	3,33	13,3	2,9	10,1	4,9	5,9	40,6	17,8	58,4	23,7	30	25
LA-1	4,81	3,94	-0,86	3,59	7,6	1,7	11,8	6,5	3,4	24,2	20,0	44,2	23,4	45	14
LA-2	4,44	3,54	-0,90	3,26	2,0	1,1	1,7	1,0	6,7	19,7	3,8	23,4	10,5	16	64
LAWf	4,69	3,72	-0,97	3,42	3,3	1,1	5,0	3,9	6,9	37,9	10,0	47,8	16,9	21	41
Argissolos															
PVA-1	5,27	4,26	-1,01	3,94	1,8	0,3	2,6	0,9	1,1	3,2	3,8	7,0	4,9	54	23
PVA-2	5,36	4,29	-1,08	3,86	3,3	1,0	4,7	2,1	0,9	4,8	7,8	12,6	8,8	62	11
PVA-3	5,40	4,65	-0,75	4,35	22,8	2,8	32,7	8,3	0,8	15,5	43,8	59,3	44,6	74	2
PVA-4	5,10	4,12	-0,98	3,96	3,2	1,0	14,5	5,2	1,0	10,6	20,7	31,3	21,6	66	4
PVA-5	5,64	5,02	-0,62	4,73	22,5	3,6	50,3	14,0	0,8	14,2	67,9	82,1	68,7	83	1
PVA-6	6,14	5,45	-0,69	4,35	7,5	3,8	27,1	11,8	0,8	13,2	42,7	55,9	43,5	76	2
PV-1	5,28	4,10	-1,19	2,87	1,6	1,2	3,4	1,9	3,0	6,7	6,4	13,1	9,4	49	32
PV-2	5,70	4,77	-0,94	4,19	8,1	1,2	38,1	14,2	1,0	18,7	53,4	72,1	54,4	74	2
Neossolos															
RQ	4,41	3,77	-0,64	3,52	1,1	0,4	2,2	0,9	4,2	9,2	3,4	12,6	7,6	27	55
RL	5,85	4,83	-1,03	4,13	6,7	1,0	22,9	8,1	1,0	10,6	32,0	42,6	33,0	75	3
RR	6,16	5,09	-1,08	4,36	4,0	1,1	13,1	4,4	0,7	7,4	18,6	26,0	19,2	72	3
Nitossolos															
NX	6,13	5,29	-0,84	4,76	9,4	1,6	45,9	18,2	1,3	22,2	65,7	87,9	66,9	75	2
NVef	5,51	4,73	-0,78	3,90	10,3	4,5	41,0	14,3	1,3	36,4	59,8	96,2	61,1	62	2
Gleissolos															
GX	4,73	3,82	-0,91	3,28	34,0	2,2	28,2	11,9	10,1	42,7	42,3	85,0	52,4	50	19
GM	4,91	3,80	-1,11	2,97	14,8	1,2	5,1	3,1	41,0	124,2	9,4	133,6	50,4	7	81
Organossolos															
OX	4,01	3,43	-0,58	2,94	76,3	1,2	12,5	3,2	40,1	99,6	16,9	116,6	57,0	15	70
Cambissolos															
CX	4,27	3,59	-0,68	3,29	4,6	1,2	3,3	2,0	16,2	28,3	6,5	34,8	22,7	19	72
Planossolos															
SX	5,62	3,95	-1,67	3,54	3,0	1,3	13,4	7,8	1,5	12,1	22,4	34,6	23,9	65	6
Luvissolos															
TC	5,81	3,87	-1,95	3,26	1,6	1,1	3,5	1,4	1,3	5,7	6,0	11,7	7,3	52	17
Chernossolos															
MT	5,78	4,12	-1,66	3,66	19,2	2,4	82,1	20,1	1,1	33,3	104,5	137,8	105,5	76	1

pH (duas réplicas): medido em água e em KCl 1 mol L⁻¹ (Camargo et al., 1986); Δ pH = pH_{KCl} - pH_{água} (Mekaru & Uehara, 1972); ponto de carga zero estimado pela equação PCZ = 2pH_{KCl} - pH_{H2O} (Keng & Uehara, 1974); P, Ca, Mg e K (seis réplicas): método da resina trocadora de íons (van Raij & Quaggio, 2001); Al (três réplicas): extraído em cloreto de potássio (Cantarella et al., 2001); H+Al (três réplicas): acidez total medida em acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ (Quaggio & van Raij, 2001); análises feitas à base de massa

Limites de interpretação de teores dos principais elementos para a nutrição de plantas de interesse econômico e para as condições de solo do Estado de São Paulo são oferecidos pelo Boletim Técnico 100, publicado pelo Instituto Agrônomo de Campinas (van Raij et al., 1997). Baseando-se no requerimento para o cultivo de plantas anuais, por exemplo, 90% dos Latossolos apresentaram teores baixos a muito baixos de P, o que significa uma variação de 0-15 mg P kg⁻¹ de solo.

Grande parte dos Argissolos, dos Neossolos e dos Nitossolos apresentaram a mesma deficiência. Somente o LVef, o PVA-3, o PVA-5, o GX, o OX e o MT possuem níveis naturais satisfatórios de P. Estes resultados já eram esperados, uma vez que, depois da acidez, a deficiência de P é uma das principais limitações para o cultivo em solos tropicais. Teores de K variaram de baixos a muito baixos ($0\text{--}1,5 \text{ mmol}_c \text{ K kg}^{-1}$ solo) em 60% dos Latossolos e dos Argissolos. Todos os Neossolos apresentaram teores insuficientes de K, assim como o GM, o OX, o CX, o Sx e o TC.

É difícil isolar o problema da deficiência de Ca da acidez excessiva, já que solos deficientes em Ca são, em geral, muito ácidos. Deficiências de Ca são raras sob condições de campo, principalmente em solos cultivados em que a aplicação de calcário para a correção da acidez adiciona quantidades de Ca suficientes para a maioria das culturas. Normalmente, o calcário aplicado carrega quantidades apreciáveis de Mg, o que responde pela pequena incidência de deficiência deste elemento. Possivelmente, em função do equilíbrio do solo sob condições de pouca ou de nenhuma perturbação antrópica, os teores de Ca e de Mg das amostras, incluindo os Latossolos, variaram de $1,3\text{--}50,3$ e de $0,6\text{--}25,2 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, respectivamente, sendo que poucas amostras apresentaram baixos teores destes elementos. A maioria dos Latossolos apresentou baixa CTC, baixa saturação por bases (V%) e alta saturação por alumínio (m%), com exceção dos dois Latossolos eutróficos (LV-1 e LVef). O predomínio dos cátions no complexo de troca dos Latossolos foi representada pela já esperada sequência $\text{Al} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$. O restante dos solos, em função de seu estágio menos avançado de intemperismo, tiveram, em geral, o Ca como cátion predominante ($\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Al}$).

Os dois solos com maiores teores de matéria orgânica, o Gleissolo Melânico e o Organossolo Háplico, apresentaram, concomitantemente, os maiores teores de Al (em torno de $40 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Cambri (2004) relatou o menor efeito tóxico do Al em sistemas de plantio direto, em função da complexação do elemento pela matéria orgânica, cujo teor é maior do que em sistemas convencionais de cultivo devido à pouca mobilização do solo por operações agrícolas. O Chernossolo Argilúvico exibiu alto teor de bases trocáveis, especialmente de Ca, que compete com metais pesados por sítios de adsorção, notadamente com o Cd.

Os resultados referentes à fertilidade dos solos eram esperados, principalmente para os Latossolos, por serem típicos de solos altamente

intemperizados não agricultados, que não receberam qualquer tipo de insumo ou que não sofreram nenhuma operação de manejo para o melhoramento de sua fertilidade, naturalmente comprometida em função da intensa lixiviação de bases como resultado da ação do intemperismo. Todos os Argissolos apresentaram alta saturação por bases e baixa saturação por alumínio, a exemplo do que ocorreu com os Neossolos de Marília, com os Nitossolos, com o Gleissolo de Pariquera-Açu, com o Planossolo, com o Luvisolo e com o Chernossolo. Isso indicou maior fertilidade natural quando comparados aos Latossolos, o que é compreensível quando se considera o estágio menos avançado de intemperização destes solos.

4.2.2 Matéria orgânica

Verificou-se excelente correlação entre os dois métodos titulométrico e colorimétrico de determinação dos teores de matéria orgânica (Figura 5), o que significa que o método colorimétrico, que é mais rápido e menos oneroso, pode substituir o método titulométrico, produzindo resultados confiáveis, principalmente em situações em que se deseja analisar grande número de amostras.

Figura 5 - Calibração do método colorimétrico com base em amostras de solo com teores de matéria orgânica determinados pelo método titulométrico

Para teores muito baixos há alguma diferença entre os resultados obtidos a partir dos dois métodos (Tabela 8). No entanto, para teores acima de 20,0 g kg⁻¹, estas diferenças foram menores.

Tabela 8. Teores de matéria orgânica e capacidade de troca iônica medidos por diferentes métodos

Solos	⁽¹⁾ Matéria orgânica		Capacidade de troca iônica						⁽⁴⁾ Carga líquida
			⁽²⁾ Método indireto		⁽³⁾ Método direto				
	colorimetria	titulometria	CTC _i	CTC _e	CTC _e	CTA _e			
	g kg ⁻¹		mmol _c kg ⁻¹						
Latossolos									
LVA-1	6,62 ± 0,00	12,37 ± 1,82	16,9	12,3	35,7 ± 0,2	1,9 ± 0,5	-33,8		
LVA-2	30,85 ± 2,71	29,93 ± 2,02	29,9	15,5	39,1 ± 0,7	2,1 ± 0,5	-37,0		
LVA-3	13,71 ± 0,00	16,45 ± 0,19	20,6	11,3	36,7 ± 1,5	2,3 ± 0,6	-34,4		
LV-1	15,68 ± 0,34	19,41 ± 0,23	36,9	28,4	69,1 ± 5,9	2,8 ± 0,5	-66,3		
LV-2	41,69 ± 1,23	38,07 ± 0,74	59,3	30,6	68,8 ± 6,1	3,7 ± 0,1	-65,1		
LVef	112,41 ± 4,46	95,61 ± 2,85	62,2	60,4	52,2 ± 5,8	3,2 ± 0,2	-49,0		
LVwf	64,14 ± 2,24	67,43 ± 5,12	58,4	23,7	87,1 ± 9,0	3,8 ± 0,3	-83,3		
LA-1	42,87 ± 1,36	38,80 ± 0,73	44,2	23,4	67,3 ± 7,0	3,0 ± 1,3	-64,3		
LA-2	16,86 ± 1,23	20,14 ± 0,56	23,4	10,5	39,7 ± 0,2	2,2 ± 0,2	-37,5		
LAWf	42,08 ± 1,77	39,92 ± 0,85	47,8	16,9	76,9 ± 12,1	3,9 ± 0,1	-73,0		
Argissolos									
PVA-1	1,30 ± 0,00	6,66 ± 0,47	7,0	4,9	32,0 ± 0,1	1,9 ± 0,5	-30,1		
PVA-2	2,28 ± 0,90	7,58 ± 0,87	12,6	8,8	38,7 ± 0,1	2,0 ± 0,2	-36,7		
PVA-3	42,67 ± 2,05	36,76 ± 1,55	59,3	44,6	149,9 ± 8,2	7,4 ± 1,0	-142,5		
PVA-4	14,89 ± 1,02	17,92 ± 0,20	31,3	21,6	86,3 ± 6,6	2,9 ± 0,5	-83,4		
PVA-5	48,58 ± 1,02	41,02 ± 0,07	82,1	68,7	217,5 ± 8,6	4,5 ± 0,7	-213,0		
PVA-6	42,28 ± 0,34	36,58 ± 1,55	55,9	43,5	139,1 ± 8,6	21,7 ± 1,6	-117,4		
PV-1	1,30 ± 0,00	6,84 ± 0,08	13,1	9,4	43,7 ± 2,4	2,1 ± 0,3	-41,6		
PV-2	49,37 ± 0,34	42,49 ± 1,49	72,1	54,4	159,0 ± 2,6	14,0 ± 6,0	-145,0		
Neossolos									
RQ	3,27 ± 0,34	9,61 ± 1,46	12,6	7,6	27,6 ± 2,1	3,3 ± 0,7	-24,3		
RL	26,52 ± 0,68	26,23 ± 1,66	42,6	33,0	153,2 ± 7,8	3,8 ± 0,4	-149,4		
RR	10,76 ± 1,02	15,52 ± 1,78	26,0	19,2	85,2 ± 4,2	2,9 ± 0,2	-82,3		
Nitossolos									
NX	67,89 ± 0,90	54,34 ± 1,81	87,9	66,9	125,2 ± 8,6	33,0 ± 7,4	-92,2		
NVef	65,72 ± 2,05	65,60 ± 1,20	96,2	61,1	107,2 ± 5,4	7,1 ± 3,9	-100,1		
Gleissolos									
GX	82,27 ± 2,71	84,52 ± 4,93	85,0	52,4	153,7 ± 6,3	7,8 ± 2,2	-145,9		
GM	210,32 ± 1,49	213,44 ± 2,44	133,6	50,4	109,9 ± 9,1	5,5 ± 0,3	-104,4		
Organossolos									
OX	180,77 ± 3,46	197,68 ± 9,54	116,6	57,0	90,3 ± 6,7	7,6 ± 2,9	-82,7		
Cambissolos									
CX	26,32 ± 0,34	29,20 ± 0,34	34,8	22,7	56,9 ± 5,7	3,1 ± 0,2	-53,8		
Planossolos									
SX	20,41 ± 1,23	21,62 ± 1,42	34,6	23,9	100,0 ± 4,2	7,4 ± 0,3	-92,6		
Luvissolos									
TC	1,50 ± 0,34	9,80 ± 1,69	11,7	7,3	39,2 ± 0,7	2,2 ± 0,1	-37,0		
Chernossolos									
MT	55,67 ± 1,02	57,76 ± 5,56	137,8	105,5	207,8 ± 5,3	6,5 ± 3,0	-201,3		

Resultados da média aritmética de três réplicas ± desvio padrão aritmético; ¹ Cantarella & Quaggio (2001); ² van Raij & Quaggio (2001); ³ Gillman (1979); ⁴ do método direto - carga líquida = CTA_e – CTC_e.

Os teores de matéria orgânica pelo método volumétrico do conjunto de solos variaram de 6,66 g kg⁻¹, verificado no PVA-1, a 213,44 g kg⁻¹, apresentado pelo GM. Com base no método colorimétrico, a variação dos teores de matéria orgânica esteve entre 1,30 e 210 g kg⁻¹ (Tabela 8). Sombroek et al. (1993) avaliaram os teores de matéria orgânica de 400 perfis de solos do mundo e verificaram que em horizontes superficiais a variação foi de 0,5-555 g C kg⁻¹ de solo. A ampla variação atendeu às expectativas de obtenção de um conjunto de solos heterogêneo quanto ao conteúdo de matéria orgânica, de modo que sua influência no comportamento dos metais pesados pôde também ser avaliada. São teores típicos de áreas sem interferência antrópica, uma vez que áreas agrícolas possuem teores de matéria orgânica variando de 1-2 g kg⁻¹, sendo esses teores amplamente dependentes de práticas adequadas de manejo do solo. Bayer & Mielniczuk (1997) avaliaram um Argissolo Vermelho e verificaram que o teor de matéria orgânica, que sob condições naturais era de 31 g kg⁻¹, foi reduzido para 18 g kg⁻¹ em decorrência de sucessivos cultivos, o que significou perda de 8,3 t ha⁻¹ de carbono orgânico total.

Os teores de matéria orgânica do Gleissolo Melânico (GM) e do Organossolo Háplico (OX) foram considerados valores discrepantes, como mostrado pela representação gráfica do tipo *box-plot* (Anexo B). Estes valores influenciaram a média, cujo valor foi 45,3 g kg⁻¹ e, por isso, o uso da mediana 33,2 g kg⁻¹ é mais recomendado se a intenção for utilizar um único valor para representar o teor de matéria orgânica do conjunto total de solos, originados de matas ou locais pouco perturbados. Para Bockting et al. (1991), a adoção de um valor de referência para representar os teores de matéria orgânica em solos holandeses também auxiliou nas estimativas de risco de contaminação. Os autores sugeriram um teor padrão de 100 g kg⁻¹, utilizado juntamente com o teor de argila 250 g kg⁻¹ para a base de cálculos.

4.2.3 Capacidade de troca iônica

Os resultados de capacidade de troca iônica apresentaram a seguinte variação: CTC_e medida pelo método direto - 27,6 (Neossolo Quartzarênico) a 207,8 mmol_c kg⁻¹ (Chernossolo Argilúvico) (Tabela 8); CTC_e medida pelo método indireto - 4,9 (Argissolo Vermelho-Amarelo - PVA-1) a 105 mmol_c kg⁻¹ (Chernossolo Argilúvico - MT) (Tabela 8); CTC_t - 7,0 (PVA-1) a 137,8 mmol_c kg⁻¹ (MT) (Tabela 8). Os resultados

de CTC_e indireta apresentaram distribuição normal mas com assimetria positiva, ou seja, maior frequência em valores mais baixos de CTC, o que representa a tendência de solos mais intemperizados (Anexo B). Nestas situações, a média não é uma medida adequada de tendência central, devido à influência de valores extremos. A mediana, $23,8 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, é o valor mais representativo do grupo de solos. Houve diferenças entre os resultados de CTC_e obtidos pelo método indireto (análise de rotina – $SB+Al^{3+}$) e pelo método direto (método da troca compulsiva). No entanto, o coeficiente de correlação entre os dois métodos foi de $r = 0,81$, altamente significativo ($p < 0,0001$) (Figura 6). Os resultados provenientes do método compulsivo foram maiores devido, provavelmente, à ligeira elevação do pH verificada no extrato final (resultados não mostrados). Para um sistema de cargas variáveis, isso implica elevação da CTC, principalmente porque os valores de pH final foram superiores ao valor de PCZ das amostras (Tabela 7), favorecendo o aumento da manifestação de cargas negativas.

Figura 6 - Correlação entre os métodos direto (método compulsivo) e indireto ($SB+Al^{3+}$) de determinação da capacidade de troca catiônica efetiva

A CTC efetiva medida pelo método compulsivo foi sempre superior àquela medida pelo método indireto da soma de bases + alumínio trocável. A carga líquida, calculada pela diferença entre a CTA_e e a CTC_e provenientes do método direto,

foi sempre negativa (Tabela 7), concordando com as informações sobre balanço de cargas fornecidas pelo ΔpH (Tabela 7). Os resultados de CTA_e variaram de 1,9 a 33,0 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Tabela 8). Estes baixos valores foram associados ao elevado teor de matéria orgânica existente em amostras superficiais coletadas sob mata, que podem exercer efeito físico de oclusão da superfície dos óxidos, principais responsáveis pela manifestação da CTA. Outro atributo que reforça o efeito decisivo da matéria orgânica na manifestação de carga líquida negativa foi o ponto de carga zero (PCZ) (Tabela 7). Com exceção do LV-1 e do LVef, todos os demais Latossolos apresentaram PCZ inferiores a 4, que quando foram comparados aos valores de pH originais medidos em água, apontaram para o balanço de cargas negativas.

4.2.4 Influência da fração coloidal na CTC

Embora um método que opere a baixa força iônica e ao pH do solo seja preferido para a determinação da CTC do solo (Galez et al., 1976), a relação entre carbono orgânico e a CTC medida pelo método compulsivo (Gillman, 1979), ou seja, ao pH do solo, produziu o menor coeficiente de correlação ($r = 0,47$), embora significativo a 5% (Figura 7a). No entanto, o aumento da CTC em resposta ao incremento do teor de carbono orgânico foi evidente, independentemente do método empregado para a medida da CTC (Figuras 7a, 7b e 7c). O carbono orgânico não afetou a CTA do solo, provavelmente devido ao baixo ponto de carga zero (PCZ) das substâncias húmicas. A importância do carbono orgânico do solo foi mais evidente em solos em que as principais espécies minerais são oxihidróxidos de Fe e de Al, provavelmente devido ao efeito de oclusão dos sítios positivamente carregados, que leva ao decréscimo na CTA (Figura 7d).

O procedimento gráfico por regressão linear, proposto por Bennema (1969), indicou que o carbono orgânico se correlacionou positivamente com a CTC, independentemente se a relação foi avaliada para o conjunto total dos solos ($r=0,74^{***}$), com exceção do GM e do OX, ou somente para os Latossolos ($r=0,63^*$) ou Argissolos ($r=0,81^{**}$) (Figura 8). Entretanto, como estabelecido por Bennema (1969), o método é adequadamente empregado para solos que atendam as seguintes suposições: a CTC dos solos é originada somente da matéria orgânica e da fração argila; a CTC por grama de carbono orgânico e por 100g de argila é constante ao

longo do perfil, especialmente no *solum*. No entanto, o intuito desta abordagem foi estimar a contribuição dos colóides orgânicos e inorgânicos, separadamente, para a CTC dos solos.

Figura 7 - Relação entre os teores de carbono orgânico e a capacidade de troca iônica estimada por diferentes métodos

Figura 8 – Contribuição da argila e da matéria orgânica para a capacidade de troca catiônica do conjunto de solos, dos Latossolos e dos Argissolos. Ordenada: CTC do solo recalculada para $\text{cmol}_c \text{ 100g}^{-1}$ de argila. Abcissa: carbono orgânico, recalculado para g 100g^{-1} de argila

Para os Latossolos, a contribuição de 1 g de carbono orgânico esteve em torno de 1,3 mmol_c, enquanto 100 g da fração argila pode contribuir com cerca de 4 mmol_c (Figura 8). Aparentemente, 100 g da fração argila dos Argissolos contribuiu com 2,3 mmol_c e 1 g de carbono orgânico pode representar quase 3,0 mmol_c.

Dependendo do estágio de intemperização, os Argissolos podem apresentar minerais de argila 2:1, que por sua vez possuem alta CTC quando comparados ao minerais de argila 1:1, como a caulinita. Porém, em virtude dos processos de formação que envolvem a gênese de Argissolos, normalmente há acúmulo da fração argila em horizontes mais profundos, em detrimento ao empobrecimento dos horizontes superficiais em relação a esses colóides inorgânicos, caracterizando o horizonte B textural.

Provavelmente, a contribuição da argila nestes horizontes subsuperficiais seja de maior relevância, principalmente pela atuação mais discreta da matéria orgânica. Para o conjunto total de solos, a contribuição média da fração orgânica é de aproximadamente 2 mmol_c por g de carbono, enquanto que 100 g de argila podem fornecer 3 mmol_c para a CTC (Figura 8), o que parece representar a média dos valores obtidos para Latossolos e Argissolos, confirmando a maior representatividade dessas ordens no conjunto total dos solos. De acordo com estas estimativas, a contribuição do carbono orgânico para a CTC do conjunto de solos foi aproximadamente 67 vezes maior do que a da argila, 32 vezes maior para os Latossolos e 130 vezes maior para os Argissolos. Como os Latossolos são caracterizados pela distribuição homogênea da argila ao longo de todo o perfil, a atuação da argila parece ser maior do que nos Argissolos, cujos horizontes superficiais sofreram eluviação da argila.

Os minerais da fração argila podem contribuir para a CTC de solos tropicais, mas há registros de que a densidade de carga média das substâncias húmicas está em torno de 3000 mmol_c kg⁻¹, a pH 7,0, ou seja, 30 vezes maior do que a da caulinita, principal aluminossilicato da fração argila de solos intemperizados da região tropical (Klamt & Sombröek, 1988). A densidade de carga estimada para a matéria orgânica dos Latossolos deste estudo esteve em torno de 1250 mmol_c kg⁻¹ e foi menor do que aquela estabelecida por Klamt & Sombröek (1988), porque o pH médio das amostras de terra foi de 5,2. A CTC das substâncias húmicas acompanha o aumento do pH devido à ionização dos grupos acídicos, cujo pK_a<5,0.

4.2.5 Análises químicas complementares

4.2.5.1 Ataques sulfúrico e alcalino

Algumas informações sobre o grau de intemperismo dos solos são derivadas dos índices K_i e K_r , e são especialmente aplicadas na apreciação de Latossolos. Estes índices são muito utilizados em trabalhos de levantamento e são calculados a partir dos teores dos elementos obtidos por ataque sulfúrico de amostras dos horizontes diagnósticos subsuperficiais dos solos. Sendo assim, os índices K_i e K_r aqui obtidos serviram apenas como indicativos do provável estágio de intemperização das amostras coletadas. O índice K_i pode ser interpretado da seguinte forma (Vettori, 1969): $K_i > 2,00$ -predominância de argila silicatada 2:1; $1,80 < K_i < 2,00$ -predominância de argila silicatada 1:1; $K_i < 1,8$ -predomínio de gibbsita; $2,00 < K_i < 4,00$ -argila silicatada 2:1-regiões temperadas e solos tropicais desenvolvidos; $K_i > 4,00$ -predomínio de minerais 2:1 – regiões temperadas. Resende & Santana (1988) propuseram a seguinte interpretação para os índices K_i e K_r : $K_i > 0,75$ e $K_r > 0,75$: solos cauliniticos não sesquioxídicos; $K_i \leq 0,75$ e $K_r \leq 0,75$: solos gibbsíticos sesquioxídicos; $K_i > 0,75$ e $K_r \leq 0,75$: solos cauliniticos sesquioxídicos. O critério empregado pela Embrapa (1999) é menos abrangente e considera apenas o índice K_r , embora derivado de Resende & Santana (1988). Os solos são agrupados em: caulinitico: $K_r > 0,75$; ou oxídico : $K_r \leq 0,75$. Nota-se, pelas interpretações sugeridas, que os valores dos índices K_i e K_r para amostras superficiais não oferecem respaldo algum sobre a provável composição mineralógica dos solos, uma vez que, de acordo com os resultados da Tabela 9 e a interpretação sugerida por Vettori (1969), grande parte dos solos apresentaram minerais de argila 2:1, incluindo alguns Latossolos. Com base em Resende e Santana (1988), todos os solos foram cauliniticos não sesquioxídicos ou somente cauliniticos, como propõe a Embrapa (1999).

A categorização dos solos apoiada nos índices de intemperização deve ser reservada a informações provenientes de horizontes subsuperficiais diagnósticos, especialmente dos B latossólicos (Resende & Santana, 1988). Os índices K_i e K_r não constituem referenciais consistentes quanto à composição qualitativa, embora mostrem

a proporção global dos principais elementos que constituem os minerais secundários da terra fina (Oliveira et al., 1992).

Tabela 9. Teores de Si, Fe, Al, Mn e Ti obtidos pelos ataques sulfúrico* e alcalino e índices de intemperização

Solos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	TiO ₂	Ki	Kr
			g kg ⁻¹				
			Latossolos				
LVA-1	74,2	51,4	11,6	0,1	2,7	2,5	2,5
LVA-2	42,3	32,3	18,7	0,1	3,0	2,2	2,3
LVA-3	71,5	62,1	22,3	0,1	4,6	2,0	2,1
LV-1	66,8	57,2	73,6	0,4	15,8	2,0	2,4
LV-2	147,2	211,6	120,7	0,4	9,3	1,2	1,9
LVEf	127,4	201,3	299,0	2,0	44,6	1,1	2,9
LVwf	141,7	247,9	331,8	2,1	44,1	1,0	3,0
LA-1	50,1	59,7	41,8	0,2	6,8	1,4	1,7
LA-2	100,5	106,3	45,7	0,2	8,9	1,6	1,9
LAWf	124,6	222,1	192,4	0,5	30,9	1,0	2,2
			Argissolos				
PVA-1	13,5	9,8	17,8	0,3	1,6	2,3	2,5
PVA-2	24,3	15,7	8,8	0,3	3,3	2,6	2,7
PVA-3	125,5	74,9	84,5	1,3	22,9	2,8	3,4
PVA-4	78,7	37,4	9,8	0,3	2,8	3,6	3,6
PVA-5	104,2	59,1	29,5	2,5	6,3	3,0	3,2
PVA-6	99,5	81,4	47,5	0,7	11,5	2,1	2,4
PV-1	25,3	14,6	6,8	0,4	3,5	2,9	3,0
PV-2	101,2	87,9	50,2	1,2	5,2	2,0	2,3
			Neossolos				
RQ	24,5	17,4	11,7	0,1	1,5	2,4	2,5
RL	27,4	25,2	21,8	0,4	3,6	1,8	2,0
RR	29,5	21,7	17,7	0,6	3,7	2,3	2,4
			Nitossolos				
NX	72,1	162,7	109,6	0,4	15,3	0,8	1,4
NVEf	191,3	199,6	300,3	3,2	45,1	1,6	3,5
			Gleissolos				
GX	233,4	178,5	70,7	1,0	9,6	2,2	2,7
GM	220,5	182,3	10,5	0,1	4,1	2,1	2,1
			Organossolos				
OX	199,9	143,2	17,2	0,2	8,7	2,4	2,5
			Cambissolos				
CX	124,5	109,6	29,6	0,4	9,0	1,9	2,1
			Planossolos				
SX	87,5	44,5	17,9	0,9	3,2	3,3	3,5
			Luvissolos				
TC	31,5	11,9	9,1	0,3	3,5	4,5	4,6
			Chernossolos				
MT	236,8	151,9	252,8	3,8	44,8	2,7	4,2

*H₂SO₄ 9 mol L⁻¹ (Vettori, 1969)

4.2.5.2 Fe, Al e Mn de óxidos cristalinos e mal cristalizados

Os teores de ferro livre variaram de 2,97 g kg⁻¹, obtido para o Neossolo Quartzarênico (RQ), até 169,0 g kg⁻¹, teor registrado para Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef) (Tabela 10). Os maiores teores estiveram vinculados a solos desenvolvidos sobre basalto e diabásio. Óxidos de ferro com natureza metaestável são esperados em solos mais jovens ou em solos em que a sua transformação a óxidos mais estáveis seja inibida ou retardada (Cornell & Schwertmann, 1996; Hernández & Meurer, 1997). Estes tipos de óxidos destituídos de estrutura cristalina definida e freqüentemente denominados óxidos de ferro pouco cristalinos ou “amorfo”, são os mais reativos do solo, devido ao seu pequeno tamanho e grande superfície específica. Seus teores variaram de 0,05 g kg⁻¹ (Argissolo Vermelho Amarelo – PVA-1) até 25,97 g kg⁻¹ (Chernossolo Argilúvico - MT) (Tabela 10). O MT é um solo relativamente jovem, cujo teor de matéria orgânica na camada superficial foi elevado, e, provavelmente, impediu que os óxidos de ferro se organizassem sob estrutura cristalina mais organizada.

A fração de óxidos pouco cristalinos está incluída naquela extraída por DCB-Na e, por isso, não é inesperado que seus teores tenham sido menores do que os teores de ferro livre (Tabela 10). No mesmo raciocínio, os teores de Fe e de Al extraídos pelo ataque sulfúrico foram maiores do que os dos demais tratamentos. Sendo assim, o uso de oxalato ácido de amônio, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e ácido sulfúrico concentrado constitui um tipo de extração seqüencial, em que diferentes formas dos elementos foram obtidas de acordo com a força do extrator. Logo, a seqüência de teores $Fe_{H_2SO_4} > Fe_{DCB-Na} > Fe_{ox}$ é coerente e esperada (Tabela x), não somente para ferro, mas também para Al e Mn (Tabela x) (Melo & Johas, 1988). A relação Fe_{ox}/Fe_{DCB} , principalmente para os solos mais intemperizados como os Latossolos e os Nitossolos, foi baixa (Tabela 10), e isto está de acordo com a ocorrência predominante de óxidos de ferro com estrutura cristalina. No entanto, a seqüência de reatividade é inversa à seqüência de teores, ou seja, $Fe_{ox} > Fe_{DCB-Na} > Fe_{H_2SO_4}$. Os teores de Mn_2O_3 extraídos em oxalato de amônio, ou seja, aquela porção do manganês que não está na estrutura cristalina de nenhum mineral, mas que também é destituído de organização cristalina própria, variaram de 0,00 até 3,25 g kg⁻¹ (Tabela 10).

Tabela 10. Teores de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), obtidos após dissoluções seletivas com diferentes soluções extratoras

Solos	¹ DCB-Na			³ Reagente de Tamm										⁷ NH ₂ OH.HCl	
	Fe _{DCB}		² Fe cristalino Fe ₂ O ₃	Fe _{ox}		⁴ Fe mal cristalizado Fe ₂ O ₃ Fe ₃ HO ₈ .4H ₂ O		Al _{ox}		⁵ Al mal cristalizado Al ₂ O ₃ Al(OH) ₃		Mn _{ox}		Fe _{ox} /Fe _{DCB}	MnO
						g kg ⁻¹									g kg ⁻¹
LVA-1	19,30	± 0,58	27,41	1,72	± 0,06	2,44	2,92	0,81	± 0,01	0,81	1,54	0,01	± 0,02	0,089	0,02 ± 0,00
LVA-2	13,59	± 0,00	19,30	0,85	± 0,06	1,21	1,45	0,49	± 0,07	0,49	0,93	0,01	± 0,02	0,063	0,04 ± 0,00
LVA-3	21,32	± 0,58	30,27	1,58	± 0,06	2,24	2,69	1,14	± 0,00	1,14	2,16	0,02	± 0,02	0,074	0,06 ± 0,01
LV-1	53,13	± 1,59	75,44	3,07	± 0,19	4,36	5,22	1,59	± 0,02	1,59	3,01	0,04	± 0,05	0,058	0,72 ± 0,04
LV-2	86,58	± 0,43	122,94	6,36	± 0,26	9,03	10,82	3,97	± 0,11	3,97	7,51	0,16	± 0,03	0,073	1,63 ± 0,05
LVef	185,16	± 3,48	262,92	14,87	± 0,69	21,12	25,28	8,61	± 0,33	8,61	16,27	1,14	± 0,14	0,080	13,08 ± 0,03
LVwf	208,17	± 12,75	295,60	19,25	± 1,40	27,34	32,73	9,81	± 0,41	9,81	18,54	0,51	± 0,06	0,092	5,64 ± 0,28
LA-1	19,74	± 2,03	28,03	1,34	± 0,08	1,90	2,28	0,72	± 0,01	0,72	1,35	0,06	± 0,03	0,068	0,97 ± 0,01
LA-2	42,16	± 3,62	59,87	3,45	± 0,14	4,90	5,87	2,55	± 0,00	2,55	4,82	0,03	± 0,01	0,082	0,28 ± 0,00
LWf	113,32	± 6,66	160,91	7,68	± 0,10	10,90	13,05	5,45	± 0,00	5,45	10,30	0,12	± 0,03	0,068	1,19 ± 0,01
PVA-1	3,48	± 0,58	4,94	0,23	± 0,00	0,33	0,39	0,20	± 0,01	0,20	0,38	0,15	± 0,03	0,066	1,94 ± 0,05
PVA-2	5,33	± 1,16	7,57	0,49	± 0,05	0,70	0,83	0,23	± 0,01	0,23	0,44	0,08	± 0,01	0,092	1,13 ± 0,06
PVA-3	32,88	± 0,43	46,69	3,85	± 0,09	5,47	6,55	1,70	± 0,07	1,70	3,21	1,08	± 0,04	0,117	9,29 ± 0,52
PVA-4	8,71	± 0,43	12,37	0,59	± 0,10	0,84	1,00	0,34	± 0,10	0,34	0,65	0,31	± 0,02	0,068	2,76 ± 0,16
PVA-5	45,72	± 0,00	64,92	3,64	± 0,18	5,17	6,18	2,31	± 0,18	2,31	4,36	2,50	± 0,51	0,080	34,99 ± 1,40
PVA-6	32,76	± 1,59	46,52	2,13	± 0,26	3,02	3,61	1,14	± 0,06	1,14	2,16	0,38	± 0,02	0,065	5,08 ± 0,06
PV-1	8,45	± 0,14	12,00	0,82	± 0,09	1,16	1,39	0,26	± 0,01	0,26	0,50	0,09	± 0,01	0,097	2,00 ± 0,26
PV-2	51,3	± 2,75	72,85	3,96	± 0,18	5,63	6,74	1,14	± 0,01	1,14	2,15	1,20	± 0,06	0,077	14,67 ± 1,03
RQ	2,97	± 1,01	4,22	0,33	± 0,11	0,47	0,56	0,22	± 0,03	0,22	0,42	0,00	± 0,00	0,111	0,05 ± 0,01
RL	7,45	± 0,14	10,58	0,78	± 0,17	1,11	1,33	0,43	± 0,01	0,43	0,82	0,15	± 0,02	0,105	2,54 ± 0,16
RR	11,07	± 0,14	15,72	0,91	± 0,11	1,29	1,55	0,63	± 0,02	0,63	1,18	0,46	± 0,04	0,082	6,69 ± 0,07
NX	84,53	± 2,90	120,03	8,25	± 0,02	11,72	14,03	5,49	± 0,33	5,49	10,38	0,09	± 0,02	0,098	1,36 ± 0,11
NVef	192,18	± 2,61	272,90	15,30	± 0,05	21,73	26,01	9,92	± 0,02	9,92	18,75	3,25	± 0,44	0,080	27,41 ± 3,18
GX	27,55	± 0,14	39,12	1,74	± 1,40	2,47	2,95	1,41	± 0,46	1,41	2,67	0,06	± 0,01	0,063	2,72 ± 0,23
GM	4,92	± 0,00	6,99	0,33	± 0,12	0,46	0,55	0,79	± 0,98	0,79	1,50	0,00	± 0,01	0,066	0,20 ± 0,04
OX	9,22	± 0,29	13,09	0,73	± 0,15	1,03	1,23	2,68	± 0,03	2,68	5,07	0,00	± 0,00	0,079	0,30 ± 0,00
CX	19,26	± 0,29	27,35	1,63	± 0,02	2,31	2,77	0,79	± 0,11	0,79	1,49	0,00	± 0,01	0,085	0,08 ± 0,01
SX	18,55	± 0,14	26,34	2,25	± 0,01	3,20	3,83	1,82	± 0,04	1,82	3,44	0,05	± 0,01	0,121	3,68 ± 0,30
TC	8,22	± 0,14	11,67	0,61	± 0,10	0,87	1,04	0,43	± 0,01	0,43	0,81	0,00	± 0,00	0,074	0,85 ± 0,18
MT	113,3	± 5,21	160,89	7,19	± 2,31	10,21	12,22	5,09	± 0,05	5,09	9,62	0,26	± 0,04	0,063	11,95 ± 0,00

¹Ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Loeppert & Inskeep, 1996); ²formas cristalinas de ferro – “ferro livre” Fe₂O₃ (Camargo et al., 1986); estimativa de formas de alumínio mal cristalizadas ³Al(OH)₃ = Al_{ox} x 2,89 (Fontes & Weed, 1996) e ⁴Al₂O₃ (Camargo et al., 1986); estimativa de formas de ferro mal cristalizadas ⁵ferrihidrita – Fe₃HO₈.4H₂O = Fe_{ox} x 1,7 (Partiff & Childs, 1988) e ⁶Fe₂O₃ (Camargo et al., 1986); ⁷hidrocloro de hidroxilamina (Gambrell, 1996)

A porção realmente reativa, e importante no caso de reações com metais, é aquela determinada pelo método da dissolução seletiva com hidrocloreto de hidroxilamina (Chao, 1972). Uma vez que a principal função da solução acidificada de hidrocloreto de hidroxilamina envolve processos de redução e de dissolução, a fração mais prontamente solúvel representa os óxidos de manganês do solo (Chao, 1972). Esta porção é denominada de *manganês facilmente redutível*. Seus teores variaram desde quantidades desprezíveis, como nos Latossolos Vermelho-Amarelos, RQ, GM, OX, Cx e TC, a até teores bastante elevados, como aqueles observados no LVef, PVA-3 e PVA-5, PV-2, NVef, e MT, todos solos desenvolvidos sobre rochas básicas, como basalto e diabásio, a exemplo do que ocorreu com os teores de óxidos de ferro livres (Tabela 10).

4.2.6 Análises Físicas

4.2.6.1 Distribuição granulométrica

Do conjunto total de solos avaliados, 60% apresentaram mais do que 350 g kg⁻¹ de argila (Tabela 11 e Figura 9), considerado o limite inferior da classe textural argilosa Embrapa (1999). Os teores de argila variaram de 40,0 (TC) a 716 g kg⁻¹ (LVwf), apresentando padrão normal de distribuição, com valor médio de 305 g kg⁻¹. No entanto, o intervalo 140-440 g kg⁻¹ foi o que melhor representou o conjunto de solos quanto aos seus teores de argila, cuja mediana é 244 g kg⁻¹ (Anexo B). A adoção de um valor de referência para o teor de argila pode ser útil em várias estimativas de distribuição de metais pesados em solos. Por exemplo, o Instituto Nacional de Saúde Pública e Proteção Ambiental da Holanda (RIVM) estabeleceu, entre outros fatores, que um teor de argila próximo de 250 g kg⁻¹ é suficientemente representativo para imprimir confiabilidade nas estimativas de risco em casos de exposição a solos contaminados (Bockting et al, 1992).

Tabela 11. Distribuição granulométrica, classificação textural, de acordo com as escalas da EMBRAPA (1979) e da USDA (1993), e cor das amostras de terra de conforme a escala Munsell

Solos	Argila	Silte	Areia	EMBRAPA	Classe Textural USDA	Cor (Munsell)		
----- g kg ⁻¹ -----						Matiz	Valor	Croma
Latossolos								
LVA-1	181	40	779	Média	Franco arenosa	6,6YR	4,3	1,1
LVA-2	221	20	759	Média	Franco argilo arenosa	9,4YR	4,1	1,0
LVA-3	202	60	738	Média	Franco arenosa	5,1YR	3,9	1,7
LV-1	201	81	718	Média	Franco argilo arenosa/Franco arenosa	2,6YR	3,6	1,8
LV-2	530	102	368	Argilosa	Argila	3,0YR	4,0	2,3
LVef	684	207	109	Muito argilosa	Muito argilosa	2,6YR	3,5	1,4
LVwf	716	143	141	Muito argilosa	Muito argilosa	1,9YR	3,6	1,8
LA-1	222	40	738	Média	Franco argilo arenosa	9,7YR	4,1	1,2
LA-2	342	60	597	Média	Franco argilo arenosa	7,3YR	3,9	1,3
LAwf	470	123	407	Argilosa	Argila	5,3YR	3,9	1,8
Argissolos								
PVA-1	60	100	840	Arenosa	Areia franca	5,7YR	4,9	2,2
PVA-2	100	320	580	Média	Franco arenosa	6,3YR	5,0	2,4
PVA-3	247	206	547	Média	Franco argilo arenosa	5,6YR	3,9	1,6
PVA-4	202	384	414	Média	Franca	9,3YR	4,5	1,4
PVA-5	366	448	186	Argilosa	Franco argilo siltosa	8,0YR	4,3	1,1
PVA-6	246	123	630	Média	Franco argilo arenosa	7,3YR	4,0	1,4
PV-1	100	341	558	Média	Franco arenosa	6,5YR	4,9	2,3
PV-2	427	427	146	Argilosa	Argilo siltosa	5,9YR	4,1	1,8
Neossolos								
RQ	80	40	880	Arenosa	Areia franca	5,3YR	4,1	1,7
RL	142	346	512	Média	Franca	8,0YR	3,9	0,8
RR	101	302	597	Média	Franco arenosa	7,3YR	4,0	1,2
Nitossolos								
NX	345	182	473	Média	Franco argilo arenosa	3,7YR	3,7	1,6
NVef	658	267	75	Muito argilosa	Muito argilosa	2,7YR	3,6	1,4
Gleissolos								
GX	532	287	181	Argilosa	Argila	0,2YR	5,2	1,9
GM	476	380	144	Argilosa	Argila	6,4YR	3,5	0,5
Organossolos								
OX	275	401	324	Média	Franco argilosa	7,6YR	4,1	0,9
Cambissolos								
CX	243	101	656	Média	Franco argilo arenosa	8,5YR	4,3	1,9
Planossolos								
SX	204	347	449	Média	Franca	8,8YR	4,5	1,6
Luvissolos								
TC	40	240	720	Média	Franco arenosa	7,3YR	4,7	1,7
Chernossolo								
MT	543	251	206	Argilosa	Argila	6,6YR	3,7	1,2

Análise granulométrica pelo método do densímetro Gee & Or (2002); cor seca medida com colorímetro Minolta®

Figura 9 - Diagrama de repartição de classes texturais de horizontes superficiais de alguns solos do Estado de São Paulo

4.2.6.2 Cor

Solos com matizes variando entre 7,5 R e 5YR foram considerados *solos hematíticos*, como os Latossolos LV-1, LV-2, LVef, LVwf e os Nitossolos NVef e NX. Os demais foram considerados *solos goethíticos*, cujos matizes variaram de 7,5YR a 2,5Y (Cornell & Schwertmann, 1986). Outros aspectos da relação existente entre a cor e os tipos e teores de óxidos de ferro, serão abordados no item 4.2.8.2.

4.2.7 Horizontes diagnósticos superficiais

O Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-2) possui horizonte A *proeminente* porque apresentou croma mais escuro do que 5 na amostra seca (Tabela 11), teor de carbono orgânico > 0,6% nos primeiros 25 cm e saturação por bases inferior a 65%. Os horizontes superficiais do Organossolo Háplico (OX) e do Gleissolo Melânico (GM) apresentaram espessura > 20 cm. Seus teores de argila variaram de 0-60% (27,5 e 47,6, respectivamente) e os conteúdos de carbono orgânico respeitaram a relação $\%C \geq 2,00 + (0,040 \times \% \text{argila})$. Como são horizontes superficiais de cor escura, com valor e croma 4,0 ou menor (Tabela 11) e V% (Tabela 7) bem inferior a 65%, os horizontes superficiais do OX e do GM podem ser classificados como horizonte A *húmico*. O reduzido teor de colóides minerais e orgânicos, devido a vegetação pouco abundante, a estrutura em grãos simples, com fraco grau de desenvolvimento, e teores de carbono orgânico inferiores a 0,6%, foram características do horizonte A *fraco* do PVA-1 e do PV-1. O restante dos solos possuem um horizonte A *moderado* como diagnose superficial, porque não se enquadraram no conjunto de definições dos outros seis horizontes diagnósticos de superfície (EMBRAPA, 1999). O horizonte A *moderado* difere dos horizontes A *chernozêmico*, *proeminente* e *húmico* pela espessura e/ou cor e do A *fraco* pelo teor de carbono orgânico e estrutura, e é o mais comum nos solos brasileiros (Oliveira et al., 1992).

4.2.8 Análises mineralógicas

4.2.8.1 Fração argila deferrificada

A *caulinita*, com reflexos intensos principalmente a 0,710 e 0,357 nm, foi o argilomineral presente em todas as amostras (Figuras 10 a 14), com exceção do Neossolo Litólico (RL) (Figura 13). A *gibbsita* foi detectada em 50% das amostras de Latossolos (LV-1, LVef, LVwf, LA-2 e LAwf) e nos Nitossolos (NX e NVef), com reflexo a 0,484 nm mais intenso. Estes minerais são de ocorrência freqüente em solos intemperizados (Antonello, 1988). Com reflexos primários a 1,00 e secundários a 0,333 nm, a *mica*, além da caulinita, esteve presente na fração argila deferrificada de 50% dos Argissolos (PVA-2, PVA-4, PVA-5 e PV-1) (Figuras 11 e 12), sendo observada também nos Neossolos RL e RR (Figura 14), no Planossolo SX e no Luvisolo TC (Figura 14). A mica, detectada por intensos reflexos a 1,00 e a 0,33 nm, principalmente nas amostras saturadas com Mg, tem sido melhor identificada como *illita*, um mineral de argila 2:1 potássico, não-expansivo e dioctaédrico (Fanning et al., 1989). Adicionalmente, argilominerais 2:1 do tipo *vermiculita com hidróxi-entrecamadas* (hydroxi-interlayered vermiculite – *HIV*) foram identificadas nas amostras do PVA-5 (Figura 12), do RL (Figura 13) e do TC (Figura 14) (reflexos a 1,43 nm). Apesar de sua freqüente ocorrência em solos ácidos, são minerais de difícil identificação, o que levou ao uso de várias denominações para sua descrição, como por exemplo clorita secundária, vermiculita ou esmectita cloritizada, entre outras, mas o nome do mineral 2:1 básico, acrescido do termo hidróxi-Al entrecamadas tem sido recomendado (Kämp et al., 1995). Micas e HIV foram minerais típicos dos solos menos intemperizados (Antonello, 1988).

4.2.8.2 Fração argila concentrada em óxidos de ferro

Somente as amostras dos Latossolos e de alguns solos cuja representatividade dos óxidos de Fe foi marcante ($\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{H}_2\text{SO}_4)} > 30 \text{ g kg}^{-1}$ Tabela 9), foram analisadas por difratometria de raios-X. Invariavelmente, *hematita* (Hm) e *goethita* (Gt) foram os dois óxidos de ferro predominantes (Figuras 15 e 16).

Figura 10 - Difrátogramas de raios—X da fração argila deferriificada dos Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA-1, LVA-2 e LVA-3), dos Latossolo-Vermelho (LV-1 e LV-2) e do Latossolo Vermelho Eutroférrico (LVef); Ct - caulinita; Gb - gibbsita

Figura 11 - Difratomogramas de raios—X da fração argila deferrificada do Latossolo Vermelho Acriférico LVwf, dos Latossolos Amarelos (LA-1 e LA-2), do Latossolo Amarelo Acriférico e dos Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA-1 e PVA-2); Ct - caulinita; Gb – gibbsita; Il – illita

Figura 12 - Difrátogramas de raios—X da fração argila deferrificada dos Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA-3, PVA-4, PVA-5 e PVA-6) e dos Argissolos Vermelhos (PV-1 e PV-2); Ct - caulinita; Gb – gibbsita; II – illita; HIV – vermiculita com hidroxí entrecamadas

Figura 13 - Difrátogramas de raios—X da fração argila deferrificada do Neossolo Quartzarênico (RQ), Neossolo Litólico (RL), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Háplico (NX), Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef) e do Gleissolo Háplico (GX); Ct - caulinita; Gb – gibbsita; II – illita; HIV – vermiculita com hidroxi entrecamadas

Figura 14 - Difrátogramas de raios—X da fração argila deferrificada do Gleissolo Melânico (GM), do Organossolo Háplico (OX), do Cambissolo Háplico (CX) Planossolo Háplico (SX), do Luvissolo Crômico (TC) e do Chernossolo Argilúvico (MT): Ct - caulinita; Il – illita; HIV – vermiculita com hidroxí entrecamadas

Figura 15 – Difrátogramas de raios-X da fração argila concentrada em óxidos dos Latossolos; Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio

Figura 16 – Difrátogramas de raios-X da fração argila concentrada em óxidos dos Argissolos, dos Nitossolos e do Chernossolo; Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio

Os teores de hematita e de goethita, estimados pela intensidade dos reflexos obtidos por difratometria de raios-X, variaram de 0,53 a 218,18 e de 13,72 a 102,07 g kg⁻¹, respectivamente (Tabela 12). Mesmo que ambientes tropicais sejam favoráveis ao acúmulo de óxidos de ferro, é comum que seus teores variem desde muito baixos a até extremamente altos (Kämpf et al., 1988).

Tabela 12. Estimativas dos teores de hematita (Hm) e de goethita (Gt) e parâmetros de cristalinidade

Solo	Hm	Gt	Gt/Gt+Hm	¹ DMC				² LMA				³ SI	
	-----g kg ⁻¹ -----			Gt ₁₁₀	Gt ₁₁₁	Hm ₀₁₂	Hm ₁₁₀	Gt ₁₁₀	Gt ₁₁₁	Hm ₀₁₂	Hm ₁₁₀	Gt	Hm
					nm					(cm ²)		(mols%)	
LVA-1	2,36	18,05	0,873	19,7	25,8	240,6	245,6	0,45	0,35	0,10	0,15	31,74	9,89
LVA-2	0,53	14,20	0,961	36,7	16,3	83,6	214,9	0,30	0,48	0,05	0,10	18,17	7,06
LVA-3	7,11	14,67	0,650	41,5	22,7	87,4	43,0	0,28	0,38	0,20	0,26	33,78	1,43
LV-1	33,14	29,29	0,443	23,3	865,7	52,0	35,0	0,40	0,12	0,25	0,29	30,32	10,04
LV-2	63,05	48,51	0,409	19,7	216,3	37,0	46,4	0,45	0,10	0,30	0,25	31,10	0,07
LVef	218,18	13,72	0,054	119,4	246,8	19,8	35,1	0,18	0,15	0,45	0,29	13,07	10,04
LVwf	167,17	54,53	0,227	19,7	347,0	37,0	46,5	0,45	0,11	0,30	0,25	66,33	10,04
L A-2	2,28	49,61	0,951	36,7	78,7	972,0	20,9	0,30	0,20	0,12	0,40	33,64	4,38
LAwf	23,46	102,07	0,796	22,5	12,1	119,9	46,5	0,41	0,60	0,18	0,25	28,07	10,04
PVA-3	25,15	37,23	0,571	19,7	247,3	120,3	46,5	0,45	0,15	0,18	0,25	37,88	7,21
PVA-6	0,90	45,11	0,978	25,1	108,2	55,0	78,1	0,38	0,18	0,01	0,20	36,02	1,43
PV-2	21,44	34,19	0,589	36,7	11,0	76,9	46,5	0,30	0,65	0,21	0,25	34,65	8,56
NX	27,88	70,28	0,694	25,1	864,3	120,0	78,2	0,38	0,12	0,18	0,20	9,42	8,56
NVef	174,94	20,61	0,096	51,6	91,0	23,4	29,6	0,25	0,19	0,40	0,32	15,92	14,59
MT	77,05	47,89	0,359	68,2	78,7	25,3	78,1	0,22	0,20	0,38	0,20	35,72	1,43

¹Diâmetro médio do cristalito (Schwertmann & Latham, 1986); ² Largura a meia altura do pico (Peña & Torrent, 1984);

³Substituição isomórfica (Schulze, 1984; Schwertmann et al., 1979)

Os teores de hematita estiveram correlacionados com os teores de óxidos de ferro extraídos por DCB-Na ($r=0,92$ $p<0,0001$). No entanto, nenhuma correlação foi observada para a goethita (Figura 17). O tipo de óxido, sua cristalinidade e intensidade da substituição isomórfica por Al são importantes fatores na dissolução da hematita e da goethita (Fontes & Weed, 1996a). Vários trabalhos mostraram a dissolução preferencial da hematita em comparação com a goethita (Schwertmann & Latham, 1986; Torrent et al., 1987). No entanto, taxas de dissolução de goethitas pobremente cristalinas são maiores quando comparadas às das mais cristalinas, e a

intensidade de substituição por Al pode tornar a goethita menos solúvel (Schwertmann, 1991).

Figura 17 - Relação entre os teores de óxidos de Fe livres, extraídos por DCB-Na, e teores de hematita e de goethita, estimados por difratometria de raios-X

O fenômeno de substituição isomórfica é caracterizado pelo deslocamento do Fe^{3+} (raio iônico = 0,065 nm) pelo Al^{3+} (raio iônico = 0,054), produzindo contração da cela unitária dos óxidos (Schwertmann & Kämpf, 1985). Sua ocorrência foi mais freqüente e intensa nas goethitas do que em hematitas (Tabela 12), como já tinha sido observado por Fontes & Weed (1996a). A substituição por Al nas hematitas variou de 0,07 a 14 mols %, enquanto nas goethitas a variação foi de 9 a 38 mols % (Tabela 12). A quantidade de Al presente na estrutura da goethita normalmente varia de 15-36 mols% e é maior do que na hematita, que pode variar de 4 a 17 mols% (Schwertmann & Kämpf, 1985). O grau de substituição isomórfica na goethita do Latossolo Vermelho Acriférico (LVwf) foi mais intenso do que os das demais e, aparentemente, não há registros na literatura de um valor excessivamente alto como o de 66 mols % (Tabela 12). A diminuição da cristalinidade em função da maior ocorrência de substituição isomórfica, pode elevar muito a superfície específica da goethita, podendo alcançar até $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Fontes & Weed, 1996a). A magnitude do grau de substituição parece estar relacionado com a intensidade de dessilicização dos Oxisolos. Altos valores de substituição por Al foram encontrados entre os

Acrustox, ou seja, solos com caráter *ácrico*, extremamente dessilicatados, especialmente os mais amarelados (Schwertmann & Kämpf, 1985).

Os valores da relação Fe_{ox}/Fe_{DCB} foram relativamente baixos (Tabela x), indicando o predomínio das formas cristalinas de óxidos de ferro (Fontes & Weed, 1996a). No entanto, Kämpf et al. (1988) indicaram que valores $<0,03$ para esta relação são mais comuns, principalmente em amostras de horizontes B_w de Latossolos, onde a ocorrência da ferrihidrita é de pouca significância. Embora baixos, os valores de Fe_{ox}/Fe_{DCB} foram maiores do que 0,03, o que aponta para a ocorrência mais expressiva de óxidos amorfos do que aquela prevista para horizontes subsuperficiais (Kämpf et al. (1988). O fato de as amostras serem provenientes de horizontes superficiais de áreas poucos perturbadas e, conseqüentemente, com teores relativamente altos de matéria orgânica, certamente explica a maior ocorrência de formas pouco cristalinas, em virtude da inibição da cristalização como conseqüência do efeito da matéria orgânica (Cornell & Schwertmann, 1996).

Cores mais amareladas, na faixa de 2,5Y a 10YR, são típicas da ocorrência de goethita e cores avermelhadas (2YR a 5R) são indicativos da ocorrência de hematita, mesmo que em pequenas quantidades (Peña & Torrent, 1984; Kämpf et al., 1988; Partiff & Childs, 1988). As tonalidades amarelas, vermelhas e amarronzadas dos solos são devido à proporção de goethita e de hematita. A proporção dos óxidos dominantes foi avaliada pela relação $Gt/(Gt+Hm)$, que variou de 0,096 a 0,978 (Tabela 12), tal como verificado por Kämpf et al. (1988) em Latossolos. A relação $Gt/Gt+Hm$ foi avaliada em relação à cor dos Latossolos (Tabela 11), cujos matizes, que variaram de 1,9 a 9,7YR, indicaram a ocorrência de solos goethíticos, hematíticos e/ou associações.

A relação entre os matizes e o quociente $Gt/(Gt+Hm)$ (Figura 18) mostrou que o tipo de óxido de Fe determina a cor dos solos. A boa correlação do teor de Hm com o matiz ($R^2=0,87^{**}$) (Figura 18), que por sua vez apresentou boa correlação com os índices de cor (Figura 19), reforça a indicação da Hm como a responsável pela coloração dos solos, mesmo em amostras superficiais, onde seu efeito poderia ser mascarado pela matéria orgânica. Os teores de Hm e de Gt podem ser estimados a partir do fator vermelho (FV), em função de sua boa correlação com a razão $Hm/Hm+Gt$ ($R^2=0,96$) e de sua reconhecida relação com o matiz (Kämpf & Schwertmann, 1983).

Figura 18 - Relação entre o matiz Munsell (cor seca por colorimetria), a relação $Gt/(Gt+Hm)$, determinada a partir da área dos reflexos dos óxidos por difratometria de raios-X, e os teores de hematita de nove Latossolos

Almeida et al. (2003) encontraram excelente relação entre matiz e a razão $Hm/Hm+Gt$ em diferentes horizontes de Latossolos Brunos e Vermelho Férricos do Sul do Brasil (Almeida et al., 2003). Encontrou-se boa correlação entre a relação $Gt/(Gt+Hm)$ e os indicadores IV e FV da cor dos solos, particularmente para os Latossolos (Figura 19).

Figura 19 - Relação entre os índices de cores (fator vermelho - FV e índice vermelho - IV), a relação $Gt/(Gt+Hm)$, e os matizes YR, determinados por colorimetria, para 9 Latossolos

Os valores do diâmetro médio do cristalito (DMC_{111} e DMC_{110}) para goethitas variaram de 11 a 865 nm (Tabela 12) e não mostraram a relação 1:1 inerente ao desenvolvimento similar do cristal ao longo dos três eixos cristalográficos, muito comum para goethitas sob condições naturais. O DMC_{111} foi superior ao DMC_{110} , indicando que as goethitas possuem morfologia acicular, com desenvolvimento preferencial no eixo z (Kämpf et al., 1988). O DMC_{110} das hematitas geralmente apresentou maiores valores (Tabela 12), indicando maior desenvolvimento dos cristais no eixo x-y. Esse tipo de desenvolvimento cristalino é típico de ambiente com alta concentração de Al (Barron & Torrent, 1984). Como o DMC é inversamente correlacionado com a superfície específica dos óxidos (Torrent et al., 1990), solos como o LV-2, LVef, LVwf, NVef e MT certamente terão maior superfície de exposição para reações de adsorção em função tanto dos baixos valores de DMC (Hm_{012}), como dos maiores teores de hematita (Tabela 12).

4.3 Isotermas de adsorção

4.3.1 Tipos de isotermas de adsorção

Isotermas de retenção de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para vários solos estão dispostas nas Figuras 19 a 32. O modelo de Freundlich descreveu adequadamente os resultados de adsorção dos metais obtidos experimentalmente, exibindo altos coeficientes de determinação ($p < 0,01$). Cunha et al. (1994) testaram a aplicação das isotermas de Freundlich, de Langmuir e de Temkin na descrição da adsorção de zinco por oxissolos, alfissolos e ultissolos, muitos deles semelhantes aos solos empregados neste estudo. Os autores verificaram que a isoterma de Freundlich foi a que melhor ajustou os resultados experimentais. A adsorção de Cr(III) por Latossolos foi adequadamente reproduzida pela isoterma de Freundlich, como mostrado por Alcântara e Camargo (2001) em um dos poucos trabalhos sobre adsorção de Cr em solos brasileiros. O formato das isotermas pode indicar algo a respeito do mecanismo de adsorção (Giles et al., 1974). deste tipo foram pouco freqüentes para Cd [(PVA-1, PVA-2, PV-1, TC) (Figuras 19 e 20)], Co [(PVA-1) (Figura 22)] e Cu [(LVA-1, RQ) (Figura 25)], mas descreveram a adsorção de Cr (Figuras 23 e 24) e de Zn (Figuras 31 e 32)

Figura 19 - Isothermas de adsorção de Cd: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 20 - Isothermas de adsorção de Cd: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 21 - Isothermas de adsorção de Co: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 22 - Isothermas de adsorção de Co: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 23 - Isothermas de adsorção de Cr: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 24 - Isothermas de adsorção de Cr: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 25 - Isothermas de adsorção de Cu: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 26 - Isothermas de adsorção de Cu: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 27 - Isotermas de adsorção de Ni: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 28 - Isothermas de adsorção de Ni: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 29 - Isotermas de adsorção de Pb: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 30 - Isothermas de adsorção de Pb: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 31 - Isotermas de adsorção de Zn: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Figura 32 - Isothermas de adsorção de Zn: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

por vários solos (LV-2, LA-1, LA-2, LAwf, PV-2, NX, NVef, GM, OX, OX, CX, SX, TC e MT). Por este motivo, os valores de K_d para estes metais, especificamente nestes solos, foram obtidos pelo cálculo da tangente às isotermas. Pombo (1995) obteve curvas tipo-L quando descreveram a adsorção de Cd por solos do Rio Grande do Sul fazendo uso da isoterma de Freundlich. Notou que a isoterma tipo-L poderia ser subdividida em duas porções lineares, que identificariam mais de um sítio ou mecanismo envolvidos na adsorção de Cd. No entanto, Pombo (1995) utilizou doses extremamente elevadas de Cd, de até 281 mg L⁻¹.

As curvas do tipo-H descrevem fenômenos de adsorção de alta afinidade, como aqueles identificados para Cd no RL, RR e no TC (Figura 20), para Co no LV-1, PVA-4, PVA-5, PV-1, RQ, RR, RL, NX e NVef 9 (Figuras 21 e 22), para Cr no LVwf, LAwf, e no NVef (Figuras 23 e 24), para Cu no LVA-2 LA-2, PVA-1, PV-1 e no CX (Figuras 25 e 26), para Ni no LV-1, LV-2, LVwf, LA-1, PVA-4 e no TC (Figuras 27 e 28), para Pb no LVA-1 e no RQ (Figuras 29 e 30) e para Zn no LVA-3, LVwf, RQ, RL e no MT (Figuras 31 e 32). A estas isotermas aplicou-se o ajuste linear que, quando apresentou um coeficiente de determinação maior do 0,95, significativo a 1%, forneceu o valor de K_d sem a necessidade de aplicação da tangente. Essas isotermas estão associadas a reações de adsorção de alta afinidade, que por sua vez estão relacionados com os sítios mais energéticos (Giles et al., 1974). Dias et al. (2001) obtiveram curvas de adsorção tipo-H quando aplicaram a isoterma de Freundlich na descrição da adsorção de Cd por um Nitossolo Vermelho Eutroférico. Assim como Pombo (1995), os autores também obtiveram curvas tipo-L a adsorção de Cd foi analisada em Latossolos extremamente intemperizados.

As curvas que sugerem que o número de sítios disponíveis permanece constante ao longo de toda a amplitude de concentração do soluto, são chamadas de isotermas tipo-C, isto é, de inclinação constante e que atendem diretamente ao conceito do modelo do coeficiente de distribuição. Estas isotermas não foram observadas somente para as exceções anteriormente comentadas, mas foram muito comuns para descrever, sobretudo, o comportamento de Cu (Figuras 25 e 26) e de Pb (Figuras 29 e 30). Essas isotermas forneceram diretamente o coeficiente de distribuição quando foram ajustadas para modelos lineares, cujos ajustes renderam coeficientes de determinação acima de 0,99, sempre significativos a 1%. Silveira & Alleoni (2003) obtiveram excelentes ajustes dos resultados de adsorção de Cu pela

isoterma de Freundlich e verificaram que a inclinação das curvas de adsorção foi mais acentuada para as menores concentrações iniciais do elemento adicionado ao solo. Os autores utilizaram doses de Cu que variaram de 5 a 800 mg L⁻¹. Com o aumento da concentração, quantidades menores de Cu puderam ser adsorvidas, sugerindo que a adsorção de Cu ocorreu em dois estágios, com a saturação de diferentes sítios de adsorção (Jordão et al., 2000). Provavelmente, com o aumento da concentração do metal, mais sítios foram sendo ocupados e a retenção de Cu tornou-se cada vez mais difícil e, de acordo com Silveira & Alleoni (2003), esse comportamento começa a ser observado a concentrações elevadas de Cu, normalmente superiores a 20 mg L⁻¹. Assim, nas circunstâncias em que se desenvolveram os experimentos, ou seja, baixas concentrações iniciais, admitiu-se que as isotermas de Cu (Figuras 25 e 26) estejam indicando que um único estágio, envolvendo os sítios de maior energia, caracterizou a adsorção de Cu pelos solos. O mesmo raciocínio explicou o comportamento das isotermas de Pb (Figuras x e x).

4.3.2 Coeficientes n e K_f de Freundlich

Na ausência de evidências consistentes sobre a natureza dos mecanismos, os coeficientes K_f e n fornecidos pela equação exponencial não linear de Freundlich são considerados os melhores parâmetros descritivos (Buchter et al., 1989). Coeficientes n e K_f de Freundlich, provenientes da análise de regressão não-linear da adsorção de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, para todos os solos, estão agrupados na Tabela 13.

O intuito deste ajuste foi verificar o comportamento do coeficiente n da equação exponencial, o qual, para o modelo linear do coeficiente de distribuição, deve estar próximo da unidade. Variações nos valores de n da isoterma de Freundlich mostraram que os elementos foram adsorvidos sob diferentes níveis de energia, corroborando Buchter et al. (1989) e Yuan (2003).

Desvios da linearidade, identificados por valores de n diferentes de 1, provavelmente descreveram situações em que os sítios mais ativos da superfície sólida tornaram-se ocupados, dificultando a adsorção adicional, ou à mesma taxa, dos elementos em solução. A adsorção da maioria dos metais pelos solos foi bem descrita por isotermas tipo-H e tipo-C ao longo de toda a faixa de concentração estudada.

Tabela 13. Parâmetros n e K_f obtidos do ajuste do modelo de Freundlich aos resultados experimentais da adsorção de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Solos	K_f							n						
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	-----L kg ⁻¹ -----													
	Latossolos													
LVA-1	54	7	543	807	17	659	8	0,60	0,92	0,46	0,58	0,86	0,72	0,94
LVA-2	296	21	284	2472	58	736	20	0,49	0,85	0,67	0,47	0,79	0,86	0,87
LVA-3	426	195	332	333	37	641	5056	0,75	0,86	0,50	1,10	0,77	1,38	0,47
LV-1	1521	1566	1868	3293	435	7028	3785	0,70	0,65	0,23	0,68	0,91	0,57	0,79
LV-2	378	147	3384	4063	351	2524	2506	0,69	0,81	0,36	0,57	0,75	0,84	0,36
LVef	18965	3356	49	1204	2089	7885	42049	0,37	1,36	0,65	0,92	0,75	1,00	0,34
LVwf	424	151	6005	5942	349	5095	411	0,71	0,87	0,44	0,45	0,81	1,04	0,82
LA-1	872	230	1980	1083	365	2535	287	0,69	0,87	0,43	0,78	0,83	0,80	0,76
LA-2	207	27	3494	1259	66	1155	210	0,50	0,86	0,28	0,69	0,78	0,80	0,61
LWf	408	190	7452	7097	111	12789	1077	0,67	0,82	0,37	0,47	0,81	0,52	0,61
	Argissolos													
PVA-1	839	214	20	521	236	3595	280	0,38	0,67	0,63	0,87	0,71	0,64	0,68
PVA-2	924	297	48	427	285	1508	300	0,50	0,74	0,54	0,93	0,79	0,83	0,80
PVA-3	2526	7137	65	5855	3710	5581	4548	0,78	0,74	0,57	0,38	0,44	0,83	0,47
PVA-4	1313	604	328	763	678	5325	522	0,65	0,75	0,44	1,16	0,76	0,82	0,67
PVA-5	2788	8619	103	2717	552	3576	5120	0,82	0,43	0,60	0,82	1,00	1,18	0,60
PVA-6	2561	5676	251	6929	4533	6179	18530	0,75	0,38	0,47	0,49	0,40	0,58	0,17
PV-1	274	25	350	396	90	1394	74	0,58	1,03	0,37	0,85	0,87	0,86	0,90
PV-2	1556	530	1349	5820	1023	9485	1612	0,98	0,89	0,39	0,75	0,81	0,60	0,83
	Neossolos													
RQ	133	11	392	1525	19	652	569	0,43	0,81	0,46	0,41	0,84	0,71	0,34
RL	1185	894	1852	234	256	4521	1398	0,69	0,64	0,23	1,12	0,97	0,62	0,50
RR	1182	997	88	4501	1466	2924	2711	0,64	0,61	0,52	0,49	0,56	0,68	0,40
	Nitossolos													
NX	2165	2207	3760	4295	700	6724	9181	0,82	0,66	0,28	0,41	0,91	0,56	0,21
NVef	2746	530	2199	388	116	6428	8628	0,75	1,03	0,38	1,94	1,62	1,06	0,53
	Gleissolos													
GX	315	543	2734	404	363	8979	717	0,78	0,63	0,47	1,08	0,80	0,47	0,58
GM	628	206	2027	6355	150	7891	355	0,67	0,78	0,30	0,65	0,97	0,44	0,67
	Organossolos													
OX	242	68	2842	5907	170	2355	2008	0,73	0,86	0,36	0,29	0,83	0,77	0,31
	Cambissolos													
CX	168	52	732	1345	65	7083	123	0,55	0,74	0,58	0,66	0,81	0,26	0,68
	Planossolos													
SX	716	158	359	1289	423	8621	2435	0,70	0,92	0,44	1,13	0,85	0,58	0,41
	Luvissolos													
TC	693	157	234	333	397	7474	2270	0,50	0,77	0,36	1,00	0,67	0,29	0,32
	Chernossolos													
MT	10839	8010	2247	7076	1150	14095	846	0,22	0,35	0,34	0,57	0,92	0,20	0,71

No entanto, as concentrações inicialmente empregadas parecem ter sido excessivas, principalmente para Cr e Cd, cujas isotermas apresentaram curvatura logo nas primeiras doses para muitos solos, o que pôde ser confirmado pelos baixos valores de n apresentados pela maioria das isotermas dos dois metais (Tabela 13). Dos 15 elementos estudados por Buchter et al. (1989), o Cr, avaliado na forma de oxiânion CrO_4^{2-} , apresentou o menor valor de n , seguido do Cd. Os autores, em muitos solos, não conseguiram obter o termo estimado de K_f para Cr, em função de não ter sido registrada adsorção do metal. Apesar da linearidade das curvas de Cu, seus valores de n não foram muito elevados. Buchter et al. (1989) obtiveram valores de n para a reação de adsorção de Cu que variaram de 0,47 a 1,42, que foram muito semelhantes para todos os metais de transição. Eles verificaram ainda que somente o Pb

apresentou grande afinidade pelo solo, como também pode ser verificado pelos seus valores de n na Tabela 13.

4.4 Coeficientes de distribuição (K_d)

4.4.1 Resumo estatístico e análise exploratória dos dados

As medidas estatísticas para todos os atributos químicos, físicos e mineralógicos, estão contidos no Anexo B. Foram selecionados como variáveis independentes os seguintes atributos: teor de argila, teor de matéria orgânica (MO), pH medido em água ($\text{pH}_{\text{água}}$), capacidade de troca catiônica efetiva obtida pelo método indireto (CTC_e), teores de óxidos de ferro livres, teores de Fe, Al e de Mn pouco cristalinos e teores de Mn facilmente redutível. A escolha foi justificada pela grande influência destes atributos nos fenômenos de adsorção de metais. A distribuição dos dados relativos a maioria destas variáveis, quando foram considerados todos os solos ($n=30$), não apresentaram um comportamento muito próximo da distribuição normal teórica, assim como os resultados das variáveis dependentes referentes aos valores de K_d dos metais (Anexo B).

A análise de variância no ambiente SAS LAB (SAS, 1996), com base em todos os resultados, apontou para algumas violações das suposições requeridas e sugeriu ou a transformação dos resultados ou a eliminação de observações influentes. A transformação resultou em valores negativos, principalmente para os teores de Fe_{DCB} , Fe_{ox} , Al_{ox} , Mn_{ox} e MnO . O ajuste dos dados experimentais à distribuição normal teórica é apenas aproximado (Warrick & Nielsen, 1986), e uma melhor aproximação foi adquirida com a eliminação de resultados periféricos. Mesmo assim, a ausência de distribuição normal não é crítica em análise multivariada (Fadigas et al., 2002), e então optou-se por não transformar os resultados para a geração das equações de regressão múltipla. Os resultados de K_d apresentaram distribuição log-normal e, por isso, a apresentação de valores de $\log K_d$ é mais comum.

4.4.2 Valores de K_d

As menores variações nos valores absolutos de K_d (Tabela 14) foram registradas para o Pb (uma ordem de magnitude – 121 a 7020 L kg⁻¹) e para o Ni (duas ordens de magnitude - 6 a 998 L kg⁻¹). Variações de quatro ordens de magnitude foram observadas para Cd (7-14339 L kg⁻¹), Co (2-34473 L kg⁻¹) e para Cr (1-21267 L kg⁻¹). Coeficientes de distribuição de zinco estiveram entre 5 a 123849 L kg⁻¹, variando cinco ordens de magnitude. As variações foram decorrentes de alguns valores considerados marginais (Tabela 14).

Os menores valores de K_d estiveram foram dos solos com baixos teores de argila e de matéria orgânica (Tabelas 8 e 11), tais como o Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-1), o Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-1) e o Neossolo Quartzarênico (RQ). Outros solos, tais como o Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-2), os Neossolos Litólico (RL) e Regolítico (RR) e o Luvisolo Crômico (TC), mesmo com baixos teores de argila, apresentaram valores significativos de K_d , por vezes mais elevados do que solos mais argilosos. Aqueles solos possuem minerais de argila do tipo 2:1 em sua constituição mineralógica (Figuras 11, 13 e 14), indicando que o aspecto qualitativo da fração argila é tão importante quanto o aspecto quantitativo. Os valores mais altos de K_d foram, na sua maioria, considerados periféricos, e estiveram associados, principalmente com o Latossolo Vermelho Acriférico (Cd, Ni, Pb e Zn) e com o Chernossolo Argilúvico (Cr e Cu).

O limite inferior da faixa de variação dos valores de K_d está bem próximo daqueles compilados por Sauvé et al. (2000) (Tabela 4), mas os valores máximos mostrados pelos autores são, em geral, uma ordem de magnitude superiores aos mais elevados valores de K_d mostrados na Tabela 14.

Ao se avaliarem os valores médios calculados para o conjunto de resultados, desconsiderando os valores extremos, observou-se que o valor de K_d de Pb, além de ser o maior, ainda diferiu de todos os valores de K_d dos demais elementos. Os valores médios de K_d de Cd e de Cu não diferem, mas o K_d Cd é similar aos dos demais elementos (Co, Cr, Ni e Zn). Apesar da exclusão dos valores periféricos, os valores da média aritmética pareceram ainda influenciados por valores extremos, haja vista as diferenças entre estes valores e os valores da mediana.

Tabela 14. Valores absolutos de coeficientes de distribuição de metais pesados

Solos		$K_d, L\ kg^{-1}$						
		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Latossolos								
1	LVA-1	28	3	99	220	6	130	5
2	LVA-2	31	6	85	480	21	364	7
3	LVA-3	203	81	55	496	7	1715	423
4	LV-1	1421	304	43	1363	265	3506	1947
5	LV-2	140	39	930	1751	101	1495	66
6	LVef	14339	5647	257	1097	998	7020	123849
7	LVwf	177	62	4178	1749	111	5234	144
8	LA-1	449	101	1000	453	134	1238	97
9	LA-2	23	9	304	772	13	407	13
10	LAwf	179	57	7566	2222	58	3703	107
Argissolos								
11	PVA-1	118	19	1	469	61	1185	42
12	PVA-2	221	108	4	280	109	859	144
13	PVA-3	2217	11755	6	1114	458	3895	675
14	PVA-4	774	268	100	1293	196	3488	129
15	PVA-5	2850	34473	8	1628	482	4542	2221
16	PVA-6	1500	572	8	1922	444	3222	2974
17	PV-1	39	27	87	317	35	733	35
18	PV-2	1309	289	202	3442	402	5687	1037
Neossolos								
19	RQ	7	2	54	105	8	121	8
20	RL	655	125	50	331	212	1907	187
21	RR	654	132	2	841	183	1574	277
Nitossolos								
22	NX	1207	570	377	715	558	2683	8037
23	Nvef	1641	656	9990	3371	957	6514	7349
Gleissolos								
24	GX	145	64	354	529	123	2709	82
25	GM	226	62	19988	3044	113	2356	81
Organossolos								
26	OX	100	27	115	416	58	1049	32
Cambissolos								
27	CX	19	16	139	574	32	379	32
Planossolos								
28	SX	302	90	106	1605	174	4304	204
Luvissolos								
29	TC	176	31	34	519	47	965	52
Chernossolos								
30	MT	3019	2085	21267	4598	786	6368	569
média	⁽¹⁾ n=30	1139	1923	2246	1257	238	2645	5027
	⁽²⁾ sem outliers	600bc	214c	108c	1142b	163c	2645a	185c
	⁽³⁾ mediana	223	85	103	807	118	2131	137

Valores médios acompanhados por letras iguais não diferem pelo teste de Tukey a 5%; ¹média de todos os solos; ²média desconsiderando os valores excessivamente influentes; ³mediana de todos os solos; valores em negrito e itálico foram considerados influentes e não foram considerados nos modelos de regressão

A mediana dos valores de K_d foi considerada a melhor medida de dispersão, e encontrou-se a seguinte ordem de afinidade: Pb>>>Cu>>Cd>Zn≡Ni≡Cr>Co.

Para um dado metal, os valores de K_d variaram significativamente entre as amostras e, para uma determinada amostra, os valores de K_d variaram entre os metais. As diferenças foram atribuídas ao tipo de solo, mais especificamente aos seus atributos, e à natureza do metal. O Pb apresentou comportamento particular, diferente dos demais metais, notado pelo maior valor de K_d . Isso indicou que o Pb apresentou maior afinidade pela fase sólida e, provavelmente, é o elemento com menor potencial de figurar na solução do solo. Ademais, nenhum valor de K_d de chumbo foi considerado influente, e sua variação esteve entre $121\text{-}7020\text{ L kg}^{-1}$, ou seja, três ordens de magnitude. Sauv et al. (2000) reportaram variaes de coeficientes de distribuio para Pb muito maiores do que aquelas aqui encontradas. Valores de K_d de Pb podem variar at cinco ordens de magnitude, de acordo com a amplitude $60\text{-}2304762\text{ L kg}^{-1}$ publicada pelos autores.

Valores log-transformados de K_d so mais utilizados em referncias bibliogrficas, provavelmente em virtude de sua distribuio estar prxima daquela considerada normal (Anexo B). Os valores de $\log K_d$ (Tabela 15) aparentemente so menos heterogneos, mas, de acordo com o teste de Tukey a 5%, a mdia de $\log K_d$ Pb difere da dos demais, seguido pela do Cu, que tambm no similar a nenhum outro. Os valores de $\log K_d$ de Cd e de Zn no diferem pelo teste de mdias, mas o $\log K_d$ de Zn tambm semelhante ao do Co, Cr e do Ni. A diferena entre os valores mdios e os da mediana diferiram menos aps a transformao logartmica dos resultados, mas os valores de $\log K_d$ de Cr e de Co foram influenciados pelos valores marginais. As medianas dos valores de $\log K_d$ sugerem a seguinte ordem de afinidade: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} \cong \text{Cr} > \text{Co}$.

De acordo com experimentos de adsoro competitiva, o consenso que Pb, Cu e Cr sejam mais fortemente retidos do que Zn, Ni e Cd (King, 1988; Welp & Brummer, 1999; Pardo, 2000). No entanto, h relatos de que o Cr pode ser fortemente ou fracamente retido pelo solo, e essas diferenas decorrem do uso de formas catinicas (Cr^{3+}) ou aninicas (CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) nos experimentos (Gomes & Fontes, 2001), sendo as ltimas as menos adsorvidas. Vrios autores estudaram a adsoro de metais pesados em camadas superficiais do solo e indicaram que Cd e Ni esto entre os elementos mais mveis (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Alloway, 1990). Estudando solos tropicais brasileiros, Gomes et al. (2001) verificaram, com base na anlise dos coeficientes de distribuio, que a sequncia de seletividade variou

Tabela 15. Valores log-transformados de coeficientes de distribuição de metais pesados

Solos		logK _d , L kg ⁻¹						
		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Latossolos								
1	LVA-1	1,447	0,508	1,995	2,342	0,744	2,113	0,657
2	LVA-2	1,497	0,781	1,931	2,681	1,312	2,561	0,850
3	LVA-3	2,308	1,906	1,736	2,696	0,861	3,234	2,626
4	LV-1	3,153	2,483	1,630	3,134	2,423	3,545	3,289
5	LV-2	2,146	1,590	2,968	3,243	2,004	3,175	1,820
6	LVef	4,157	3,752	2,410	3,040	2,999	3,846	5,093
7	LVwf	2,247	1,792	3,621	3,243	2,046	3,719	2,158
8	LA-1	2,652	2,006	3,000	2,656	2,128	3,093	1,988
9	LA-2	1,366	0,943	2,484	2,888	1,097	2,609	1,127
10	LAwf	2,254	1,752	3,879	3,347	1,760	3,569	2,028
Argissolos								
11	PVA-1	2,070	1,270	0,061	2,672	1,782	3,074	1,620
12	PVA-2	2,344	2,035	0,575	2,447	2,036	2,934	2,159
13	PVA-3	3,346	4,070	0,807	3,047	2,661	3,590	2,829
14	PVA-4	2,889	2,428	1,999	3,111	2,292	3,543	2,111
15	PVA-5	3,455	4,537	0,909	3,212	2,683	3,657	3,347
16	PVA-6	3,176	2,757	0,922	3,284	2,647	3,508	3,473
17	PV-1	1,590	1,436	1,940	2,501	1,540	2,865	1,544
18	PV-2	3,117	2,461	2,306	3,537	2,604	3,755	3,016
Neossolos								
19	RQ	0,820	0,387	1,734	2,021	0,913	2,083	0,920
20	RL	2,816	2,096	1,699	2,520	2,326	3,280	2,272
21	RR	2,816	2,121	0,294	2,925	2,263	3,197	2,442
Nitossolos								
22	NX	3,082	2,756	2,577	2,854	2,746	3,429	3,905
23	Nvef	3,215	2,817	4,000	3,528	2,981	3,814	3,866
Gleissolos								
24	GX	2,160	1,805	2,549	2,724	2,089	3,433	1,913
25	GM	2,354	1,792	4,301	3,484	2,054	3,372	1,910
Organossolos								
26	OX	2,001	1,425	2,062	2,619	1,764	3,021	1,511
Cambissolos								
27	CX	1,286	1,200	2,143	2,759	1,504	2,579	1,509
Planossolos								
28	SX	2,480	1,952	2,024	3,206	2,240	3,634	2,309
Luvissolos								
29	TC	2,245	1,495	1,528	2,715	1,669	2,985	1,712
Chernossolos								
30	MT	3,480	3,319	4,328	3,663	2,895	3,804	2,755
média	⁽¹⁾ n=30	2,466	2,056	2,147	2,937	2,035	3,234	2,292
	⁽²⁾ sem outliers	2,466 c	1,895 d	1,992 d	2,937 b	2,035 d	3,234 a	2,195 cd
	⁽³⁾ mediana	2,349	1,929	2,012	2,906	2,071	3,326	2,135

Valores médios acompanhados por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%; ¹média de todos os solos; ²média desconsiderando os valores excessivamente influentes; ³mediana de todos os solos; valores em negrito e itálico foram considerados influentes e não foram considerados nos modelos de regressão

muito entre os solos, mas que a seqüência mais comum foi Cr>Pb>Cu>Cd>Zn>Ni, com Cr e Zn trocando de posições com Pb e Ni, respectivamente. Gomes & Fontes (2001) estudaram os mesmos solos, mas utilizando sistemas competitivos, e verificaram que a seqüência comum de afinidade foi Cr~Pb>>Cu>>>Ni>Cd~Zn.

A seqüência de mobilidade acompanha, via de regra, a facilidade do elemento em formar complexos de alta energia, do tipo esfera interna, que por sua vez depende da sua configuração eletrônica, mais precisamente do número de elétrons desemparelhados da camada eletrônica mais externa (McBride, 1989). Ademais, propriedades atômicas como a eletronegatividade e os valores da constante da primeira reação de hidrólise do elemento (Tabela 3), assim como a propensão à formação de hidrocomplexos, concorrem para o aumento da intensidade da reação de adsorção. Pelo valor da primeira constante de hidrólise (pK), Sposito (1984) sugeriram a seqüência Pb (7,7) > Cu (7,7) >> Zn (9,0) > Co (9,0) > Ni (9,9) > Cd (10,1). O parâmetro pK indica sob que condições de pH do meio a concentração de espécies hidrolizadas do metal se equivale àquela das espécies livres. Por este parâmetro nota-se e comprova-se a maior tendência de adsorção do Pb e do Cu, mas a definição do restante da seqüência com base neste parâmetro fica comprometida, devido ao valor de pH em que os demais elementos metálicos sofrerão a primeira ser muito superior às condições normalmente encontradas nos solos.

A Tabela 16 apresenta valores de $\log K_d$ obtidos neste estudo e de outras referências bibliográficas.

Os resultados apresentados por Sauvé et al. (2000) foram sempre maiores do que os das demais bases de dados (Tabela 16). Os autores esclareceram que as amplas variações dos valores de K_d (Tabela 4) foram decorrentes dos diferentes protocolos experimentais. Em que pesem as diferenças relacionadas com os métodos ou com as técnicas analíticas, os resultados são provenientes da relação entre os teores totais, obtidos pelo ataque com HF ou com *aqua regia*, e as concentrações em solução. Sauvé et al. (2000) se referiram aos teores totais de metais como uma maneira indiscriminada de quantificar a contaminação e o potencial de riscos ao ambiente e à saúde, mas o teor de seu trabalho foi fundamentado na análise do coeficiente de distribuição derivado da relação entre teores totais e as concentrações na solução.

Tabela 16. Comparação dos resultados de logK_d de metais pesados obtidos para solos do Estado de São Paulo com outras bases de dados

Base de dados	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	L kg ⁻¹						
¹ Este estudo	2,35	1,93	*2,01	2,91	2,07	3,33	2,14
² Crommentuijn et al. (1997)	2,30	2,04	1,60	2,99	3,28	2,08	2,20
Buchter et al. (1989)	1,77	1,57	*1,05	2,50	1,56	3,53	1,68
VROM (1999)	2,30	1,60	**2,04	2,99	-	3,28	2,20
³ Sauvé et al. (2000)	3,46	4,17	3,68	3,68	4,22	5,23	4,07
Otte et al. (2001)	3,41	2,08	**3,68	3,33	-	4,56	3,41
⁴ CETESB (2001)	2,28	2,08	3,64	2,73	2,75	3,38	2,38

¹valores da mediana; ²estudos limitados a partículas em suspensão; ³baseados no teor total;

⁴valores log-transformados; *CrO₄²⁻; **Cr³⁺

Mesmo que o coeficiente de distribuição K_d seja a razão entre esta concentração e a presente na solução, os valores do numerador não refletem somente os teores trocáveis, como prevê o modelo de equilíbrio do qual deriva o coeficiente de distribuição (USEPA, 1996). É esperado que os valores derivados desta relação sejam maiores, porque a fração do metal incorporada à estrutura cristalina do metal que, teoricamente, não está em equilíbrio com a fração do metal em solução, também está sendo considerada. Cádmio, Co e Ni têm sido apontados como os elementos mais móveis no solo; no entanto Sauvé et al. (2000) apresentaram valores de K_d mais elevados do que aqueles atribuídos a elementos menos móveis, como o Pb e o Cu, obtidos, por exemplo, por Buchter et al. (1989) ou por VROM (1999).

Considerando que os valores de Sauvé et al. (2000) estejam superestimados, conclui-se que seu uso pode acarretar estimativas inadequadas sobre a geodisponibilidade do metal, que pode estar se movimentando no solo à taxas mais elevadas do que as previstas. Levando em conta que os resultados de Sauvé et al. (2000) foram compilados de 70 estudos, todos empregando teores totais, pode-se considerar que muitas bases de dados utilizadas por agências ambientais contém valores inadequados de K_d, o que torna evidente, ainda, que a seleção de valores de K_d derivados da literatura não é assunto trivial.

O coeficiente de distribuição de Cd desse trabalho foi bastante similar aos apresentados por Cromentuijn et al. (1997) e por VROM (1999), que são bases de dados holandesas nas quais a CETESB se baseia. Desta forma, o coeficiente de distribuição obtido para Cd está de acordo com o valor que vem sendo utilizado pela CETESB (2001), mas é maior do que aquele obtido por Buchter et al. (1989), que obtiveram menores valores de K_d para a maioria dos metais em comparação com as demais bases de dados (Tabela 16). Os resultados aqui obtidos, de forma geral são similares aos que vem sendo utilizados pela CETESB, exceto para Cr e para Ni (Tabelas 14 e 15). Como já comentado, Ni e Cd estão entre os elementos de maior preocupação ambiental em função de sua mobilidade e o uso de valores de K_d mais elevados pode subestimar a previsão desta movimentação. O Ni, pertencendo ao grupo VIIIB possui comportamento muito similar ao do Co, como mostrado pelos resultados de Buchter et al. (1989) e de Sauvé et al. (2000). Os valores de $\log K_d$ desses dois elementos são, de certa forma, similares, e estão muito próximos do valor de $\log K_d$ de Co adotado pela CETESB. Nesse contexto, o uso de um valor de $\log K_d$ menos elevado para Ni parece ser de razoável aceitação.

O valor de K_d de Cr utilizado pela CETESB é muito similar ao de Sauvé et al. (2000) e ao de Otte et al. (2001). Otte et al. (2001) utilizaram a forma catiônica Cr^{3+} na obtenção do coeficiente de distribuição para o elemento, cuja natureza permite sua maior adsorção pelo solo. Sauvé et al. (2000), listaram valores de K_d baseados nos teores totais dos elementos. A intensidade com que a forma Cr(III) é adsorvida pelo solo é maior do que a forma Cr(VI) porque a anterior existe na forma catiônica, primariamente como Cr^{3+} (e suas espécies complexadas), enquanto que a última existe na forma aniônica, primariamente como CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- . A dinâmica das espécies de Cr em solução, principalmente a transição entre formas aniônicas e catiônicas, impede que conclusões a respeito da adsorção do elemento sejam baseadas somente na sua forma catiônica. Ânions deste elemento podem ter alto potencial de mobilidade, o que não condiz com o uso de um valor de K_d próximo de 14000 L kg^{-1} , como o adotado pela CETESB (2001). Além disso, reações de precipitação do Cr^{3+} com Fe^{3+} são muito freqüentes a pHs maiores do que 4, e isso pode implicar o desenvolvimento de um valor de K_d para Cr que não reflete reações de adsorção. Tendo em vista o potencial tóxico do Cr, sobretudo a sua forma hexavalente presente em espécies aniônicas como CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- , parece razoável considerar um potencial de mobilidade maior do

elemento, adotando-se uma postura mais conservadora ao optar pelo uso de valores de K_d mais baixos, como os obtidos neste e em outros trabalhos (Buchter et al., 1989; Crommentuijn et al., 1997; VROM, 1999).

4.4.2.1 Coeficientes de distribuição (K_d) vs coeficientes de Freundlich (K_f)

Este item tem por finalidade apresentar análise crítica dos valores de coeficientes de distribuição freqüentemente consultados e utilizados na literatura. Especificamente, o trabalho publicado por Buchter et al. (1989) será mais explorado, em virtude de seu conteúdo constituir a base de dados de K_d utilizada por diversas agências de proteção ambiental (Crommentuijn et al., 1997; USEPA, 1999b). Os resultados de K_f apresentados na Tabela 13 foram plotados contra os resultados de K_d contidos na Tabela 14. Os valores do coeficiente K_f , em que pese sua natureza empírica, têm sido relacionados com a capacidade de adsorção dos solos, mas não houve estreita relação com os valores de K_d (Figura 33).

A maioria dos resultados se concentrou acima da linha 1:1 e indicou que os valores de K_f constituem superestimativas dos valores de K_d . Pela equação, valores de K_f são 1,5 vez maior do que os valores de K_d , aumentados ainda por um fator de 700 (Figura 33).

Figura 33 - Correlação entre os coeficientes de distribuição (K_d) e os coeficientes de Freundlich; linha contínua representa a relação simétrica 1:1; linha tracejada representa a correlação linear entre os resultados

Os valores de coeficiente de distribuição a que se referem Buchter et al. (1989) são, na verdade, valores do coeficiente de Freundlich, uma vez que foram gerados a partir de equações não lineares, com coeficientes n bastante diferentes de 1.

Os autores trabalharam com concentrações de metais que variaram de 0,01 a 100 mg L⁻¹ e relataram que, dos 3300 determinações, menos do que 50% foram utilizadas para os cálculos do coeficiente. Provavelmente, os resultados das soluções mais diluídas não foram considerados, e as isothermas foram construídas com as concentrações mais elevadas, resultando na perda da sua linearidade. Destas isothermas não-lineares, somente são extraídos valores de K_f , sendo o n um parâmetro que geralmente oscila entre 0 e 1. Os autores podem ter utilizado o artifício matemático de linearização das isothermas pela aplicação do logaritmo em ambos os termos da equação de Freundlich, obtendo assim, diretamente os valores de $\log K_d$.

O uso de coeficientes de distribuição em problemas que envolvem reações de troca iônica representadas por isothermas não-lineares, denotando um fenômeno de adsorção multicomponente, foi criticado por Reardon (1981) e por Miller & Benson (1983).

4.4.3 Correlações lineares simples

Esperava-se maior correlação entre a adsorção de Pb e de Cu com o pH, haja vista que estes elementos apresentam os menores valores para a primeira constante de hidrólise e que a uma proporção razoável de espécies hidrolizadas poderiam ser adsorvidas com mais facilidade e intensidade do que suas correspondentes espécies livres. A sequência Pb>Cr>Zn>Cd representa a ordem de adsorção, inversamente relacionada com o pH no qual a hidrólise destes metais tem início (Benjamin e Leckie, 1981). A correlação entre pH e a adsorção de Cd, Cu e Pb produziu coeficientes de correlação altamente significativos nos solos estudados por Basta et al. (1993). Jordão et al. (2000) não observaram variação da quantidade de cobre adsorvida em relação a variações de pH em Latossolo Amarelo Húmico, enquanto Buchter et al. (1989) obtiveram correlação altamente significativa entre os valores de K_f de Cu e o pH, apesar de a correlação não ter sido significativa para K_f de Pb.

Tabela 17. Coeficiente de correlação (r) entre os valores de coeficiente de distribuição, expressos como K_d e $\log K_d$, e os atributos dos solos

Atributo	Metal	pH _{água}	CTC _e	argila	MO	Fe _{DCB}	Fe _{ox}	Al _{ox}	Mn _{ox}	MnO
K_d	Cd	0,61***	0,66***	0,17	-0,03	0,22	0,21	0,19	0,74***	0,78***
	Co	0,62***	0,64***	0,30	0,01	0,42*	0,39*	0,41*	0,63***	0,63***
	Cr	-0,01	0,42*	0,71***	0,37	0,51**	0,54**	0,59**	-0,11	-0,10
	Cu	0,21	0,49**	0,62***	0,34	0,48**	0,45*	0,44*	0,56**	0,51**
	Ni	0,69***	0,74***	0,16	0,02	0,18	0,20	0,16	0,64***	0,61***
	Pb	-0,10	-0,11	0,05	-0,07	-0,07	0,11	-0,03	-0,10	-0,06
	Zn	0,46**	0,47**	0,30	0,06	0,47**	0,48**	0,53**	0,55**	0,45**
$\log K_d$	Cd	-0,11	-0,12	0,17	0,82***	0,25	-0,02	0,13	0,13	0,17
	Co	0,77***	0,69***	0,47**	0,18	0,52**	0,47**	0,48**	0,47**	0,61***
	Cr	-0,27	0,26	0,71***	0,50**	0,54**	0,52**	0,57**	0,09	-0,01
	Cu	0,04	-0,28	0,28	-0,26	-0,25	-0,17	-0,14	-0,37	-0,29
	Ni	-0,17	-0,22	0,56***	-0,19	-0,19	-0,16	-0,11	-0,29	-0,22
	Pb	-0,10	-0,11	0,05	-0,07	-0,07	0,11	-0,03	-0,10	-0,06
	Zn	0,72***	0,60***	0,32	0,03	0,43*	0,42*	0,42*	0,58***	0,59***

Coeficientes de correlação obtidos para o conjunto completo de solos – n=30

Coeficientes de distribuição de cátions metálicos estiveram associados com a CTC (Tabela 17). Estes resultados estão de acordo com Buchter et al. (1989) e com Anderson & Christensen (1988). Camargo et al. (1989) verificaram que adsorção máxima de Ni por Latossolos paulistas foi dependente da CTC. Holm et al. (2003) enfatizaram que a distribuição de Cd no solo dependeu da CTC apenas sob condições de pH menores do que 5,3, sendo que, a pHs maiores, a atuação dos óxidos de ferro passou a ser mais importante. O K_d de Cu se correlacionou positivamente com o teor de argila mas, no entanto, verificou-se ausência de efeito da CTC sobre a adsorção de Cu. Provavelmente, a adsorção de Cu depende da exposição de grande superfície específica e, conseqüentemente da alta densidade de sítios específicos de adsorção.

A matéria orgânica teve pouca influência na distribuição dos metais. Anderson & Christensen (1988) também verificaram ausência de correlação do K_d de metais de transição com a matéria orgânica, sendo o seu melhor resultado obtido para Cd ($r = 0,36^{***}$). De fato, o único elemento que mostrou dependência da matéria orgânica quanto a adsorção foi o Cd (Tabela 17), como também foi observado por Sauvé et al. (2000). A concentração de metais na solução tem sido dependente dos óxidos de ferro, sejam cristalinos ou amorfos (Anderson & Christensen, 1988; Buchter et al., 1989; Matiazzo-Prezzotto, 1994). A baixa correlação observada entre a adsorção

dos cátions metálicos e as formas cristalinas de ferro (Fe_{DCB}) (Tabela 17) pode ser explicada por Jenne (1968), que comentou que a ocorrência dos óxidos de ferro como recobrimento de minerais silicatados, mais do que como partículas individualizadas, permite que exerçam outras influências, além de adsorver metais, que não condizem com os seus teores no solo.

A ausência de correlação simples entre $\log K_d$ de Pb e de Cu não somente com o pH mas também com os demais atributos dos solos provavelmente apontou para um efeito combinado de duas ou mais variáveis para a explicação de seus coeficientes de distribuição.

4.4.3.1 $\log K_d$ vs pH – o coeficiente protônico α

Houve acentuada correlação entre o K_d dos metais de transição dos grupos IIB (Cd e Zn) e VIIIB (Co e Ni) e o pH (Figura 34). Similarmente, Anderson & Christensen (1988) encontraram que o pH de 38 solos foi a variável que mais explicou a variação dos valores de K_d de Cd, Co, Ni e Zn. A estreita relação entre valores de coeficiente de distribuição de metais do grupo IIB (Cd e Zn) (Tabela 17) e o pH também foi notada por Buchter et al. (1989). Porém, pH não influenciou os valores de K_d de Cr, Cu e Pb (Figura 35).

O pH é o mais importante fator regulador da distribuição de metais entre as fases sólida e líquida do solo (Cavallaro & McBride, 1980; Harter, 1983; Anderson & Christensen, 1988; Buchter et al., 1989; Lee et al., 1996 e muitos outros). A alta dependência da constante de Freundlich (K_f) em relação ao pH foi reconhecida anteriormente (Sposito, 1984). Em muitos estudos com solos tropicais brasileiros também foi concluído que o pH é o principal fator que controla a quantidade de metais em solução (Gomes et al., 2001; Matos et al., 2001; Araújo et al., 2002).

Basta et al. (1993) utilizaram análise de trilha, ferramenta estatística que diferencia a simples casualidade entre as variáveis da real relação causa-efeito, para descrever a adsorção de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn por solos em função do efeito do pH, CTC e teores de argila e de matéria orgânica. Os autores verificaram que os efeitos diretos das propriedades dos solos sobre a adsorção de metais foram $\text{pH} > \text{MO} > \text{CTC}$.

Figura 34 - Relação entre o pH (medido em água) e os valores absolutos e log transformados de K_d para Cd, Co, Ni e Zn

Figura 35 - Relação entre o pH (medido em água) e os valores absolutos e log transformados de K_d para Cr, Cu e Pb

A dependência sobre o pH torna difícil a comparação de solos com diferenças no pH natural (Tabela 7), particularmente aqueles que possuem diferentes capacidades de adsorção (Tabela 14). O efeito do pH sobre a adsorção é confirmado quando isotermas exibem comportamento linear. Isso pode justificar, entre outros fatores, a ausência de correlação entre K_d de Cr e o pH, uma vez que as isotermas de Cr foram as que mais desviaram da linearidade (Figuras 23 e 24).

O efeito do pH na deprotonação dos sítios de troca de Lewis otimiza tanto a adsorção específica quanto a não-específica de metais pesados (Araújo et al.,

2002). Ao pH foi atribuída a ocorrência de dois mecanismos distintos de adsorção para o Cd, Ni e Zn, sendo que a adsorção específica dos elementos foi dominante com o aumento do pH (Tiller et al., 1984). Isso significa que o aumento do pH intensifica a força pela qual o elemento fica retido pelo solo. Embora neste trabalho não tenha sido explorado o efeito da redução ou do aumento do pH na adsorção dos metais por uma mesma amostra, a adsorção de Cd pode até mesmo duplicar com o aumento de 0,5 unidade no pH (Boekhold et al., 1993).

Quando o efeito do pH é decisivo na adsorção do metal, é necessário considerar a adsorção do metal e de prótons simultaneamente e, dessa forma, o número de sítios de adsorção não pode ser constante, mas deve-se considerar que essa quantidade depende do número de sítios ocupados por H^+ (Kuo & Jellum, 1991). A atuação do pH sobre o coeficiente de distribuição foi *metal-específica*, ou seja, a atuação do pH na adsorção dependeu da natureza do metal (Tabela 18), a exemplo do que foi notado por Janssen et al. (1997) e por Sauvé et al. (2000).

Tabela 18. Correlação entre o coeficiente de distribuição ($\log K_d$) para metais pesados e o pH_{H_2O} de acordo com a equação $\log K_d = \alpha pH(H_2O) + b$

Metal	Coeficiente protônico (α)	Constante (b)	R^2	n
Cd	0,79	-1,66	0,62***	30
Co	0,76	-2,07	0,59***	28
Cr	-0,37	4,00	-0,07 ^{ns}	29
Cu	0,17	2,04	0,11 $\diamond$	30
Ni	0,61	-1,14	0,55***	30
Pb	0,36	1,35	0,34***	30
Zn	1,02	-3,04	0,62***	30

Um comportamento específico dos metais em relação ao pH também foi descrito por Sauvé et al. (2000), que notaram que Cd, Cu e Pb comportaram-se de maneira similar, exibindo baixos coeficientes de determinação em relação ao pH, enquanto Zn e Ni apresentaram relação mais estreita com a concentração hidrogeniônica.

O pH explicou 56% da variação dos valores de K_d para Cd utilizados pela USEPA (1999b) e uma tabela de referência, freqüentemente chamada de “*look-up tables*”, contendo a variação estimada dos valores de K_d de Cd com base nas variações de pH foi sugerida. Tomando como referência o coeficiente de determinação ($R^2=0,56$), considerado satisfatório pela USEPA para a geração da tabela de referência para Cd, admite-se que tabelas similares poderiam ser elaboradas para os metais dos grupos IIB e VIIIB, haja vista os altos e significativos coeficientes de determinação que explicaram mais do que 50% da variação dos valores de K_d destes elementos em função do pH. Sugestões de limites mínimos e máximos de K_d para Cd, Co, Ni e Zn são apresentadas no Quadro 6.

Metal		K _d , L kg ⁻¹	pH		
			4-5	5-6	6-7
Grupo IIB	Cd	Mínimo	7	40	660
		Máximo	450	3000	14000
	Zn				
		Mínimo	5	35	270
		Máximo	420	2200	8100
Grupo VIIIB	Co	Mínimo	8	20	130
		Máximo	100	270	570
	Ni				
		Mínimo	5	30	180
		Máximo	130	630	1000

Quadro 6 - Tabela de referência (*look-up table*) para a variação estimada do coeficiente de distribuição para Cd, Zn, Co e Ni com base no pH

O coeficiente de inclinação da reta que define a associação entre os K_d s dos metais e o pH (Figuras 34 e 35) pode ser entendido como o *coeficiente protônico* calculado, ou seja, um valor numérico que define a magnitude da associação entre estas variáveis e que é inerente a cada metal (Janssen et al., 1997). Teoricamente, é

um valor que expressa a relação de troca M^{2+}/H^+ . Valores de K_d para Cd, Co e Ni certamente serão mais sensíveis à flutuações de pH do solo. O coeficiente protônico equivalente a 0,8 mol de prótons encontrado para cádmio, foi maior do que 0,5, valor reportado por outros trabalhos (Janssen et al., 1997; Lee et al., 1996).

Anderson & Christensen (1988) obtiveram valores de R^2 altamente significativos para a relação entre $\log K_d$ e pH ($n=115$ observações), que variaram de 0,77 (Ni) a 0,90 (Zn). A partir da relação, obtiveram valores de coeficientes protônicos (α) para Cd, Co, Ni e Zn muito similares aos encontrados neste trabalho. Para cada mol de Cd, Co ou de Ni adsorvido, Anderson & Christensen (1988) estimaram uma liberação média de 0,65 mol de prótons. De acordo com os resultados para estes mesmos metais (Tabela x), estimou-se que há uma liberação média de 0,72 mol de prótons para cada mol de Cd, Co e de Ni adsorvido. O maior valor de α foi observado para zinco, corroborando novamente Anderson & Christensen (1988). Com isso sugere-se que os sítios envolvidos na adsorção do Zn são diferentes daqueles envolvidos na retenção de outros metais, como o Cd, Co ou Ni.

A importância do coeficiente protônico foi considerada por Boekhold et al. (1991) e Boekhold & Van der Zee (1992). O valor médio de 0,5 foi considerado ideal para representar a quantidade de mol de prótons liberada para cada mol de metal divalente adsorvido. Utilizando o valor 0,5 como expoente negativo da concentração de H^+ , foi sugerido a introdução de um fator empírico na equação de Freundlich, para representar o efeito do pH:

$$S = K_f C_e^n = K (H^+)^{-0,5} C_e^n$$

A inclusão do fator $(H^+)^{-0,5}$ garantiu maior ajuste dos resultados de adsorção de metais divalentes à equação (Boekhold et al., 1993).

Provavelmente, existem outras variáveis além do pH que melhoram a explicação da variação do K_d para Cr, Cu e Pb. A aparente ausência de efeito do pH na adsorção do Cr, que também foi encontrada por Buchter et al. (1989), pode estar ligada à natureza aniônica do metal, que foi adicionado sob a forma de CrO_4^{2-} , em oposição às espécies catiônicas dos demais elementos. Janssen et al. (1997) também notaram a inexistência de associação entre os valores de $\log K_d$ de As e o pH, enquanto Cd, Ni, Pb

e Zn exibiram dependência altamente significativa dos valores de pH. Mesmo que adicionado sob a forma catiônica, a propensão do Cr no solo é tornar-se uma espécie negativamente carregada. De acordo com Fendorf (1995), Cr existe predominantemente como Cr^{3+} abaixo de pH 3,5. Com o aumento do pH, a hidrólise do Cr^{3+} gera as espécies CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , $\text{Cr(OH)}_3^0(\text{aq})$ e Cr(OH)_4^- , $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Na forma de Cr^{6+} , o elemento se hidrolisa intensamente, formando espécies aniônicas primárias, tais como HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Fendorf, 1995). A pHs acima de 6,5, CrO_4^{2-} geralmente domina. Abaixo de 6,5, HCrO_4^- domina quando a concentração total de Cr(VI) dissolvido é baixa, o que pode retratar a situação desse estudo. Estimativas razoáveis dos coeficientes de distribuição podem ser derivadas pela especificação do pH do sistema, mas a adoção do pH como único fator que controla a solubilidade de metais deve ser cautelosa, porque outros fatores podem ser afetados pelo pH (Harter & Naidu, 2001). Devido aos solos conterem diferentes superfícies de adsorção, a relação entre $\log K_d$ e pH para um dado solo ou entre solos é resultado de complexas interações. A tendência pode ser muito útil para explicar os valores de K_d , mas pode não satisfazer as exigências de um modelo de predição para proteção ecotoxicológica do ambiente e da saúde humana. Resultados dos coeficientes de determinação para K_d provenientes de uma única relação são sensíveis a pequenos erros e podem agravar os impactos de estimativas imprecisas (Sauvé et al., 2000).

4.4.4 Regressões lineares múltiplas – valores paramétricos de K_d

Maiores coeficientes de determinação foram obtidos para os valores de K_d , quando comparados com aqueles obtidos das equações usando $\log K_d$ como variável dependente (Tabelas 19 e 20). Porém, equações obtidas para explicação da variação dos valores de $\log K_d$ apresentaram melhor distribuição normal do que a dos os valores de K_d (Anexo B) e, por isso, serão discutidas com maior detalhe. Além disso, as equações para $\log K_d$ foram mais simples, e explicaram de 61 a 79% a variação dos valores de K_d para os metais, empregando variáveis de fácil determinação. O relatório de saída do SAS, contendo o resumo da análise de regressão múltipla com os valores parciais e acumulados após a entrada de cada variável nos modelos, está no Anexo B.

Tabela 19. Modelos e coeficientes para regressões lineares múltiplas de parâmetros de solo em relação aos valores de K_d

K_d , L kg ⁻¹	Intercepto (constante)	Parâmetros do solo ± erro padrão	R ²	N
K_d Cd =	78,34 ± 133,47	-20,08 ± 5,08•MO*** +37,27 ± 6,41•CTC _e *** +321,19 ± 117,84•Mn _{ox} *	0,82***	26
K_d Pb =	-2874,41 ± 1491,09	+691,64 ± 302,29•pH _{água} * +33,25 ± 10,55•CTC _e ** +17,09 ± 3,91•Fe _{DCB-Na} ***	0,78***	28
K_d Cr =	-24,23 ± 24,60	+0,7 ± 0,10•argila*** -105,20 ± 25,14•Mn _{ox} ***	0,74***	22
K_d Co =	-81,05 ± 60,48	-13,03 ± 2,82•MO*** +21,80 ± 2,08•CTC _e *** -1,92 ± 0,84•Fe _{DCB-Na}	0,87***	25
K_d Ni =	-509,35 ± 96,84	+98,55 ± 19,81•pH _{água} *** +6,36 ± 0,73•CTC _e ***	0,88***	25
K_d Cu =	411,64 ± 207,68	+4,16 ± 1,31•argila** -22,94 ± 10,55•MO* +523,19 ± 167,97•Mn _{ox} **	0,61***	27
K_d Zn =	16,35 ± 34,47	+56,64 ± 6,77•MnO***	0,78***	22

Significância estatística: * p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001; MO = matéria orgânica por titulometria, Mn_{ox} = manganês extraído por oxalato ácido de amônio, Fe_{DCB-Na} = formas cristalinas de ferro extraídas em ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, MnO = manganês facilmente redutível extraído por hidrócloro de hidroxilamina e argila = método do hidrômetro estão expressos em g kg⁻¹; CTC_e = CTC efetiva medida pelo método indireto, em mmol_c kg⁻¹; não foram considerados na regressão os solos orgânicos (GM e OX) e os valores considerados influentes

Tabela 20. Coeficientes para regressões lineares múltiplas de parâmetros de solo em relação aos valores de log K_d , desconsiderando os solos orgânicos

log ₁₀ K_d (L kg ⁻¹)	Intercepto (constante)	Parâmetros do solo ± erro padrão	R ²	N
log ₁₀ K_d Cd =	-1,21 ± 0,55	+0,62 ± 0,11 •pH _{água} *** +0,01 ± 0,003•CTC _e ***	0,78***	28
log ₁₀ K_d Pb =	0,97 ± 0,43	+0,001 ± 0,0003•argila*** +0,35 ± 0,08•pH _{água} ***	0,63***	28
log ₁₀ K_d Cr =	3,09 ± 0,89	+0,004 ± 0,0007•argila*** -0,42 ± 0,17•pH _{água} *	0,61***	27
log ₁₀ K_d Co =	-1,51 ± 0,55	+0,56 ± 0,11•pH _{água} *** +0,017 ± 0,004•CTC _e ***	0,79***	26
log ₁₀ K_d Ni =	-0,69 ± 0,44	+0,43 ± 0,09•pH _{água} *** +0,014 ± 0,003•CTC _e ***	0,79***	28
log ₁₀ K_d Cu =	1,36 ± 0,38	+0,003 ± 0,0006•argila*** -0,01 ± 0,005•MO** +0,23 ± 0,07•pH _{água} ***	0,63***	28
log ₁₀ K_d Zn =	-3,86 ± 0,87	+0,002 ± 0,0005 •argila*** +1,05 ± 0,16•pH _{água} ***	0,71***	27

Significância estatística: * p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001; MO = matéria orgânica por titulometria e argila pelo método do hidrômetro estão expressos em g kg⁻¹; CTC_e = CTC efetiva medida pelo método indireto, em mmol_c kg⁻¹; não foram considerados na regressão os solos orgânicos (GM e OX) e os valores considerados influentes

Os metais de transição dos grupos IIB e VIIIB, cuja variação nos valores de K_d foi bem explicada pela variação do pH (Figura 34 e Tabela 18), tiveram seus coeficientes de determinação aumentados com a introdução de uma segunda variável. No caso do Cd, Ni e do Co, a inclusão da variável CTC melhorou a explicação da

variação do K_d , enquanto a inclusão do teor de argila melhorou a de Zn (Tabela 20). Os valores de $\log$ de K_d gerados pelos modelos de regressão foram consistentes com as observações, haja vista a correlação positiva e altamente significativa entre os valores estimados e os observados (Figura 36). A representação gráfica, além de apresentar o comportamento similar quanto à distribuição de Cd, Co, Ni e Zn, realçou a dependência da CTC em relação ao pH (Figura 36). Isto refletiu a condição de sistemas com cargas variáveis dependentes do pH, em que a ocorrência de cargas negativas se acentua com o aumento do pH.

Devido ao efeito da CTC nos valores de K_d sugere-se que a adsorção não-específica, pela formação de complexos de esfera externa, de menor estabilidade, exerce maior influência na adsorção de Cd, Ni e Co. A influência da CTC pode ser decorrente do efeito combinado dos teores de argila e de matéria orgânica, responsáveis pelo fornecimento de sítios negativos para o processo de adsorção eletrostática. Por isso, nenhuma dessas duas variáveis foi discriminada pelo modelo.

Provavelmente, somente a argila esteja influenciando a distribuição de Zn, por fornecer sítios reativos para a adsorção eletrostática, uma vez que os valores de $\log K_d$ de Zn aumentam conforme aumentam o pH e o teor de argila (Figura 36). Matos et al. (1996) verificaram que mais de 60% da retenção de Cd na camada superficial de um Latossolo Vermelho-Amarelo estiveram associados com a fração trocável do solo, tornando clara a maior contribuição de ligações de menor energia. Efeitos diretos da matéria orgânica, da argila e da CTC nos parâmetros de adsorção de Zn e Cd foram notados por Araújo et al. (2002). Estudando o comportamento de Cd em solos extremamente intemperizados, Dias et al. (2001) concluíram que a CTC e o pH foram os fatores preponderantes no controle da adsorção de Cd. Pombo (1995) associou a adsorção máxima de Cd por diferentes solos da região sul do Brasil ao pH, CTC, argila e matéria orgânica, sendo que a fração coloidal participou estritamente no fornecimento de cargas negativas, que por sua vez foram aumentadas com a elevação do pH.

A influência da matéria orgânica na adsorção de Cd, Co e Ni está associada, provavelmente, à sua contribuição para a CTC do solo, e esta pode ser a razão de sua ausência nos modelos de regressão para os valores de K_d destes metais. Devido ao seu efeito implícito na variável CTC, sua atuação na complexação por ligantes orgânicos pode não ser muito importante (Chubin & Street, 1981).

Figura 36 - Relação entre os resultados observados e os ajustados e representação gráfica da variação dos valores de logK_d de Cd, Zn, Co e de Ni em relação às variáveis previstas pelo modelo de regressão

Holm et al. (2003) estabeleceu uma relação mais clara entre os valores de K_d de Cd e fatores como a CTC e pH. Segundo os autores, a matéria orgânica foi fator importante na adsorção do Cd independentemente dos valores de pH. A CTC foi importante a pHs menores do que 5,3, sendo que acima de 6,7, o efeito dos óxidos de ferro passou a ser mais significativo.

O predomínio de caulinita, que é um filossilicato com baixa CTC, usualmente muito bem cristalizado e com baixa superfície específica, associado com a tendência dos cátions metálicos para a formação de pares iônicos (Quadro 1), certamente contribui para que a adsorção destes metais seja pequena, resultando baixos valores de K_d . No entanto, se a fração contiver razoáveis teores de óxidos ou de Fe, ou de Al ou de Mn, outros mecanismos poderão atuar concomitantemente ao de adsorção eletrostática. Alguns autores mostraram que a adsorção de Cd somente se relaciona com CTC quando suas concentrações estão acima de 10 mg L^{-1} . Isso decorre do fato de o Cd ser muito influenciado pela competição com outros cátions, principalmente por aqueles com raio iônico similares, como o Ca e o Mg (McBride, 1989).

O maior valor de K_d de Cd, considerado valor extremo, foi observado no LVef, que possui altos teores de Ca e de Mg (Tabela 7), contrariamente ao proposto por McBride (1989). Este solo apresentou também o maior valor de pH (7,25) e, nestas condições, espécies CdOH^+ podem ser adsorvidas por oxihidróxidos de Fe e de Al. Espécies hidroxiladas de Co, Ni e Zn também ocorrem neste pH e podem estar sujeitas aos mesmos mecanismos de adsorção que o Cd (Balistrieri & Murray, 1981), o que também pode explicar os valores extremos de K_d obtidos para estes metais no LVef (Tabela 14).

Camargo et al. (1989) correlacionaram a adsorção máxima de Ni por amostras superficiais de Latossolos paulistas com a CTC e mecanismos de adsorção específica do elemento foram desconsiderados. Altos coeficientes de determinação foram obtidos para os parâmetros conjuntos pH-carbono orgânico, indicando que a adsorção do Ni ultrapassa a CTC_e porque à medida que o pH do solo aumenta, cargas negativas são disponibilizadas, principalmente pela matéria orgânica. Corroborando Camargo et al. (1989), Mellis et al. (2004) verificaram que a adsorção de níquel em Latossolos ácidos diminuiu com a eliminação da matéria orgânica. Os modelos de regressão apresentados por Sauvé et al. (2000) indicaram que pH, juntamente com a

matéria orgânica, explicaram 76% da variação dos valores de K_d de Ni. Já para outros metais, como Cd, Zn, Cu e Pb, a combinação destes fatores explicou menos a variação de sua distribuição no solo (Sauvé et al., 2000).

Machado e Pavan (1987) constataram que a adsorção máxima de Zn por solos paranaenses correlacionou-se com o pH e com a CTC, mas não com os teores de carbono orgânico e argila. Pela equação obtida para a variação dos valores de K_d de zinco (Tabela 20), somente argila, associada ao pH, foi significativa. Isto denota um efeito exclusivo da fração argila e que certamente não está relacionado com a CTC. Cunha et al. (1994) mostraram que a adsorção máxima de zinco por sete solos paulistas correspondeu a pequenas porcentagens da CTC total (5-10%), o que suscitou dúvidas a respeito da importância da adsorção eletrostática na retenção do elemento. Provavelmente, os altos teores de óxidos, que figuram como componentes da fração argila, tenham favorecido a adsorção específica de zinco em detrimento da eletrostática (Cunha et al., 1994). Kalbasi et al. (1978) já tinham observado que a relação entre adsorção específica e não específica acompanhou a elevação do pH. Estimaram que a adsorção de zinco por óxidos de Fe e de Al decorreu 60-90% de mecanismos específicos de adsorção ou seja, pela formação de complexos de esfera interna entre o metal e a superfície, e 10-40% de mecanismos eletrostáticos não específicos. A importância do pH na ocorrência de dois mecanismos simultâneos na adsorção de Zn, especificamente por minerais de argila e pela goethita, também foi notada por Tiller et al. (1984), para quem a adsorção específica de Zn foi o processo dominante após aumento do pH.

Parece razoável admitir que a maior mobilidade Cd, Co, Ni e Zn, confirmada tanto pelos baixos valores de K_d (Tabela 14), quanto por inúmeros relatos em referências bibliográficas, está associada com a natureza mais fraca da reação de adsorção, mediada por mecanismos físicos de atração eletrostática. Além do mais, a atuação do pH no comportamento destes metais foi confirmada, não somente por afetar a natureza da espécie química do metal em solução (Msaky & Calvet, 1990), mas também por promover a ionização dos grupos de superfície (Naidu et al., 1994).

Cobre e Pb, que apresentaram os maiores coeficientes de distribuição, foram influenciados com menos intensidade pelo pH e continuaram apresentando os menores coeficientes de determinação com a inclusão de novas variáveis (Tabela 20). Na análise conjunta, o pH passou a exercer influência quando atuou

concomitantemente com outra(s) variável(is), principalmente a argila. A variação dos coeficientes de distribuição de Cu foi explicada por uma interação mais complexa que envolveu, além do pH e da argila, a matéria orgânica (Tabela 20).

Mesmo assim, os modelos de regressão foram altamente significativos para a predição dos coeficientes de distribuição de Cu e de Pb (Figura 37).

Figura 37 - Relação entre os resultados observados e os ajustados e representação gráfica da variação dos valores de $\log K_d$ de Cu e de Pb, em relação às variáveis previstas pelo modelo de regressão

De acordo com a equação de regressão (Tabela 20), ilustrada pela superfície de resposta da Figura 37, as variações dos valores de $\log K_d$ para Cu podem ser explicados pelos teores de matéria orgânica e de argila. Efeitos diretos sobre a

adsorção de Cu (impacto sobre o coeficiente K_f de Freundlich) também foram observados para carbono orgânico e argila (Araújo et al., 2002). O efeito isolado da matéria orgânica parece não interferir na adsorção de Cu (Figura 37). Entretanto, o efeito isolado da argila exerce impacto na adsorção do elemento, provavelmente pela atuação de mecanismo de adsorção específica. Araújo et al. (2002) atribuíram a menor atuação de mecanismo eletrostático na adsorção de Cu à ausência de efeito da CTC na adsorção de Cu. No entanto, a combinação de teores de argila e de matéria orgânica responde pela maior adsorção de Cu e, conseqüentemente, pelos maiores valores de K_d (Figura 37). Recobrimentos orgânicos podem aumentar o potencial de adsorção em relação ao esperado para a fase mineral. Ácidos fúlvicos e húmicos contêm vários grupos funcionais reativos que são capazes de se combinar com minerais de argila. A adsorção de constituintes húmicos pela argila, além de garantir a estabilidade da matéria orgânica no solo, provém superfícies orgânicas ativas para troca com cátions da solução (Stevenson, 1992).

Quando os teores de matéria orgânica são baixos, a formação de goethita e de hematita é favorecida, enquanto o aumento dos teores de matéria orgânica permite a formação da goethita somente em ocasiões em que o suprimento de Fe é baixo e a formação da ferrihidrita em situações de grande fornecimento de Fe (Schwertmann et al., 1986). Com altos teores de matéria orgânica, todo o ferro é organicamente complexado, e essa combinação dá origem a complexos organometálicos de grande superfície específica e de alta reatividade (Goodman & Cheshire, 1987) que podem responder pelos altos valores de K_d de Cu.

A associação do cobre com a caulinita e com gibbsita, os dois principais componentes da fração argila deferificada dos solos em estudo, provavelmente ocorre por meio da adsorção específica, fenômeno que é favorecido porque o Cu apresenta um elétron desemparelhado, caracterizando o orbital d livre, na camada eletrônica mais externa. Na camada imediatamente abaixo, o Cu possui 18 elétrons, o que o torna um elemento instável com grande capacidade de compartilhar elétrons. Essa característica proporciona ao Cu maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica (Araújo et al., 2002), principalmente os grupos funcionais carboxila e OH fenólico das substâncias húmicas (Donisa et al., 2003) e os grupos hidroxilados das bordas quebradas da caulinita e da superfície de oxi(hi)dróxidos de Fe, de Al e de Mn (Sparks, 1999).

O pH, juntamente com a argila e a matéria orgânica, auxilia na explicação dos valores de logKd (Tabela 20). Normalmente, o pH atua no aumento da densidade de carga superficial negativa, que, para óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe, de Al e de Mn, possibilita a adsorção específica em ampla faixa de pH. Araújo et al. (2002) também verificaram o efeito direto da argila e da matéria orgânica do solo sobre a adsorção de Cu, com efeito indireto do pH, confirmando a especificidade da adsorção de Cu. A alta energia que envolve este tipo de interação entre o metal e a superfície certamente justifica a preferência da adsorção de Cu em sistemas competitivos, ou, a sua alta afinidade em sistemas unicomponentes, normalmente suplantada pelo Pb e, em algumas ocasiões, pelo Cr.

Silveira et al. (2002) reportaram que cerca de 66% do Cu adicionado foi adsorvido por horizontes subsuperficiais de Latossolos, após a eliminação dos óxidos de Fe. Este procedimento reduziu a quantidade de cargas positivas manifestadas principalmente na superfície dos óxidos de Fe e, conseqüentemente, diminuiu as forças de repulsão entre o metal e a superfície, favorecendo a adsorção de Cu pela formação de complexos de esfera externa com a superfície dos aluminossilicatos 1:1, provavelmente caulinita, que outrora apresentava sítios de adsorção oclusos pelos óxidos. Com o aumento do pH, somente a adsorção de Cu pela matéria orgânica passa a ser mediada por mecanismos de esfera interna (McBride, 1989).

A fração argila apresentou, isoladamente, efeito direto sobre a adsorção de Pb (Tabela 20 e Figura 37), o que está em acordo com Araújo et al. (2002). A exemplo do que ocorreu para o Cu, não houve efeito direto da CTC na adsorção de Pb, o que concorre para a pouca contribuição da adsorção não específica como mecanismo de retenção de Pb, provavelmente em virtude da atuação dos óxidos de ferro. Os autores verificaram efeito indireto da composição da argila, especialmente para os teores de Fe livre, como mostrado por Araújo et al. (2002). Anteriormente, Forbes et al. (1976) já tinham mostrado que a goethita (FeOOH) apresentou maior afinidade de adsorção para chumbo do que para zinco, cobalto e cádmio. A alta especificidade da adsorção de Pb pelas superfícies de óxidos e de hidróxidos e a relativa ausência de reversibilidade da reação podem ser indicativos de que o Pb reage com as superfícies dos óxidos não somente por mecanismos de adsorção física, mas, certamente, pela formação de complexos de esfera interna. Matos et al. (1996) verificaram que o Pb comportou-se de maneira diferente do Cd e do Zn, e também

atribuíram a menor mobilidade do elemento à sua forte interação com a caulinita e/ou com a fração oxídica do solo, mediadas, na sua maioria, por mecanismos de adsorção específica.

A variável pH também compõe a equação de regressão para a variação dos valores de K_d de chumbo. O aumento do pH provavelmente causa a deprotonação dos sítios de Lewis para a formação de complexos estáveis com Pb (McBride, 1989). Como não houve efeito da matéria orgânica na variação dos valores de K_d de Pb, parece satisfatório admitir que o Pb apresentou maior afinidade pelo grupos OH^- presentes nos minerais da fração argila, apresentando menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas.

As estimativas dos valores de K_d de Cr a partir do modelo gerado pela análise de regressão múltipla (Tabela 20) estiveram significativamente correlacionados com os valores observados de $\log K_d \text{Cr}$ (Figura 38). Apesar de as variáveis independentes pH e argila explicarem a variação dos coeficientes de distribuição do Zn, Pb e Cr (Tabela 20), a ação combinada destes fatores é diferente para cada elemento (Figuras 37 e 38). Maiores valores de K_d podem ser observados com o aumento dos teores de argila, mas não acompanham, necessariamente, o aumento do pH. Solos com baixo teor de argila, mesmo com pH elevado, serão caracterizados por baixos valores de $\log K_d$ de Cr (Figura 38).

Figura 38 - Relação entre os resultados observados e os ajustados e representação gráfica da variação dos valores de $\log K_d$ de Cr em relação às variáveis previstas pelo modelo de regressão

Embora não tenha sido observada correlação entre os valores de K_d de Cr e o pH na análise de correlação simples (Figura 35), análise conjunta revelou que há diminuição da adsorção de Cr com o aumento do pH, como verificado em alguns trabalhos (James & Bartlett, 1983; Fendorf, 1995).

Altos valores de $\log K_d$ de Cr podem ser encontrados quando o solo possuir elevados teores de argila, em ampla faixa de variação de pH (Figura 35). A intensidade da adsorção de Cr depende de seu estado de oxidação. A intensidade com que a forma Cr(III) é adsorvida pelo solo é apreciavelmente maior do que a da forma Cr(VI) porque Cr trivalente existe na forma catiônica, primariamente como Cr^{3+} (e suas espécies complexadas), enquanto Cr hexavalente, a forma mais tóxica, existe na forma aniônica, primariamente como CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- . Sob este aspecto, o uso do íon dicromato nos experimentos de adsorção pode ser vantajoso para monitorar com mais detalhe a retenção das formas aniônicas pelo solo.

As isotermas de adsorção, assim como os modelos de regressão, são destituídos de qualquer informação a respeito do mecanismo de sorção dos metais, mas há probabilidade de superestimativa dos valores de K_d de Cr devido a reações de precipitação. Há evidências da formação de sólidos de Cr(III) que controlam a solubilidade do cromo no solo e que a maioria deles são coprecipitados de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou Cr(III) com óxidos de ferro (James & Bartlett, 1983b). Óxidos de ferro podem ainda participar de reações de oxi-redução com o Cr, sendo que a redução do Cr(VI) pelo Fe(II) pode ocorrer em minutos (James & Bartlett, 1983b). A taxa de redução do Cr(VI) aumenta com a diminuição do pH (Fendorf, 1995). A adsorção de Cr(III) pode ser influenciada pela presença de óxidos de manganês, que por sua vez podem catalisar a oxidação a Cr(VI), e assim decrescendo a tendência do Cr em ser adsorvido pelo solo (James & Bartlett, 1983b).

O aumento dos valores de K_d de Cr com o aumento dos teores de argila (Figura 38) pode ser explicado por reações de oxi-redução e precipitação, mas também por reações de adsorção. O Cr(VI) pode ser adsorvido fortemente pela gibbsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e por formas amorfas de Fe [$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (am)], mesmo na ampla faixa de pH mostrada na Figura 38 (Davis & Leckie, 1980; Leckie et al., 1980). James & Bartlett (1983b) mostraram que a quantidade de ferro extraído por DCB-Na é um bom indicador da habilidade do solo em reduzir Cr(VI) a Cr(III). O cromo reduzido pode então coprecipitar com hidróxido férrico. Tal comportamento geoquímico complexo do

Cr em solos implica que, dependendo das propriedades do solo, os valores medidos de K_d podem refletir tanto reações de adsorção quanto de precipitação. Resultados com respeito ao efeito da matéria orgânica do solo na adsorção de Cr(VI) são raros (James & Bartlett, 1983a). Alcântara & Camargo (2001) mencionaram a possibilidade de que a elevada adsorção de Cr aos óxidos de Fe, Al e Mn não permita evidenciar o efeito da matéria orgânica na retenção do elemento.

4.5 Análise de componentes principais

Um dos critérios adotados para a seleção dos locais de coleta das amostras de terra foi a variabilidade com respeito aos atributos químicos, físicos e mineralógicos. Como esperado, os valores de pH e de CTC_e, assim como os teores de matéria orgânica, argila, e dos óxidos de Fe, Al e de Mn diferiram consideravelmente. A Análise de Componentes Principais (ACP), cujo relatório de saída aparece no Anexo B – Quadro 5, possibilitou examinar as correlações entre as variáveis e identificar e eliminar aquelas que pouco contribuíram para a variação geral (Fadigas et al. 2002). Os resultados padronizados das nove variáveis (atributos dos solos) foram submetidos à ACP, e quatro componentes principais foram considerados: componente das médias (CP-1= 56%, componente combinação pHxMnO (CP-2= 17%), componente combinação MOxCTC (CP-3=14%) e componente pH (CP-4=8%). As demais componentes explicaram pequenas porcentagens da variação restante e, por isso, não serão comentadas, mas ressalta-se que as nove componentes geradas, estatisticamente explicaram 100% da variação dos resultados referentes aos atributos dos solos. O fato de haver nove componentes na análise indicou não haver dependência entre as variáveis analisadas. A proporção acumulada das quatro primeiras componentes conseguiu explicar 95% da variação. Os dois primeiros fatores informaram 73% da variabilidade das nove variáveis originais.

Admite-se que um conjunto ideal de dados deve apresentar um ou mais valores de variância dos componentes (*eigenvalues*) maiores do que 1 (SPSS, 1999). O conjunto de 30 solos apresentou três componentes (CP-1, CP-2 e CP-3) maiores do que 1 (Figura 39), o que imprime consistência ao conjunto de dados avaliados quanto os atributos dos solos. O critério para determinar o número de fatores úteis é excluir

fatores com variância menor do que 1, por não conterem mais do que uma variável independente.

Figura 39. Identificação do número de fatores úteis pela análise de componentes principais

Janssen et al. (1997) estudaram 20 solos holandeses quanto ao estabelecimento de valores de K_d obtidos a campo. Consideraram vários atributos dos solos (pH, teores de argila e de matéria orgânica, Fe_{ox} , Al_{ox} e CTC) para a aplicação de análise de componentes principais, sendo que as duas primeiras componentes explicaram 81% da variância.

A representação gráfica com as duas primeiras componentes principais é mostrada na Figura 40. O primeiro grupo, acima da linha da CP-1, contém solos similares, principalmente quanto aos conteúdos argila, Fe_{dcb} , Fe_{ox} , Al_{ox} , Mn_{ox} e MnO , além da CTC, que foram as variáveis que mais contribuíram para a CP-1 (Anexo B-Quadro 5). Os teores de matéria orgânica e o pH pouco contribuíram para a CP-1 e não foram considerados. A componente principal 2 (CP-2) organizou os solos em dois grupos distintos conforme os atributos pH e teores de Mn_{ox} e MnO (Anexo B - Quadro 5). A representação gráfica das duas primeiras componentes principais mostra que a

CP-1 promove a divisão em dois grupos distintos de solos, aumentado para quatro com a combinação com a CP-2. Os grupos sugeridos pela ACP estão no Quadro 7.

Figura 40. Grupos de solos semelhantes de acordo com as componentes principais 1 (CP-médias) e 2 (CP-combinação pHxMnO)

Para cada grupo foram calculados os valores médios dos atributos dos solos e dos valores de K_d de cada metal. Adicionalmente, foram calculadas a mediana e a média após a retirada dos valores considerados influentes (Anexo B – Figuras 1-12) e comparadas com a média total. A obtenção destes valores permitiu selecionar e sugerir um valor mais adequado de K_d para cada metal. Os grupos diferem, a princípio, pelo conteúdo de argila (Quadro 8), variável que mais contribuiu para a CP-1. Como não houve valores discrepantes para os teores de argila (Anexo B), admitiu-se que o agrupamento baseado primeiramente nos teores de argila foi a opção mais acertada. Os grupos foram organizados em ordem decrescente de teores médios de argila: grupo I – 525 g kg^{-1} ; grupo II – 427 g kg^{-1} ; grupo III – 222 g kg^{-1} ; grupo IV – 121 g kg^{-1} . Como o pH não foi considerado variável importante pela ACP, os grupos não apresentaram coerência em relação a este atributo.

Solo	argila	pH	CTC	MO	Fe _(DCB)	Fe _(OXA)	Al _(OXA)	Mn _(OXA)	MnO	Coeficientes de distribuição (K _d)						
										Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
	g kg ⁻¹		mmol _c kg ⁻¹				g kg ⁻¹						L kg ⁻¹			
Grupo I																
LV-2	530	4,6	30,6	38,1	86,6	6,4	4,0	0,2	1,6	140	1495	930	39	101	1751	66
LVwf	716	4,7	23,7	67,4	208,2	19,3	9,8	0,5	5,6	177	5234	4178	62	111	1749	144
LAwf	470	4,7	16,9	39,9	113,3	7,7	5,5	0,1	1,2	179	3703	7566	57	58	2222	107
NX	345	6,1	66,9	54,3	84,5	8,3	5,5	0,1	1,4	1207	2683	377	570	558	715	8037
MT	543	5,8	105,5	57,8	113,3	7,2	5,1	0,3	12,0	3019	6368	21267	2085	786	4598	569
média	521	5,2	48,7	51,5	121,2	9,7	6,0	0,2	4,4	944	3896	6863	562	323	2207	1785
mediana	525	4,9	39,7	52,9	113,3	8,0	5,5	0,2	3,0	562	3800	5520	312	217	1979	357
média s/ outliers					99,4	7,4	5,0	0,2	4,4	426	3896	377	562	207	1609	222
Grupo II																
LVef	684	7,3	60,4	95,6	185,2	14,9	8,6	1,1	13,1	14339	7020	257	5647	998	1097	123849
PVA-3	247	5,4	44,6	36,8	32,9	3,9	1,7	1,1	9,3	2217	3895	6	11755	458	1114	675
PVA-5	366	5,6	68,7	41,0	45,7	3,6	2,3	2,5	35,0	2850	4542	8	34473	482	1628	2221
PV-2	427	5,7	54,4	42,5	51,3	4,0	1,1	1,2	14,7	1309	5687	202	289	402	3442	1037
Nyef	658	5,5	61,1	65,6	192,2	15,3	9,9	3,3	27,4	1641	6514	9990	656	957	3371	7349
média	476	5,9	57,8	56,3	101,4	8,3	4,7	1,8	19,9	4471	5531	2093	10564	659	2131	27026
mediana	427	5,6	60,4	42,5	51,3	4,0	2,3	1,2	14,7	2217	5687	202	5647	482	1628	2221
média s/ outliers					43,3	3,8	1,7			2005	5531	118	472	447	2131	853
Grupo III																
LVA-1	181	4,5	12,3	12,4	19,3	1,7	0,8	0,0	0,0	28	130	99	3	6	220	5
LVA-2	221	4,2	15,5	29,9	13,6	0,9	0,5	0,0	0,0	31	364	85	6	21	480	7
LVA-3	202	4,3	11,3	16,5	21,3	1,6	1,1	0,0	0,1	203	1715	55	81	7	496	423
LA-1	222	4,8	23,4	38,8	19,7	1,3	0,7	0,1	1,0	449	1238	1000	101	134	453	97
LA-2	342	4,4	10,5	20,1	42,2	3,5	2,6	0,0	0,3	23	407	304	9	13	772	13
RQ	80	4,4	7,6	9,6	3,0	0,3	0,2	0,0	0,1	7	121	54	2	8	105	8
GX	532	4,7	52,4	84,5	27,6	1,7	1,4	0,1	2,7	145	2709	354	64	123	529	82
GM	476	4,9	50,4	213,4	4,9	0,3	0,8	0,0	0,2	226	2356	19988	62	113	3044	81
OX	275	4,0	57,0	197,7	9,2	0,7	2,7	0,0	0,3	100	1049	115	27	58	416	32
CX	243	4,3	22,7	29,2	19,3	1,6	0,8	0,0	0,1	19	379	139	16	32	574	32
média	277	4,5	26,3	65,2	18,0	1,4	1,2	0,0	0,5	123	1047	2219	37	51	709	78
mediana	232	4,4	19,1	29,6	19,3	1,5	0,8	0,0	0,1	66	728	127	21	26	488	32
média s/ outliers				22,4						121	862	122	34	43	729	78
Grupo IV																
LV-1	201	6,4	28,4	19,4	53,1	3,1	1,6	0,0	0,7	1421	3506	43	304	265	1363	1947
PVA-1	60	5,3	4,9	6,7	3,5	0,2	0,2	0,2	1,9	118	1185	1	19	61	469	42
PVA-2	100	5,4	8,8	7,6	5,3	0,5	0,2	0,1	1,1	221	859	4	108	109	280	144
PVA-4	202	5,1	21,6	17,9	8,7	0,6	0,3	0,3	2,8	774	3488	100	268	196	1293	129
PVA-6	246	6,1	43,5	36,6	32,8	2,1	1,1	0,4	5,1	1500	3222	8	572	444	1922	2974
PV-1	100	5,3	9,4	6,8	8,5	0,8	0,3	0,1	2,0	39	733	87	27	35	317	35
RL	142	5,9	33,0	26,2	7,5	0,8	0,4	0,2	2,5	655	1907	50	125	212	331	187
RR	101	6,2	19,2	15,5	11,1	0,9	0,6	0,5	6,7	654	1574	2	132	183	841	277
SX	204	5,6	23,9	21,6	18,6	2,3	1,8	0,1	3,7	302	4304	106	90	174	1605	204
TC	40	5,8	7,3	9,8	8,2	0,6	0,4	0,0	0,9	176	965	34	31	47	519	52
média	139	5,7	20,0	16,8	15,7	1,2	0,7	0,2	2,7	586	2175	43	168	172	894	599
mediana	121	5,7	20,4	16,7	8,6	0,8	0,4	0,1	2,3	478	1741	38	117	178	680	166
média s/ outliers																335

Quadro 7 – Agrupamento dos solos de acordo com as componentes 1 e 2 da análise de componentes principais (ACP) e sugestão de uso de valores de K_d para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn; valores em negrito e itálico representam valores marginais (“outliers”)

No entanto, quando os grupos I e II foram considerados aqueles que concentraram os solos com maiores teores de argila, notou-se que o grupo I o que conteve solos com baixos valores de pH (5,0), enquanto o grupo II reuniu solos com valores mais elevados de pH (5,5). O mesmo raciocínio aplicou-se aos grupos de solos com menor teores de argila, sendo que o grupo III apresentou valor médio de pH igual a 4,4 e o grupo IV representou o grupo de solos com maiores valores de pH (5,7). Esta mesma linha de raciocínio aplicou-se à variável CTC, e observaram-se grupos distintos em relação a este atributo, principalmente em relação aos dois grupos com maiores teores de argila. Os teores de Fe_{DCB} , Fe_{ox} e Al_{ox} acompanharam os teores de argila, certamente porque são componentes desta fração. No entanto, os solos com maiores teores de MnO e de Mn_{ox} foram reunidos no grupo II, indicando que estes óxidos podem fazer parte de outra fração além da argila. A matéria orgânica não foi decisiva na formação dos grupos, mesmo porque sua atuação somente foi destacada no CP-3, que não foi considerada na composição dos quatro grupos. Com este agrupamento, nota-se que o Cr é fortemente influenciado pelos teores de argila, uma vez que todos os seus valores considerados discrepantes foram concentrados no grupo I (Quadro 7). A abordagem da USEPA (1999b) sugeriu o agrupamento de valores de K_d de Cr em tabelas de referência (*look-up table*) com base nos conteúdos de Fe_{DCB} e pH. Como a análise de regressão múltipla apontou os teores de argila, associados com a variação do pH, como a principal variável que descreve as variações dos valores de K_d de Cr (Tabela 20), presume-se que o Quadro 7 ofereça uma categorização razoável para os valores de K_d de Cr.

No grupo I, os maiores valores de K_d de Cr podem estar associados aos teores de Fe livre de solos com valores de pH menores do que aqueles do grupo II, que apresentaram maiores valores de K_d de Cr embora apresentassem teores razoáveis de óxidos de ferro. Essa associação entre a adsorção de Cr e óxidos de Fe foi destacada por vários autores (Fendorf, 1995; James & Bartlett, 1983). O alto valor de K_d de Cr apresentado pelo GM no grupo 3 reflete as condições de oxi-redução típicas de solos da ordem dos Gleissolos associadas ao alto teor de matéria orgânica, que provavelmente atue na redução do elemento, o que favorece sua adsorção. A atuação do pH no controle da retenção de Cr pode ser confirmada pelos valores de K_d do elemento apresentado pelo LVef no grupo II, que mesmo apresentando altos teores de óxidos de Fe não foi capaz de reter Cr em função de seu elevado pH (7,2).

Os elevados valores de K_d de Pb, Co, Ni e Zn mostrados pelos solos do grupo II refletem a importância dos óxidos de manganês como importantes superfícies adsorventes de metais. McKenzie (1980) destacaram a habilidade destes óxidos, especialmente as formas facilmente redutíveis, em adsorver Co por mecanismos de adsorção específica, e em oxidar o Pb. Zasosky & Burau (1988) mostraram grande adsorção de Zn por superfícies de óxidos de manganês, principalmente com a elevação do pH. O grupo II foi caracterizado por conter os maiores valores médios de K_d para a maioria dos metais. Óxidos de manganês possuem cargas superficiais dependentes do pH, freqüentemente negativas face ao baixo ponto de carga zero (1,5 a 4,6) (McKenzie, 1980). Oxiânions, como o selenito, o arsenato e o cromato, além de alguns cátions metálicos, como Cu, Co, Ni, Pb e Zn, podem ser fortemente retidos na superfície dos óxidos de Mn por mecanismos de adsorção específica

Apesar de o grupo VI ter sido caracterizado, a princípio, pelo baixo teor de argila, os valores de K_d para os metais foram, na sua maioria, maiores do que os do grupo III, que contém teor médio de argila duas vezes superior. O grupo IV concentrou solos que contém argilominerais 2:1 na fração argila (Figuras 10 a 14), que por sua vez apresentam maior CTC, em função de sua cargas permanentes. Logo, o K_d de metais parece ser um parâmetro sensível à presença destes filossilicatos, e a abordagem qualitativa da fração argila, em alguns casos, pode ser mais importante do que a quantitativa. Gerritse & Van Driel (1984) notaram grande capacidade de adsorção de Pb, Cd, Zn e Cu em solos temperados, atribuída, em parte, aos teores de filossilicatos 2:1 de ocorrência típica nestes solos menos intemperizados.

4.6 Apreciação geral dos resultados e sugestão de uso dos valores de K_d

Embora uma medida experimental do K_d seja mais precisa e altamente recomendada em estudos específicos de avaliação de risco, o uso de valores empíricos padronizados é a prática mais comum, embora uma abordagem mais conservadora tenha sido usualmente preferida. Na ausência de dados específicos para a área de interesse, a modelagem pode ser feita pela seleção de valores de K_d , provenientes da consulta em referências bibliográficas, que nem sempre foram medidos sob condições similares àsquelas existentes na área de estudo.

A dependência dos valores de K_d em relação à textura do solo e dos seus conteúdos de matéria orgânica foi reconhecida por Buchter et al. (1989), e várias tentativas de segregar os resultados em várias categorias de textura do solo foram feitas (Sheppard et al., 1992), apesar de muitas delas terem sido inconclusivas. A categorização de valores de K_d de metais em grupos de solos, de acordo com os atributos mais significativos que influenciam os coeficientes de distribuição, é normalmente oferecida em tabelas de consulta, referenciadas como “*look-up tables*” (USEPA, 1999b). Em solos brasileiros, Mattiazzo-Presotto (1994) sugeriu uma sistemática de adição de resíduos contendo Cu, Cd, Ni e Zn em solos, baseada, a princípio, no pH e na CTC do solo, e em análise pormenorizada, nos conteúdos de argila e de óxidos de Fe e de Al do solo.

O uso de valores únicos de K_d é cercado de limitações, e uma alternativa é aquela no qual o valor de K_d varie em função de um grupo seletivo de condições ambientais. Para os valores de K_d encontrados em referências bibliográficas, é fundamental entender claramente o critério de seleção e a lógica usada para estimar os valores de K_d . Este critério conservador é tradicional quando o objetivo é verificar a magnitude da migração do contaminante e os efeitos associados à saúde, mas pode ser um procedimento errôneo se os cálculos de modelagem estão sendo usados no delineamento de estratégias de remediação.

Valores paramétricos de K_d diferem daqueles extraídos de referências bibliográficas porque são derivados de equações de regressão para definir os valores de K_d em vez do uso de categorias discretas. Os valores de K_d neste modelo variam em função de relações empiricamente derivadas com parâmetros da fase sólida e da líquida atuando como variáveis independentes.

Este trabalho ofereceu uma base de dados empírica para um conjunto muito representativo das condições edáficas do Estado de São Paulo. Valores simples de K_d para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram estimados (Tabelas 14 e 15) e, embora seu uso seja entendido como mais adequado, quando comparado aos valores de K_d originados de condições distintas, sua aplicação é limitada, face às enormes alterações de seus valores por mudanças no ambiente. Entende-se que pelo menos uma variável seja empregada nas estimativas desses valores, e o pH é o mais adequado para prever coeficientes de distribuição de Cd, Co, Ni e Zn (Tabela 18 e Figura 34).

Preferivelmente, valores paramétricos de K_d devem ser utilizados, uma vez que podem ser calculados a partir de variáveis de fácil determinação (Tabela 20).

Em geral, invoca-se o apoio da pesquisa científica para o estabelecimento de normas. Embora isso seja essencial, é preciso reconhecer a dificuldade da aplicação direta de resultados de trabalhos de pesquisa a normas legais. É próprio da natureza dos textos científicos o cuidado em se restringir ao âmbito das conclusões às condições em que o trabalho foi conduzido. O intuito deste trabalho foi oferecer uma base de resultados que substitua os valores internacionais atualmente usados, que, mesmo baseada em critérios questionáveis, atue como ponto de partida para futuros estudos no sentido de melhorar os valores de coeficientes de distribuição para as condições paulistas.

5 CONCLUSÕES

- Não houve correlação entre os valores de coeficientes de distribuição e as Ordens dos solos;
- De acordo com os valores de K_d , obteve-se a seguinte ordem de afinidade: $Pb \gg \gg Cu \gg Cd > Zn \cong Ni \cong Cr > Co$;
- Exceto para Cu, elementos metálicos de transição apresentaram valores médios semelhantes de K_d ;
- O pH é o mais importante atributo que afetou os valores de K_d ;
- A CTC, juntamente com o pH, influenciou os valores de K_d dos elementos do Grupo VIIIB, Co e Ni, e do Cd;
- A argila, juntamente com o pH, influenciou os valores de K_d dos elementos menos móveis, Cu e Pb;
- Os valores de K_d foram similares àqueles que vêm sendo utilizados pela CETESB, exceto os de Ni e, principalmente, os de Cr.

ANEXO A

Anexo A

Figura 1 - Alguns locais de coleta de terra: a. LV-2 – Faz. Capuava – Piracicaba; b. LVA-2 - Serra de Itaqueri – Itirapina; c. RQ – São Pedro; d. LVwf - Faz. Capão da Cruz - Ribeirão Preto; e. GM - Tanquinho – Piracicaba; f. PVA-2 - Marília; g. secagem das amostras de terra; h. ferramentas em aço inoxidável

ANEXO B

Anexo B

Tabela 1. Resultados da análise estatística descritiva para todos os parâmetros avaliados

Parâmetro	N	Média	Intervalo de confiança		Mediana	Soma	Mínimo	Máximo	Quartil Inferior	Quartil Superior	Intervalo	Intervalo Interquartil	Variância	Desvio Padrão	Erro Padrão	Assimetria	Curtose
			-95%	+95%													
Argila	30	305,20	232,80	377,60	244,50	9156,00	40,00	716,00	142,00	448,50	676,00	306,50	37595,27	193,89	35,40	0,67	-0,55
Silte	30	212,30	161,99	262,61	206,50	6369,00	20,00	448,00	81,00	330,50	428,00	249,50	18155,25	134,74	24,60	0,17	-1,37
Areia	30	482,40	390,78	574,02	529,50	14472,00	75,00	880,00	186,00	687,00	805,00	501,00	60207,56	245,37	44,80	-0,22	-1,22
pH _{H2O}	30	5,23	4,94	5,52	5,28	156,89	4,01	7,25	4,46	5,74	3,24	1,28	0,60	0,77	0,14	0,49	-0,09
pH _{KCl}	30	4,23	3,93	4,52	4,03	126,83	3,21	6,69	3,59	4,75	3,48	1,16	0,63	0,79	0,14	1,14	1,64
P	30	11,60	5,50	17,70	5,20	348,00	1,10	76,30	2,10	11,80	75,20	9,70	266,52	16,33	2,98	2,78	8,55
K	30	1,70	1,25	2,16	1,20	51,10	0,30	5,20	1,00	2,00	4,90	1,00	1,50	1,22	0,22	1,46	1,59
Ca	30	17,80	10,73	24,87	12,15	534,00	1,30	82,10	3,30	27,65	80,80	24,35	358,33	18,93	3,46	1,68	3,27
Mg	30	7,12	4,69	9,55	5,05	213,60	0,60	25,20	1,40	10,70	24,60	9,30	42,31	6,50	1,19	1,14	0,74
Al	30	6,60	2,79	10,41	1,40	198,00	0,70	41,00	1,00	7,75	40,30	6,75	104,02	10,20	1,86	2,68	7,20
H+Al	30	25,14	15,17	35,11	16,70	754,20	3,00	124,20	9,20	30,80	121,20	21,60	712,30	26,69	4,87	2,59	7,42
SB	30	26,60	17,08	36,13	18,20	798,10	2,50	104,50	6,00	42,50	102,00	36,50	650,38	25,50	4,66	1,30	1,45
CTC _e	30	51,75	38,23	65,26	43,40	1552,40	7,00	137,80	20,60	67,15	130,80	46,55	1309,97	36,19	6,61	0,93	0,20
CTC _e ind	30	33,20	24,13	42,26	23,80	995,90	4,90	105,50	11,30	51,40	100,60	40,10	589,69	24,28	4,43	1,05	0,97
V%	30	49,47	39,63	59,31	53,00	1484,00	7,00	95,00	19,00	74,00	88,00	55,00	694,26	26,35	4,81	-0,21	-1,40
m%	30	27,83	16,75	38,92	15,50	835,00	1,00	81,00	2,00	49,00	80,00	47,00	881,59	29,69	5,42	0,77	-1,06
MO	30	45,31	26,94	63,68	33,26	1359,30	6,66	213,44	15,52	48,42	206,78	32,90	2420,79	49,20	8,98	2,50	6,52
CTC _e dir	30	89,83	70,14	109,52	81,05	2695,00	27,60	217,50	39,20	117,55	189,90	78,35	2780,75	52,73	9,63	0,88	0,03
CTA _e	30	5,85	3,40	8,31	3,50	175,60	1,90	33,00	2,20	6,80	31,10	4,60	43,33	6,58	1,20	3,10	10,51
Fe-DCB	30	48,34	26,45	70,23	20,53	1450,32	2,97	208,17	8,45	52,22	205,20	43,77	3436,53	58,62	10,70	1,72	2,07
Fe-oxalato	30	3,86	2,04	5,68	1,73	115,91	0,23	19,25	0,73	3,91	19,02	3,18	23,77	4,88	0,89	1,98	3,42
Al-oxalato	30	2,41	1,35	3,47	1,14	72,18	0,20	9,92	0,43	2,62	9,72	2,18	8,07	2,84	0,52	1,69	1,94
Mn-oxalato	30	0,41	0,12	0,69	0,09	12,21	0,00	3,25	0,01	0,35	3,25	0,34	0,57	0,76	0,14	2,75	7,70
MnO	30	5,11	2,04	8,18	1,79	153,32	0,02	34,99	0,28	5,36	34,97	5,08	67,66	8,23	1,50	2,52	6,54
SiO ₂	30	99,91	75,38	124,44	93,50	2997,40	13,50	236,80	31,50	126,45	223,30	94,95	4315,60	65,69	11,99	0,69	-0,36
Al ₂ O ₃	30	96,04	68,22	123,86	68,50	2881,20	9,80	247,90	25,20	157,30	238,10	132,10	5551,21	74,51	13,60	0,60	-1,04
Fe ₂ O ₃	30	76,05	39,69	112,40	29,55	2281,40	6,80	331,80	11,70	79,05	325,00	67,35	9477,68	97,35	17,77	1,71	1,70
Mn ₂ O ₃	30	0,82	0,46	1,18	0,40	24,50	0,10	3,80	0,20	0,95	3,70	0,75	0,93	0,96	0,18	1,87	2,92
TiO ₂	30	12,66	7,33	18,00	6,55	379,90	1,50	45,10	3,30	13,40	43,60	10,10	204,35	14,30	2,61	1,59	1,16
Kd Cd	30	1138,99	155,86	2122,12	223,38	34169,67	6,61	14339,00	100,22	1258,33	14332,39	1158,11	6932044,48	2632,88	480,70	4,64	23,50
Kd Pb	30	2645,09	1875,84	3414,34	2131,35	79352,78	121,15	7020,40	858,97	3798,80	6899,25	2939,83	4243951,64	2060,09	376,12	0,66	-0,63
Kd Cr	30	2246,97	193,24	4300,70	102,75	67409,18	1,15	21266,60	33,74	365,84	21265,45	332,10	30249948,34	5500,00	1004,16	2,85	7,55
Kd Co	30	1922,60	-532,17	4377,37	85,08	57678,02	2,44	34472,76	26,63	296,39	34470,32	269,76	43217375,29	6573,99	1200,24	4,60	22,38
Kd Ni	30	238,21	134,22	342,20	117,90	7146,30	5,54	997,53	34,67	333,48	991,99	298,81	77558,94	278,49	50,85	1,59	1,81
Kd Cu	30	1257,27	839,64	1674,90	806,92	37718,14	105,04	4598,40	453,22	1688,45	4493,36	1235,23	1250913,58	1118,44	204,20	1,46	1,74
Kd Zn	30	5027,47	-3384,89	13439,83	136,55	150824,11	4,54	123849,00	34,99	622,12	123844,46	587,13	507543408,36	22528,72	4113,16	5,41	29,49
logKd Cd	30	2,47	2,18	2,75	2,35	73,97	0,82	4,16	2,00	3,10	3,34	1,10	0,60	0,77	0,14	-0,08	-0,30
logKd Pb	30	3,23	3,05	3,41	3,33	97,02	2,08	3,85	2,93	3,58	1,76	0,65	0,23	0,48	0,09	-0,89	0,22
logKd Cr	30	2,15	1,73	2,57	2,01	64,41	0,06	4,33	1,53	2,56	4,27	1,03	1,25	1,12	0,20	0,27	-0,22
logKd Co	30	2,06	1,69	2,42	1,93	61,67	0,39	4,54	1,43	2,47	4,15	1,05	0,96	0,98	0,18	0,71	0,60
logKd Ni	30	2,04	1,80	2,27	2,07	61,06	0,74	3,00	1,54	2,51	2,26	0,97	0,40	0,63	0,12	-0,44	-0,52
logKd Cu	30	2,94	2,79	3,08	2,91	88,10	2,02	3,66	2,66	3,23	1,64	0,57	0,16	0,40	0,07	-0,11	-0,45
logKd Zn	30	2,29	1,92	2,66	2,13	68,76	0,66	5,09	1,54	2,79	4,44	1,25	1,00	1,00	0,18	0,78	0,82

Anexo B

Figura 1 - Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados de teores de argila e de pH medido em água para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 2 - Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados de teores de matéria orgânica e de CTC_e, medida pelo método indireto, para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 3 - Gráficos de caixa do tipo “*box-plot*”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados de teores de Fe extraídos por soluções de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na) e de oxalato ácido de amônio, para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 4 - Gráficos de caixa do tipo "box-plot", histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados de teores de Al e de Mn extraídos por solução de oxalato ácido de amônio, para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 5 - Gráficos de caixa do tipo “*box-plot*”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados de teores de Mn extraído por hidrocloreto de hidroxilamina, expressos na forma de MnO facilmente redutível, para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 6 - Gráficos de caixa do tipo “*box-plot*”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados absolutos e dos log-transformados do coeficiente de distribuição de **Cd**, para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 7 - Gráficos de caixa do tipo “*box-plot*”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados absolutos e dos log-transformados do coeficiente de distribuição de **Co**, para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 8 - Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados absolutos e dos log-transformados do coeficiente de distribuição de **Cr**, para todos os solos ($n = 30$)

Anexo B

Figura 9 - Gráficos de caixa do tipo "box-plot", histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados absolutos e dos log-transformados do coeficiente de distribuição de **Cu**, para todos os solos (n = 30)

Anexo B

Figura 10 - Gráficos de caixa do tipo "box-plot", histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados absolutos e dos log-transformados do coeficiente de distribuição de **Ni**, para todos os solos ($n = 30$)

Anexo B

Figura 11 - Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados absolutos e dos log-transformados do coeficiente de distribuição de **Pb**, para todos os solos ($n = 30$)

Anexo B

Figura 12 - Gráficos de caixa do tipo "box-plot", histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos resultados absolutos e dos log-transformados do coeficiente de distribuição de **Zn**, para todos os solos ($n = 30$)

Dependent Variable: logKdCd						
Analysis of Variance						
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F	
Model	3	13.70750	4.56917	33.14	<.0001	
Error	24	3.30898	0.13787			
Corrected Total	27	17.01648				
Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type III SS	F Value	Pr > F	
Intercept	-1.13258	0.52877	0.63255	4.59	0.0426	
pHag	0.60256	0.10713	4.36216	31.64	<.0001	
CTCe	0.01117	0.00371	1.24892	9.06	0.0061	
Mnox	0.18310	0.10765	0.39888	2.89	0.1019	
Model: MODEL1						
Summary of Stepwise Selection						
Step	Variable Entered	Variable Removed	Number Vars In	Partial R-Square	Model R-Square	C(p)
1	pHag		1	0.6397	0.6397	11.7910
2	CTCe		2	0.1424	0.7821	-0.3522
3	Mnox		3	0.0234	0.8055	-0.6810
						F Value
						Pr > F
						46.17
						16.33
						2.89
						<.0001
						0.0004
						0.1019

Dependent Variable: logKdCo						
Analysis of Variance						
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F	
Model	3	13.57831	4.52610	32.99	<.0001	
Error	22	3.01812	0.13719			
Corrected Total	25	16.59643				
Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type III SS	F Value	Pr > F	
Intercept	-1.93315	0.58110	1.51823	11.07	0.0031	
argila	0.00085403	0.00049829	0.40298	2.94	0.1006	
pHag	0.61925	0.11312	4.11141	29.97	<.0001	
CTCe	0.01117	0.00481	0.74158	5.41	0.0297	
Summary of Stepwise Selection						
Step	Variable Entered	Variable Removed	Number Vars In	Partial R-Square	Model R-Square	C(p)
1	pHag		1	0.6022	0.6022	14.4480
2	CTCe		2	0.1917	0.7939	-1.1133
3	argila		3	0.0243	0.8181	-1.3381
						F Value
						Pr > F
						36.33
						21.39
						2.94
						<.0001
						0.0001
						0.1006

Anexo B

Quadro 1 - Relatório de saída do último passo da análise de regressão linear múltipla do tipo *stepwise forward* e contribuição de cada variável (R^2 parcial) para a geração dos modelos de estimativas de $\log K_d$ para Cd e Co, desconsiderando os valores marginais

Dependent Variable: logKdCr							
Analysis of Variance							
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F		
Model	2	16.51930	8.25965	20.23	<.0001		
Error	24	9.79999	0.40833				
Corrected Total	26	26.31929					
	Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type III SS	F Value	Pr > F	
	Intercept	4.33606	0.86756	10.20012	24.98	<.0001	
	pHag	-0.56183	0.16594	4.68098	11.46	0.0024	
	Alox	0.25997	0.04360	14.51681	35.55	<.0001	
Summary of Stepwise Selection							
Step	Variable Entered	Variable Removed	Number Vars In	Partial R-Square	Model R-Square	C(p)	F Value Pr > F
1	argila		1	0.5099	0.5099	9.7396	26.01 <.0001
2	pHag		2	0.1015	0.6113	4.9617	6.27 0.0195
3	Alox		3	0.0452	0.6566	3.9405	3.03 0.0952
4		argila	2	0.0289	0.6277	3.8722	1.94 0.1773

Dependent Variable: logKdCu							
Analysis of Variance							
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F		
Model	4	2.90269	0.72567	13.32	<.0001		
Error	23	1.25291	0.05447				
Corrected Total	27	4.15560					
Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type III SS	F Value	Pr > F		
Intercept	1.68688	0.37316	1.11317	20.43	0.0002		
argila	0.00255	0.00053770	1.22386	22.47	<.0001		
MO	-0.01725	0.00486	0.68709	12.61	0.0017		
pHag	0.15975	0.07276	0.26262	4.82	0.0385		
CTCe	0.00682	0.00292	0.29709	5.45	0.0286		
Summary of Stepwise Selection							
Step	Variable Entered	Variable Removed	Number Vars In	Partial R-Square	Model R-Square	C(p)	F Value Pr > F
1	argila		1	0.4264	0.4264	13.6544	19.33 0.0002
2	pHag		2	0.0828	0.5092	10.2187	4.22 0.0506
3	MO		3	0.1178	0.6270	4.4859	7.58 0.0111
4	CTCe		4	0.0715	0.6985	1.7927	5.45 0.0286

Anexo B

Quadro 2 - Relatório de saída do último passo da análise de regressão linear múltipla do tipo *stepwise forward* e contribuição de cada variável (R^2 parcial) para a geração dos modelos de estimativas de $\log K_d$ para Cr e Cu, desconsiderando os valores marginais

Dependent Variable: logKdNi								
Analysis of Variance								
	Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F		
	Model	3	9.34851	3.11617	34.89	<.0001		
	Error	24	2.14332	0.08930				
	Corrected Total	27	11.49183					
	Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type III SS	F Value	Pr > F		
	Intercept	-0.62287	0.42556	0.19132	2.14	0.1563		
	pHag	0.42206	0.08622	2.14016	23.96	<.0001		
	CTCe	0.01167	0.00299	1.36336	15.27	0.0007		
	Mnox	0.15242	0.08664	0.27641	3.10	0.0913		
Summary of Stepwise Selection								
Step	Variable Entered	Variable Removed	Number Vars In	Partial R-Square	Model R-Square	C(p)	F Value	Pr > F
1	CTCe		1	0.5918	0.5918	22.5714	37.70	<.0001
2	pHag		2	0.1976	0.7894	2.0244	23.46	<.0001
3	Mnox		3	0.0241	0.8135	1.2800	3.10	0.0913

Dependent Variable: logKdPb								
Analysis of Variance								
	Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F		
	Model	2	4.18526	2.09263	21.14	<.0001		
	Error	25	2.47447	0.09898				
	Corrected Total	27	6.65973					
	Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type III SS	F Value	Pr > F		
	Intercept	0.97097	0.42700	0.51179	5.17	0.0318		
	argila	0.00134	0.00030683	1.87590	18.95	0.0002		
	pHag	0.35287	0.07963	1.94364	19.64	0.0002		
Summary of Stepwise Selection								
Step	Variable Entered	Variable Removed	Number Vars In	Partial R-Square	Model R-Square	C(p)	F Value	Pr > F
1	CTCe		1	0.4235	0.4235	6.6151	19.10	0.0002
2	pHag		2	0.0988	0.5223	3.3667	5.17	0.0318
3	argila		3	0.1143	0.6367	-0.7051	7.55	0.0112
4		CTCe	2	0.0082	0.6284	-2.2677	0.54	0.4679

Anexo B

Quadro 3 - Relatório de saída do último passo da análise de regressão linear múltipla do tipo *stepwise forward* e contribuição de cada variável (R^2 parcial) para a geração dos modelos de estimativas de $\log K_d$ para Ni e Pb, desconsiderando os valores marginais

Dependent Variable: logKdZn

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	14.74622	4.91541	21.06	<.0001
Error	21	4.90234	0.23344		
Corrected Total	24	19.64855			

Variable	Parameter Estimate	Standard Error	Type III SS	F Value	Pr > F
Intercept	-3.26156	0.87940	3.21115	13.76	0.0013
argila	0.00156	0.00059161	1.62162	6.95	0.0155
pHag	0.94416	0.15945	8.18530	35.06	<.0001
Mnox	0.28123	0.14570	0.86969	3.73	0.0672

Summary of Stepwise Selection

Step	Variable Entered	Variable Removed	Number Vars In	Partial R-Square	Model R-Square	C(p)	F Value	Pr > F
1	pHag		1	0.5049	0.5049	13.5646	23.45	<.0001
2	argila		2	0.2014	0.7062	1.5066	15.08	0.0008
3	Mnox		3	0.0443	0.7505	0.4169	3.73	0.0672

Anexo B

Quadro 4 - Relatório de saída do último passo da análise de regressão linear múltipla do tipo *stepwise forward* e contribuição de cada variável (R^2 parcial) para a geração dos modelos de estimativas de $\log K_d$ para Zn, desconsiderando os valores marginais

The PRINCOMP Procedure									
			Observations		30				
			Vari ables		9				
Simple Statistics									
	arg		pH		CTC		MO		Fed
Mean	305.2000000		5.229666667		33.19666667		45.31000000		48.34392500
Std	193.8949947		0.774687850		24.28343388		49.20152619		58.62196563
Simple Statistics									
	Feox		Al ox		Mnox		MnO		
Mean	3.863583333		2.406015933		0.4070000000		5.110666667		
Std	4.875104229		2.840589879		0.7577013787		8.225680114		
<u>Correlation Matrix</u>									
	arg	pH	CTC	MO	Fed	Feox	Al ox	Mnox	MnO
arg	1.0000	0.0760	0.6117	0.4995	0.8450	0.8184	0.8341	0.4451	0.4359
pH	0.0760	1.0000	0.3778	-.1121	0.2736	0.2557	0.2136	0.3262	0.3916
CTC	0.6117	0.3778	1.0000	0.5239	0.4307	0.3869	0.4588	0.4624	0.5855
MO	0.4995	-.1121	0.5239	1.0000	0.1747	0.1718	0.2829	0.0654	0.0579
Fed	0.8450	0.2736	0.4307	0.1747	1.0000	0.9865	0.9739	0.5111	0.4573
Feox	0.8184	0.2557	0.3869	0.1718	0.9865	1.0000	0.9729	0.5053	0.4382
Al ox	0.8341	0.2136	0.4588	0.2829	0.9739	0.9729	1.0000	0.4984	0.4326
Mnox	0.4451	0.3262	0.4624	0.0654	0.5111	0.5053	0.4984	1.0000	0.9431
MnO	0.4359	0.3916	0.5855	0.0579	0.4573	0.4382	0.4326	0.9431	1.0000
<u>Ei genvalues of the Correlation Matrix</u>									
	Ei genvalue		Di fference		Proporti on		Cumul ative		
	1	5.01229473	3.48478833		0.5569		0.5569		
	2	1.52750641	0.30395001		0.1697		0.7266		
	3	1.22355640	0.43479709		0.1360		0.8626		
	4	0.78875931	0.51256485		0.0876		0.9502		
	5	0.27619445	0.16116535		0.0307		0.9809		
	6	0.11502910	0.08294487		0.0128		0.9937		
	7	0.03208422	0.01656726		0.0036		0.9973		
	8	0.01551697	0.00645855		0.0017		0.9990		
	9	0.00905842			0.0010		1.0000		
<u>Ei genvectors</u>									
	Pr1 n1	Pr1 n2	Pr1 n3	Pr1 n4	Pr1 n5	Pr1 n6	Pr1 n7	Pr1 n8	Pr1 n9
arg	0.392711	-.295612	0.057892	-.048780	-.222987	0.795163	-.111715	-.147507	-.190827
pH	0.164335	0.480572	-.019457	0.783678	0.284032	0.200006	-.021370	-.061614	-.050849
CTC	0.308528	0.076536	0.532480	0.223403	-.642337	-.329185	-.179799	0.108521	0.021078
MO	0.158136	-.413811	0.647646	0.051656	0.591882	-.058006	0.121278	0.068486	0.092473
Fed	0.408733	-.151316	-.309204	0.070654	-.023482	-.034377	0.041529	-.021206	0.839961
Feox	0.401594	-.160779	-.33652	0.053366	0.075267	-.140787	0.094441	0.740125	-.341336
Al ox	0.407577	-.206839	-.237957	0.043057	0.084884	-.435156	0.026845	-.637165	-.359660
Mnox	0.322666	0.426705	0.063163	-.444839	0.304347	-.026688	-.645760	0.034097	0.020730
MnO	0.316231	0.480584	0.160454	-.351165	-.025152	0.070075	0.715302	-.051004	-.013190

Anexo B

Quadro 5 - Relatório de saída da Análise de Componentes Principais (ACP) para as variáveis argila, pH, CTC_e, matéria orgânica, Fe_{DCB}, Fe_{ox}, Al_{ox}, Mn_{ox} e MnO

Anexo B

Figura 16 - Atributos dos solos de acordo com duas componentes principais: CP-1=56%; CP-2=17%; CP-3=14%; CP-4=9%

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, F. Ionic concentrations and activities in soil solutions. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.35, p.420-426, 1971.
- AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6b, p.1145-1154, 2002.
- ALCÂNTARA, M. A. K. de; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para crômio (III) em Latossolos. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.567-572, 2001.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: Wiley, 1990. 339p.
- ALMEIDA, J.A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.985-1002, 2003.
- ALVAREZ, V.H; ALVAREZ, G.A.M. Apresentação de equações de regressão e suas interpretações. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n.3, p.28-32, 2003.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.271-276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; de OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.9-16, 1997.
- ANDERSON, P.R.; CHRISTENSEN, T.H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, v.39, p.15-22, 1988.

- ANTONELLO, L.L. Mineralogy of the deferrified clay fraction in B horizon of pedons of the VIIIth International Soil Classification Workshop. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., **Classification, characterization and utilization of Oxisols**. Part I: Papers. BEIROTH, F.H.; ESWARAN, H. (Ed.). Rio de Janeiro, p.109-138, 1988.
- ARAÚJO, W.S de; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.17-27, 2002.
- BARRON, V.; TORRENT, J. Influence of aluminum substitution on the color of synthetic hematites. **Clays and Clay Minerals**, v. 32, p.157-158, 1984.
- BASTA N.T.; PANTONE, D.J.; TABATABAI, M.A. Path-analysis of heavy metal adsorption by soil. **Agronomy Journal**, v.85, n.5, p.1054-1057, 1993.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.105-112, 1997.
- BENJAMIN, M.M.; LECKIE, J.O. Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.79, p.209-221, 1981.
- BENNEMA, J. Classification of brazilian soils. Report to the Government of Brazil. Rome:FAO, 1966. 83p. (Report, 2197).
- BERTON, R.S. Especificação iônica da solução do solo – metodologia e aplicações. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 2., Campinas, 1989. **Anais**. Campinas: Fundação Cargill, 1989. p.17-41.
- BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap.18, pt. 3, p.517-550: Chemical methods.
- BLEAM, W.F.; McBRIDE, M.B. The chemistry of adsorbed Cu(II) and Mn(II) in aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.110, p.335-346, 1986.
- BOCKTING, G.J.M.; van de PLASSCHE; STRUIJS, J.; CANTON, J.H. Soil-water partition coefficients for some trace metals. RIVM, Bilthoven, 1992. 51p. (report number 679101003).

- BOEKHOLD, A.E.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; Van der ZEE, S.E.A.T.M. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. **Journal of Soil Science**, v.44, p.85-96, 1993.
- BOEKHOLD, A.E.; VANDERZEE, S.E.A.T.M. A scaled sorption model validated at the column scale to predict cadmium contents in a spatially-variable field soil. **Soil Science**, v.154, n.2, p.105-112, 1992.
- BOEKHOLD, A.E.; VANDERZEE, S.E.A.T.M.; DEHAAN, F.A.M. Spatial patterns of cadmium contents related to soil heterogeneity. **Water, Air and Soil Pollution**, v.57, n.8, p.479-488, 1991.
- BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329p.
- BOLAN, N.S.; NAIDU, R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. Surface charge and solute interactions in soils. **Advances in Agronomy**, v.67, p.87-140, 1999.
- BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. USA: The Perkin-Elmer Corporation. 1997.
- BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.277, p.1-18, 2004.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Comissão de Solos. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo**. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, 1960. 634p. (SNPA, Boletim 12).
- BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M. C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I. K.; SELIM, H. M. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, v.148, n.5, p.370-379, 1989.
- CAMARGO, O.A. de; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; van RAIJ, B.; ABREU, C.A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-124.
- CAMARGO, O.A. de; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. Adsorção de níquel em Latossolos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, p.125-129, 1989.

- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- CAMBRI, M.A. Calagem e formas de alumínio em três localidades sob sistema de plantio direto. Piracicaba, 2004. 83p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Determinação da matéria orgânica. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. cap. 9, p.173-180.
- CAVALLARO, N.; McBRIDE, M.B. Activities of Cu and Cd in soil solutions as affected by pH. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, p.729-732, 1980.
- CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.36, p.764-768, 1972.
- CHEN, M.; MA, Q.; HARRIS, W.G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, n.4, p.1173-1181, 1999.
- CHEN, M.; MA, Q.; HOOGEWEG, C.G.; HARRIS, W.G. Arsenic background concentrations in Florida, U.S.A., surface soils: determination and interpretation. **Environmental Forensics**, v.2, p.117-126, 2001.
- CHILDS, C.W. Field tests for ferrous iron and ferric-organic complexes (on exchange sites or in water-soluble forms) in soils. **Australian Journal of Soil Research**, v.19, p. 175-180, 1981.
- CHUBIN, R.G.; STREET, J.J. Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands. **Journal of Environmental Quality**, v.10, p.225-228, 1981.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo : CETESB, 2001. 247p.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim: VCH, 1996. 573p.

- CROMMENTUIJN, T.; POLDER, M.D.; VAN DE PLASCHE, E.J. Maximum permissible concentration and negligible concentrations for metals – taking background concentrations into account. RIVM, Bilthoven, 1997. 260p. (report number 601501001).
- CUNHA, R.C.de A.; O.A. de CAMARGO; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, p.18-15, 1994.
- 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.
- DAVIES, J.A.; LECKIE, J.O. Surface ionization at the oxide/water interface: II. surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.67, p.90-107, 1979.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v.25, p.297-304, 2001a.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácricos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.2, p.229-234, 2001b.
- DONISA, C.; MOCANU, R.; STEINNES, E. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. **Geoderma**, v.111, p.75-84, 2003.
- ELLIOT, H.A.; DENNEMY, C.M. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands. **Journal of Environmental Quality**, v.11, p.658-663, 1982.
- ELRASHIDI, M.A.; O'CONNOR, G.A. Influence of soil solution composition on sorption of zinc by soils. **Science Society of America Journal**, v.46, p.1153-1158, 1982.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: EMBRAPA, 1999. 412p.

- ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. Office of Air and Radiation
Understanding variation in partition coefficient, K_d , values: The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. Washington: EPA, 1999a. 1v. (EPA 402-R-99-004A)
- ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. Office of Air and Radiation.
Understanding variation in partition coefficient, K_d , values: review of geochemistry and available K_d values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium (^3H), and uranium. Washington: EPA, 1999b. 1v. (EPA 402-R-99-004B)
- ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Soil Screening Guidance:** Technical Background Document. Washington: EPA, 1996. 168p. (EPA/540/R-95/128).
- ESWARAN, H.; BEINROTH, F.; REICH, P. Global land resources and population supporting capacity. **American Journal of Alternative Agriculture**, v.14, p.129-136, 1999.
- ESWARAN, H.; KIMBLE, J. Land quality assessment and monitoring: The next challenge for soil science. **Pedosphere**, v.13, n.1, p.1-10, 2003.
- FADIGAS, F. de S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.do; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.dos; FREIXO, A.A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v.61, n.2, p.151-159, 2002.
- FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Mineral in soil environments**. 2.ed. Madison: SSSA cap.12, p.551-634: Micas.
- FAO. **Agriculture towards the year 2010**. Rome:1995. 83p.
- FENDORF, S.E. Surface reactions of chromium in soils and waters. **Geoderma**, v.67, p.55-71, 1995.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.627-646, 2001.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I.Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, v.72, n.1, p.37-51, 1996a.

- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationship with specific area and mineralogy. **Geoderma**, v.72, n.1, p.37-51, 1996b.
- FORBES, E.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalente Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, v.27, p.154-166, 1976.
- FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v.74 , p.41-62, 2001.
- GALLEZ, A.; JUO, A.S.R.; HEBILLON, A.J. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p.601-608, 1976.
- GAMBRELL, R. P. Manganese. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap.24, pt 3. p.665-682: Chemical methods.
- GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. **The Science of the Total Environment**, v.242, p.179-188, 1999.
- GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H.; TOOP, G.C. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical methods**. **Soil Science Society of America**. 2002. p.255-293. (Book Series no 5).
- GERRITSE, R.G.; van DRIEL, W. The relationship between adsorption of trace metals, orgaic matter, and pH in temperate soils. **Journal of Environmental Quality**, v.13, p.197-204, 1984.
- GERRITSE, R.G.; VRIESEMA, R.; DALENBERG, J.W.; De ROSS, H.P. Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils. **Journal of Environmental Quality**, v.11, p.359-364, 1982.
- GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.47, p.755-765, 1974.
- GILLMAN, G.P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, v.17, p.129-139, 1979.

- GOETZ, A.J.; WEHTJE, G.; WALKER, R.H.; HAJEK, B. Soil solutions and mobility characterization of imazaquin. **Weed Science**, v.34, p.788-793.
- GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. **Soil Science Society of America Special Publication**, n.42, p.75-93, 1995.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1115-1121, 2001.
- GOODMAN, B.A.; CHESHIRE, M.V. Characterization of iron-fulvic acid complexes using Mössbauer and EPR spectroscopy. **The Science of the Total Environment**, v. 62, p.229-240, 1987.
- GSCHWEND, P.M.; WU, S. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. **Environmental Science and Technology**, v.19, p.90-96, 1985.
- HALDANE, A.D. Determination of free iron oxides in soils. **Soil Science**, v.82, p.483-489, 1956.
- HAMELINK, J.L.; LANDRUM, P.F.; BERGMAN, H.L.; BENSON, W.H. **Bioavailability: physical, chemical and biological interactions**, Boca Raton: CRC Press, FL, 1994. 234p.
- HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.3, p.597-612, 2001.
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on the adsorption of lead, copper, zinc and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, p.47-51, 1983.
- HARTER, R.D.; NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Advances in agronomy**, v.55, p.219-263, 1995.
- HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E. Oxidos de hierro en los suelos: sus propiedades y su caracterización con énfasis en los estudios de retención de fósforo. **Agrociencia**, v.1, n.1, p.1-14, 1997.
- HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v.99, p.225-243, 2001.
- HOLM, P.E.; ROOTZÉN, H.; BORGGAARD, O.K.; MOBERG, J.P.; CHRISTENSEN, T.H. Correlation of cadmium distribution coefficients to soil characteristics. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.138-145, 2003.

- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: University of Wisconsin, 1969. 991p.
- JACKSON, R.E.; INCH, K.J. The In-situ adsorption of Sr-90 in a sand aquifer at the Chalk River Nuclear Laboratories. **Journal of Contamination Hidrology**, v.4, p.27-50.
- JAMES, B.R.; BARTLETT, R.J. Behaviour of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil. **Journal of Environmental Quality**, v.12, n.2, p.169-172, 1983a.
- JAMES, B.R.; BARTLETT, R.J. Behaviour of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. **Journal of Environmental Quality**, v.12, n.2, p.177-181, 1983b.
- JANSSEN, R.P.T.; PEIJNENBURG, W.J.G.M.; POSTHUMA, L.; van den HOOP, A.G.T.M. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch filed soils. I Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, n.12, p.2470-2478, 1997.
- JENNE, E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. **Advanced Chemistry Series**, v.73, p.337-387, 1968.
- JI, G.L.; LI, H.Y. Eletrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. p.64-111.
- JOPONY, M.; YOUNG, S.D. The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. **European Journal of Soil Science**, v.45, p.59-70, 1994.
- JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico. **Química Nova**, v.23, n.1, p.5-11, 2000.
- JORGE, J.A. Eficácia dos métodos de oxidação da matéria orgânica do solo para análise granulométrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.4, p.118-121, 1980.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, CRC Press, 1984, 315p.
- KALBASI, M.; RACZ, G.J.; LOEWEN-RUDGERS, L.A. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. **Soil Science**, v.125, n.3, p.146-150, 1978.

- KALBITZ, K.; WENNRICH, R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. **The Science of the Total Environment**, v. 209, p.27-39, 1998.
- KÄMPF, N.; AZEVEDO, A.C.; COSTA Júnior, M.I. da Estrutura básica de argilomineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, p.185-190, 1995.
- KÄMPF, N.; KLAMT, E.; SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. **Anais**, Rio de Janeiro: SBCS, 1988. p.153-183 (Documentos SNLCS 12).
- KÄMPF, N.; KLANT, E.; SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. **Anais**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1993. p.153-183.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Relações entre óxidos de ferro e a cor em solos caulíníticos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.7, p.27-31, 1983.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M - NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, v.30, p.401-408, 1982.
- KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S.; SCOTT, T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research**, v.13, p.231-248, 1979.
- KENG, J.C.W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. **Proceedings of Soil and Crop Sciences Society**, v.33, n.1, p.119-126, 1974.
- KILMER, V.J. The estimation of free iron oxides in soils. **Soil Science Society of American Proceedings**, v.24, p.420-421, 1960.
- KING, L.D. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. **Journal of Environmental Quality**, v. 17, p.239-246, 1988.
- KINNINBURG, D.G. General purpose adsorption isotherms. **Environmental Science Technology**, v.20, p.350-359, 1986.

- KLAMT, E.; SOMBRÖEK, W.G. Contribution of organic matter to exchange properties of Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., **Classification, characterization and utilization of Oxisols**. Part I: Papers. Beiroth, F.H.; Camargo, M.N.; Eswaran, H. (Ed). Rio de Janeiro, p 64-70. 1988.
- KUO, S.; JELLUM, E.J. Affinity constants and behaviour of Cd sorption in some acid soils. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 57, p.69-376, 1991.
- LEE, S.Z.; ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; SPARKS, D.L.; SANDERS, P.F.; PEIJENBURG, W.J.G.M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. **Environmental Science and Technology**, v.30, 3418-3424, 1996.
- LEPSCH, I.F. Classificação e mapeamento dos solos de São Paulo. In: MONIZ, A.C. **Elementos de Pedologia**. São Paulo: Polígono, 1972. cap.32, 377-390: Classificação e mapeamento dos solos de São Paulo.
- LIBARDI, P.L.; MANFRON, P.A.; MORAES, S.O.; TUON, R.L. Variabilidade da umidade gravimétrica de um solo hidromórfico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, n.1, p.1-12, 1996.
- LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley, 1979, 450p.
- LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. Iron. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap.24, pt 3. p.639-664: Chemical methods.
- MA, L.Q.; TAN, F.; HARRIS, W.G. Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 26, n.3, p.769-775, 1997.
- MACHADO, P.L.O de A.; PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.11, p.253-256, 1987.
- MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; SCHULZE, D.G. Trace elements in Cerrado soils. In: ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. **Tópicos em Ciência do Solo (Topics in Soil Science)**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. cap. 3. p.103-142: Trace elements in Cerrado soils.
- MATOS, A.T. de; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. da; MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soli chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v.111, p.429-435, 2001.

- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. da Mobilidade e formas 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.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford, 1994. 406p.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v.10, p.1-56, 1989.
- McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and others heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, v.18, p.61-73, 1980.
- McKENZIE, R.M. Proton release during adsorption of heavy metal ions by a hydrous manganese dioxide. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.43, p.1855-1857, 1979.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND MINERALS, 7., New York, 1960, **Proceedings**. New York: Pergamon Press, 1960. p.317-327.
- MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.36, n.2, p.296-300, 1972.
- MELLIS, E.V.; CRUZ, M.C.P. da; CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola**, v.61, n.2, p.190-195, 2004.
- MELO, M.E.C.C.M.; JOHAS, R.A.L. Teores de ferro, na terra fina e na argila por ataques sulfúrico e triácido e extração pelo DCB. REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. **Anais**, Rio de Janeiro: SBCS, 1988. p.211-223 (Documentos SNLCS, 12).
- MENEGÁRIO, A.A.; GINÉ, M.F. Determinações multi-elementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de águas por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). **Química Nova**, v.21, n.4, p.414-417, 1998.

- MESQUITA, M.E.; VIEIRA e SILVA, J.M. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. **Geoderma**, v.106, p.219-234, 2002.
- MILLER, C.W.; BENSON, L.V. Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: model development and application. **Water Resources Research**, v.19, n.2, p.381-391, 1983.
- MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v.113, p.135-144, 2001.
- MOTT, H.V. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: evaluation of the database of K_{oc} values. **Advances in Environmental Research**, v.6, p.577-593, 2002.
- MSAKY, J.J.; CALVET, R. Adsorption behaviour of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, v.150, n.2, p.513-523, 1990.
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; K.G., TILLER Ionic strength and pH effects on surface charge of Cd sorption characteristics of soils. **Journal of Soil Science**, v.45, p.419-429, 1994.
- NELLESEN, J.E.; FLETCHER, J.S. Assessment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants. **Chemosphere**, v.27, p.1669-1680, 1993.
- NICHOLSON, F.A.; SMITH, S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **The Science of the Total Environment**, v.311, n.1-3, p.205-219, 2003.
- NOLAN, A.L.; LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M.J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation? **Australian Journal of Chemistry**, v.56, p.77-91, 2003.
- OLIVEIRA, J. B. de. **Solos do Estado de São Paulo**: descrição das classes registradas no mapa pedológico. Campinas: IAC, 1999. 110p. (IAC. Boletim Técnico, 45).
- OLIVEIRA, J.B. de; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. **Classes gerais de solos do Brasil** : guia auxiliar para seu reconhecimento. 2.ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p.

- ORTIZ, L.O. Emprego do geoprocessamento no estudo da relação entre o potencial produtivo de um povoamento de eucalipto e atributos do solo e do relevo. Piracicaba, 2003. 205p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- OTTE, P.F.; LIJZEN, J.P.A.; OTTE, J.G.; SWARTJES, F.A.; VERSLUIJS, C.W. Evaluation and revision of the CSOIL parameter set. Proposed parameter set for human exposure modelling and deriving intervention values for the first series of compounds. National Institute of Public Health and Environment, Bilthoven, the Netherlands: 2001. (RIVM report 711701021).
- PARDO, M.T. Sorption of lead, cooper, zinc and cadmium by soils: effect of nitriloacetic acid on metal retention. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.31, p.31-40, 2000.
- PARTIFF, R.L.; CHILDS, C.W. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mössbauer methods. **Australian Journal of Soil Research**, v.26, n.1, p.121-144, 1988.
- PEIJNENBURG, W.J.G.M.; POSTHUMA, L.; EIJSACKERS, H.J.P.; ALLEN, H.E. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.37, p.163-172, 1997.
- PEÑA, F.; TORRENT, J. Relationship between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. **Geoderma**, v. 34, p.36-43, 1984.
- POMBO, L.; SALGADO, V.; VOLKWEISS, S.; KLAMT, E. Adsorção de níquel por dois solos: terra bruna estruturada similar e podzólico-vermelho-amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.24, p.593-598, 1989.
- POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, p.19-24, 1995.
- 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.
- PUNZ, W. F.; SIEGHARDT, H. The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals. **Environmental and Experimental Botany**, v.33, n.11, p.85-98, 1993.

- QUAGGIO, J.A.; van RAIJ, B. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. cap. 10, p.181-188.
- RADOVANOVIC, H.; KOELMANS, A.A. Prediction of in situ trace metal distribution coefficients for suspended solids in natural waters. **Environmental Science and Thecnology**, v.32, p.753-759. 1997.
- RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285p.
- RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: van RAIJ, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. cap. 11, p.189-199.
- REARDON, E.J. K_d 's – Can they be used to describe reversible ion sorption reaction in contaminat migration? **Ground Water**, v.19, n.3, p.279-286, 1981.
- RESENDE, M; SANTANA, D.P. Uso das relações K_i e K_r na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos. REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. **Anais**, Rio de Janeiro: SBCS, 1988. p.225-232 (Documentos SNLCS, 12).
- RHOADES, J.D. Cation exchange capacity. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. (Ed.). **Methods of soil analysis**: chemical and microbiological properties. Madison: University of Wisconsin, 1982. cap.8, p.154-157.
- ROBBINS, J.L.; DANEMAN, J.C. Parametric estimating & stepwise statistical technique. **National Estimator**, v.4, p.24-34, 1999.
- ROCHA, F.R.P.; NÓBREGA, J.A. Overcoming the Schlieren effect in flow injection spectrophotometry by introduction of large sample volumes. Determination of chloride in the electrolyte of lead-acid batteries. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.8, n.6, p.625-629, 1997.

- ROY, W.R.; DRAPAC, S.F.J.; CHOU, S.F.J.; GRIFFIN, R.A. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.:1991. (EPA/530-SW-87-006-F).
- SALMINEN, R.; TARVAINEN, T. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. **Journal of Geochemical Exploration**, v.60, p.91-98, 1997.
- SAS INSTITUTE. **SAS Procedures Guide, version 6.12**: software de análise estatística (software). 3.ed. Cary, NC: SAS Institute, 1993. 1022p.
- SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H. E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science & Technology**, v.34, n.7, p.1125-1131, 2000.
- SCHEIDEGGER, A.M.; SPARKS, D.L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. **Soil Science**, v.161, n.12, p.813-831, 1996.
- SCHROEDER, H.A. Essential trace metals in man: copper. **Journal of Chronic Diseases**, v.19, p.1007-1034. 1966.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, v.32, n.1, p.36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL R.M. **Iron oxides in laboratory**: preparation and characterization. Weinheim: VCH, 1991. 137p.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides: preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, v.27, n.2, p.105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U.; HERBILLON, A.J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: LAL, R.; SANCHES, P.A. (Ed.). Myths and science of soils of the tropics. Madison: **Soil Science Society of America**, 1992, cap.2, p.47-59.
- SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. **Soil Science**, v.139, p.344-350, 1985.

- SCHWERTMANN, U.; KODAMA, H.; FISCHER, W.R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: HUANG, P.M.; SCHNITZER, M. (Ed.). Interactions of soil minerals and with natural organics and microbes. **Soil Science Society of America Special Publication**, n.17, p.223-250, 1986.
- SCHWERTMANN, U.; LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. **Geoderma**, v.39, p.105-123, 1986.
- SELIM, H.M.; AMACHER, M.C. A second-order kinetic approach for modeling solute retention and transport in soils. **Water Resources Research**, v.24, p.2061-2075, 1988.
- SHEPPARD, M.I.; SHEPPARD, S.C. A solute transport model evaluated on two experimental systems. **Ecological Modeling**, v.37, p.191-206, 1987.
- SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H.; MITCHELL, J.H. Element leaching and capillary rise in sandy soil cores: experimental results. **Journal of Environmental Quality**, v.16, p.273-284, 1987.
- SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H. Default soil solid liquid partition-coefficients, K_d s, for 4 major soil types – A compendium. **Health Physics**, v.59, n.4, p.471-482, 1990.
- SHEPPARD, S.C.; EVENDEN, W.G.; POLLOCK, R.J. Uptake of natural radionuclides by field and garden crops. **Canadian Journal of Soil Science**, v.69, p.751-767, 1989.
- SHEPPARD, S.C.; GAUDET, C.; SHEPPARD, M.I.; CURETON, P.M.; WONG, M.P. The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soil, a review of a science. **Canadian Journal of Soil Science**, v.72, p.359-394, 1992.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.46, n.4, p.529-536, 2003.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. de Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxide. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.33, p.3581-3592, 2002.
- SINGH, B. R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R.; STEWART, B. A. (Ed). **Advances in soil science: soil process and water quality**. USA : Lewis, 1994. p.233-237.
- SODRÉ, F.F.; LENZI, E; COSTA, A.C.S. da Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324-330, 2001.

- SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Glossary of soil science terms**. Madison: SSSA, 1997. 341p.
- SOMBROEK, W.G.; NACHTERGAELE, F.O.; HEBEL, A. Amounts, dynamics and sequestering of carbon in tropical and subtropical soils. **Ambio**, v.22, p.417-426, 1993.
- SPARKS, D. L. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: SPARKS, D. L. **Soil physical chemistry**. 2.ed. New York: CRC Press, 1999. cap.4, p.135-192.
- SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, p.23-51, 1995.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford, 1984. 277p.
- SPSS. **SPSS® Base 10.0 applications guide**: software de análise estatística (software). Chicago: SPSS, 1999. 426p.
- STATSOFT. **Statistica for windows, release 5.1**: software de análise estatística (software). USA, 1993.
- STAUNTON, S. Usefulness and limitations of the distribution coefficient, K_d , in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 15., Wroclaw, Poland, 2001. **Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment**. Wroclaw, Poland : Polish Society of Humic Substances (PTSH), 2001. p.49-50.
- STEINNES, E. Physical separation techniques in trace element speciation studies. In: LEPPARD, G.G. (Ed.) **Trace element speciation in surface waters and its ecological implications**. New York: Plenum Pres.1983. p.37-47,
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2.ed. New York: Jonh Wiley, 1994. 496p.
- STOLLENWERK, K.G.; GROVE, D.B. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. **Journal of Environmental Quality**, v.14, p.151-155, 1985.
- TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAND DER ZEE, S.E.A.T.M.; DE HAAN, F.A.M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sand soil at various pHs. **European Journal of Soil Science**, v.46, p.649-655, 1995.

- TILLER, K.G.; GERTH, J.; BRÜMMER, G. The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. **Geoderma**, v.34, p.17-35, 1984.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society of America Journal**, v.23, p.191-208, 1980
- VALOCCHI, A.J. describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective K_d approach. **Water Resources Research**, v.20, n.4, p.499-503, 1984.
- van BEELEN, P.; VERBRUGGEN, E.M.J.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. The evaluation of the equilibrium partitioning method using sensitivity distributions of species in water and soil. **Chemosphere**, v.52, p.1153-1162, 2003.
- van BEELEN, P.; VERBRUGGEN, E.M.J.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. The evaluation of the equilibrium partitioning method using sensitivity distributions of species in water and soil. **Chemosphere**, v.52, p.1153-1162, 2003.
- VAN der KOOIJ, L.A.; VAN de MEENT, D.; VAN LEEUWEN, C.J.; BRUGGEMAN, W.A. Deriving quality criteria for water and sediment from results of aquatic toxicity tests and product standards: application of the equilibrium partitioning method. **Water Research**, v.25, p.697-705, 1991.
- van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of Soil Analysis**. Madison: Soil Science society of America, 1986. cap.44, pt.1, p.1025-1054: Physical and mineralogical methods.
- VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (boletim técnico, 7)
- VROM. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Intervention values and target values: soil quality standards**. The Hague: VROM, 1994, 19p. (DBO/07494013)
- WARRICK, A.W.; NIELSEN, D.R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed.). **Applications of Soil Physics**. New York: Academic Press, 1980.
- WELP, G.; BRÜMMER, G.W. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. **Journal of Plant and Nutrition Soil Science**, v.162, p.155-161, 1999.

- WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part 1- Physical and mineralogical methods**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1986. cap.12, p331-382.
- WOLT, J. **Soil solution chemistry**: application to environmental science and agriculture. New York: Wiley Interscience, 1994.
- WONG, K.V.; SENGUPTA, S.; DASGUPTA, D.; DALY, E.L.; NEMEROW, N.; GERRISH, H.P. Heavy metal migration in soil-leachate systems. **Biocycle**, v.24, p.30-33, 1983.
- World Health Organization. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva: WHO, 1996.
- YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505p.
- YUAN, G. Defining the distribution coefficient of heavy metals introduced to soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.34, n.15-16, p.2315-2326, 2003.
- ZASOSKY, R.J.; BURAU, R.G. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, n.1, p.81-87, 1988.
- ZHANG, X.P.; DENG, W.; YANG, X.M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. **Journal of Asian Sciences**, v.21, p.167-174, 2002.