



UnB

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Química – IQ

Programa de Pós-Graduação em Química

**Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de
cobre e chumbo em solos originais e tratados para
remoção de matéria orgânica**

Lorena Cristina da Cruz Lima

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Brasília – DF

2013

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Química – IQ

Programa de Pós-Graduação em Química

**Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de
cobre e chumbo em solos originais e tratados para
remoção de matéria orgânica**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação do
Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.

Lorena Cristina da Cruz Lima

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Brasília – DF
2013



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Lorena Cristina da Cruz Lima**, matrícula nº **11/0164938**, intitulada *“Isotermas de Adsorção no Estudo do Comportamento de Cobre e Chumbo em Solos Inalterados e Tratados para Remoção de Matéria Orgânica”*, apresentada no Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDT) da Universidade de Brasília (UnB) em 5 de dezembro de 2013.

Prof^o Dr. Fernando Fabríz Sodré
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.ª Dr.ª Valéria Regina Bellotto
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Jader Galba Busato
Membro Titular (FAV / UnB)

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 5 de dezembro de 2013.

DEDICATÓRIA

À minha querida mãe Adelaide, pessoa mais importante da minha vida, minha maior incentivadora. Se hoje me tornei uma pessoa digna e responsável devo tudo a essa mulher batalhadora.

À minha avó Alaides, que apesar de não estar mais presente entre nós, ainda faz uma grande falta. A saudade é imensa, mas sei que onde ela estiver estará torcendo por mais uma conquista minha.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que me permitiu concluir mais essa etapa da minha vida.

À minha mãe Adelaide que sempre me apoiou nas minhas decisões e pelo seu amor e carinho incondicionais.

À minha irmã Pâmella, às minhas tias Ademilde e Adriana pela força que me deram para dar continuidade a este trabalho.

Ao meu avô pelo exemplo de pai.

Ao meu querido amor Rafael que sempre me ajudou no que pôde e esteve comigo em todos os momentos importantes nos últimos dois anos.

Ao meu orientador Fernando que se dispôs a me ajudar na elaboração desse trabalho.

Aos AQQUAamigos pelos momentos de alegria e descontração nas várias horas passadas no laboratório. Em especial a Carla, Rosy, Nancy, Gabi, Raphael Seiti, Arthur e Tati, pessoas maravilhosas que levarei no meu coração.

À AQQUAamiga Jéssica pela companhia na 36ª SBQ e pela ajuda na correção da versão final da dissertação.

À minha amiga Sheilinha que me incentivou a entrar para o mundo da pesquisa e que sempre esteve disponível para me ajudar no que fosse necessário.

Aos técnicos da Central Analítica do Instituto de Química que me ajudaram no manuseio dos equipamentos.

À professora Valéria pelo auxílio no EAA.

À técnica Betânia pelas análises de BET dos meus solos.

Aos técnicos do laboratório de Química dos Solos da FAV- UnB e ao professor Jader Busato pela realização das análises químicas dos solos.

À CAPES pela bolsa concedida para o desenvolvimento do trabalho.

*Nas grandes batalhas da vida,
o primeiro passo para a vitória é o
desejo de vencer. (Mahatma Gandhi*

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Formação dos solos	5
2.2. Composição dos solos	6
2.2.1. Fase gasosa	6
2.2.2. Fase líquida	7
2.2.3 Fase sólida	7
2.3. Metais potencialmente tóxicos em solos	10
2.3.1. Adsorção de metais em solo	12
2.4. Modelos físico-químicos de adsorção	17
3. OBJETIVOS	21
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1. Coleta e tratamento dos solos	22
4.2. Caracterização dos solos	22
4.2.1. Análises físicas	22
4.2.2. Análises químicas	23
4.2.3. Mineralogia	24
4.3. Tratamento para remoção de matéria orgânica	24
4.4. Experimentos de adsorção	25
4.4.1. Chumbo	25
4.4.2. Cobre	25
4.5. Determinação dos metais nas soluções sobrenadantes dos experimentos de adsorção	26
4.5.1. Chumbo	26
4.5.2. Cobre	26
4.5.3. Otimização das condições experimentais	27
4.6. Construção das isotermas de adsorção	27
4.7. Limites de detecção (LOD)	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30

5.1. Condições experimentais	30
5.2. Características dos solos originais.....	33
5.3. Características dos solos tratados para retirada da matéria orgânica.....	35
5.4. Adsorção de cobre nos solos originais	38
5.4.1. Isotermas de adsorção	38
5.4.2. Parâmetros de adsorção	40
5.5. Adsorção de chumbo nos solos originais	44
5.5.1. Isotermas de adsorção	44
5.5.2. Parâmetros de adsorção	45
5.6. Adsorção de cobre nos solos tratados para a remoção da matéria orgânica.....	49
5.6.1. Parâmetros de adsorção	52
5.7. Adsorção de chumbo nos solos tratados para a remoção da matéria orgânica.....	54
5.7.1. Parâmetros de adsorção	56
5.8. Análise de componentes principais.....	58
6. CONCLUSÕES	65
7. REFERÊNCIAS	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultado dos testes com EDTA e o tipo de papel de filtro.....	30
Tabela 2– Características químicas dos solos originais.....	33
Tabela 3– Características físicas e mineralógicas dos solos originais.....	33
Tabela 4– Características químicas e ASE dos solos tratados para retirada da matéria orgânica.	35
Tabela 5- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Cu^{+2} nos solos originais	42
Tabela 6- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Pb^{+2} nos solos originais.....	47
Tabela 7- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Cu^{+2} nos solos tratados para a remoção de matéria orgânica.	52
Tabela 8- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Pb^{+2} nos solos tratados para a remoção de matéria orgânica.	56
Tabela 9– Autovalores e porcentagem de variância capturada para as componentes principais nas adsorções de Cu.....	59
Tabela 10– Autovalores e porcentagem de variância capturada para as componentes principais nas adsorções de Pb	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Abundância típica de minerais primários e secundários em diferentes tamanhos de partículas nas frações do solo.....	8
Figura 2 – Estrutura dos argilominerais do tipo 1:1 e do tipo 2:1.	9
Figura 3 – Dinâmica dos metais na solução do solo..	11
Figura 4 – Representação dos mecanismos de esfera interna e externa na superfície de um mineral.	14
Figura 5 – Classificação dos tipos isotermas de adsorção.	16
Figura 6 – Curvas analíticas típicas para Pb^{+2} e Cu^{+2} respectivamente.	32
Figura 7 – Isotermas de adsorção de Cu para os solos Latossolo Vermelho (LV), Neossolo (N) e Vertissolo (V).....	39
Figura 8 – Ajustes dos modelos físico-químicos aos dados experimentais para adsorção de Cu nos solos LV, N e V.	41
Figura 9 – Isotermas de adsorção de Pb para os solos Latossolo Vermelho (LV), Neossolo (N) e Vertissolo (V).....	45
Figura 10 – Ajustes dos modelos físico-químicos aos dados experimentais para adsorção de Pb nos solos LV, N e V.	46
Figura 11 – Isotermas de adsorção para Cu nos solos sem matéria orgânica e os modelos ajustados aos dados experimentais.	50
Figura 12 – Isotermas de adsorção para Pb nos solos tratados e modelos ajustados aos dados experimentais.	55
Figura 13 – Gráfico de scores para as adsorções de Cu em que LV, N e V são os solos originais e LV-, N- e V- os solos sem matéria orgânica.	60
Figura 14 – Gráfico de scores para as adsorções de Pb em que LV, N e V são os solos originais e LV-, N- e V- os solos sem matéria orgânica.	60
Figura 15 – Percentagem de variância capturada dos parâmetros utilizados pelas PCs 1 e 2 nas adsorções para o Cu.	61
Figura 16 –Percentagem de variância capturada dos parâmetros utilizados pelas PCs 1 e 2 nas adsorções para o Pb.	62
Figura 17 – Gráfico de loadings para Cu.	63
Figura 18 – Gráfico de loadings para Pb.	63

RESUMO

A adsorção de metais potencialmente tóxicos em solos é governada por inúmeros processos físicos e químicos diretamente dependentes das propriedades dos solos. O estudo holístico desses processos pode subsidiar a compreensão do comportamento de metais em solos. Este trabalho buscou avaliar o comportamento do cobre e do chumbo em três solos de uma topossequência (Latossolo Vermelho: LV; Neossolo: N e Vertissolo: V), bem como a influência da matéria orgânica natural nos processos de adsorção. Para isso, amostras de cada tipo de solo, originais e tratadas para remoção de matéria orgânica, foram investigadas por meio da construção de isotermas de adsorção. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushevich para obtenção de parâmetros relativos à adsorção. O modelo de Freundlich apresentou os melhores coeficientes de correlação para todos os tratamentos. De uma maneira geral, os solos apresentaram maiores capacidades de adsorção para o Pb em comparação ao Cu. O solo V apresentou maior capacidade adsortiva para ambos os metais, provavelmente devido à prevalência de minerais 2:1 e à maior reatividade da matéria orgânica presente neste solo. A adsorção de ambos os metais na maioria dos tratamentos foi governada por quimissorção. O procedimento de retirada de matéria orgânica promoveu alterações no formato das isotermas evidenciando a elevada afinidade existente entre a matéria orgânica e os dois metais estudados. Observou-se maior homogeneidade dos sítios de adsorção após remoção da matéria orgânica. Entretanto, nestes tratamentos, notou-se um aumento da capacidade adsortiva e uma diminuição concomitante da estabilidade dos complexos formados. Estes resultados evidenciam a contribuição dos componentes minerais dos solos na ausência de um sítio predominante de adsorção representado pela presença de matéria orgânica. Foi utilizada a análise de componentes principais como ferramenta estatística e esta corroborou com os resultados obtidos nos experimentos.

Palavras-chave: adsorção/ solos/ metais potencialmente tóxicos/ matéria orgânica em solos/ isotermas/ modelos físico-químicos.

ABSTRACT

The adsorption of potentially toxic metals in soils is governed by several physical and chemical processes directly dependent on soil properties. The holistic study of these processes can support the understanding of the behavior of metals in soils. This study aimed to evaluate the behavior of copper and lead ions in three soils of a toposequence (Latosolo Vermelho: LV; Neossolo: N and Vertissolo: V), as well as the influence of natural organic matter in adsorption processes. For this, samples of each soil original and treated to remove organic matter were investigated through the construction of adsorption isotherms. The experimental data were fitted to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushevich in order to obtain parameters for adsorption. The Freundlich model showed the best correlation coefficients for all treatments. In general, the soils presented greater adsorption capacity for Pb ions in comparison to Cu ones. The soil V showed the highest adsorption capacity for both metals, probably due to the prevalence of 2:1 minerals and the increased reactivity of the organic matter in the soil. The adsorption of both metals in most of the treatments was governed by chemisorption. The procedure for the removal of organic matter caused alterations in the shape of isotherms showing the high affinity between the organic matter and two metals studied. It was observed greater homogeneity of adsorption sites after removal of organic matter. However, in these treatments, it was also noted an increase in adsorptive capacity and a concomitant decrease in stability of the complexes formed. These results highlight the contribution of the mineral components of the soil in the absence of a predominant adsorption site represented by the presence of organic matter. It was used the analysis of the main components as a statistical tool and this corroborated the results obtained in the experiments.

Keywords: adsorption / soil / potentially toxic metals / organic matter in soils / isotherm / physicochemical models.

1. INTRODUÇÃO

O solo é um dos compartimentos mais importantes do ambiente. É o principal substrato para plantas, sendo responsável pelo fornecimento de nutrientes e água para diversos organismos que nele se desenvolvem, além de servir como um filtro natural que, por muitas vezes, protege corpos de água subterrâneos de poluentes lançados na superfície. Entretanto, ao longo dos anos, o solo vem adquirindo a função de depósito de poluentes advindos das atividades industriais e urbanas. Entre os principais poluentes encontrados em solos estão os metais potencialmente tóxicos.

A capacidade dos solos em reter tais poluentes os torna capazes de atenuar o potencial poluidor por meio de inúmeros processos de imobilização. A adsorção é um dos principais processos que regem a acumulação desses elementos nos solos e está diretamente relacionada com as propriedades químicas e físicas e mineralógicas dos solos. Diferentes componentes do solo, agem de forma específica na adsorção de metais determinando o grau de intensidade em que o metal é retido pelo solo.

Um dos principais componentes que influenciam o processo de adsorção é a matéria orgânica. Ela fornece sítios reativos capazes governar processos de retenção que culminam com a formação de complexos estáveis com grande parte dos metais. Por outro lado, solos de diferentes características físicas e mineralógicas também deverão interagir de maneira diferenciada com metais potencialmente tóxicos, tendo-se em vista a prevalência de determinados minerais em detrimento de outros. Dessa forma, a atuação integrada de diferentes componentes será essencial para a compreensão dos processos responsáveis pela capacidade adsorptiva de um solo.

Diversas abordagens podem ser usadas para investigar a adsorção de metais em solos, entretanto, poucas buscam estudar esta interação de maneira integrada. Neste sentido, uma das abordagens mais utilizadas consiste na obtenção de isotermas de adsorção, nas quais a concentração do metal adsorvido é investigada em função da concentração do metal remanescente na solução do solo. A partir da construção das isotermas, modelos físico-químicos de adsorção podem ser empregados para traduzir em números a extensão do

processo de adsorção, correlacionando-o com as características dos solos. Vários modelos podem ser usados em conjunto, fornecendo dados que possibilitam uma maior compreensão da interação entre metais e os colóides dos solos.

A compreensão do comportamento de metais em solos de diferentes características pode auxiliar no desenvolvimento de estratégias para o controle de áreas contaminadas e para o gerenciamento de resíduos poluentes depositados em solos. Nesse contexto, este trabalho buscou investigar a adsorção de dois metais potencialmente tóxicos, cobre e chumbo, em três solos com diferentes características mineralógicas, além da influência da matéria orgânica natural frente ao comportamento de ambos os metais. Estes metais foram estudados em função de dois aspectos principais: (i) são amplamente estudados na literatura, tornando-os excelentes modelos para comparação e (ii) são potencialmente tóxicos a biota, sendo o chumbo bioacumulativo e o cobre, embora um micronutriente do solo, pode ser tornar tóxico em concentrações elevadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Formação dos solos

O solo é um sistema complexo constituído por componentes de origem orgânica e inorgânica. É o produto do intemperismo de rochas e minerais primários que ocorre devido às condições químicas, físicas e biológicas as quais estes materiais são expostos (Alloway, 1995).

O intemperismo é classificado em : químico, físico e biológico. O intemperismo físico acontece quando as rochas e minerais sofrem uma grande tensão e se quebram originando rachaduras e com a ação do tempo ocorre a desagregação e fragmentação de partículas com diâmetro cada vez menores. Este intemperismo é bastante influenciado pela variação diária e sazonal da temperatura que causa a expansão de certos minerais. Influenciado também pela variação de volume na cristalização de alguns sais e pela ação mecânica de raízes e organismos que abrem fendas nos solos causando ainda mais seu desgaste (Luchese *et al.*, 2001).

O intemperismo químico está associado às reações químicas que ocorrem no solo como a hidrólise, a hidratação, a dissolução, as reações oxirredução e a trocas iônicas que levam à decomposição dos minerais e rochas e à síntese de minerais secundários. Estas reações dependem da temperatura, sendo que em regiões tropicais, as taxas de intemperismo são maiores que em regiões frias ou secas. Variações na composição dos minerais e no tamanho das partículas também influenciam o intemperismo químico (Alloway, 1995).

O intemperismo biológico está associado aos processos que ocorrem devido à ação de microrganismos, plantas, algas, etc. Os quais decompõem a superfície das rochas onde se fixam para retirar nutrientes e excretam ácidos orgânicos que podem complexar com alumínio e ferro (Luchese *et al.*, 2001).

O processo de formação do solo é denominado pedogênese e é controlado por fatores que podem ser expressos pela equação 1.

$$\text{Solo} = f(\text{Cl, O, R, P, T}) \quad (1)$$

em que *f* é uma função, **Cl** é o clima, **O** são os organismos, **R** é o relevo, **P** é o material de origem e **T** é o tempo. O solo é, portanto uma função de cinco variáveis que podem ser consideradas independentes entre si (Jenny, 1994).

A pedogênese é responsável pela formação do perfil dos solos sendo influenciada tanto por aspectos climáticos quanto pela topografia (Alloway, 1995). Os solos são formados por camadas denominadas horizontes e se formam pelas interações que ocorrem durante o processo de intemperismo. A água da chuva carrega materiais coloidais sólidos de origem orgânica e inorgânicos e vai depositando em horizontes inferiores (Manahan, 1999).

2.2. Composição dos solos

Os solos são compostos por três fases: a fase gasosa, a fase sólida e a fase líquida (Sposito, 2008).

2.2.1. Fase gasosa

Pode estar dissolvida na solução do solo ou na superfície dos colóides do solo. O ar do solo é uma mistura de gases formados por oxigênio, dióxido de carbono, nitrogênio vapor de águas e outros gases em menor quantidade. O conteúdo e a composição são determinados pela textura. O ar do solo contém baixas concentrações de oxigênio em relação ao ar da atmosfera. Isso se deve a duas reações biológicas que ocorrem: a respiração da planta em que ela absorve oxigênio e libera dióxido de carbono e a decomposição anaeróbica da matéria orgânica. Outras reações ocorrem para repor o oxigênio gasto, como a fotossíntese (Tan, 1993).

2.2.2. Fase líquida

É também chamada de solução do solo, encontra-se nos poros da fase sólida e é constituída de água, material coloidal e substâncias dissolvidas. Nesta fase encontram-se os nutrientes que a planta necessita para sobreviver. Estão divididos em duas classes: os macronutrientes exigidos em grande quantidade pelas plantas como o nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e os micronutrientes encontrados em menor quantidade tais como ferro, cobre, manganês, zinco, molibdênio, boro e cloro. E também podem ser encontradas na fase líquida substâncias prejudiciais às plantas como herbicidas e pesticidas, microorganismos, além de metais potencialmente tóxicos como chumbo, entres outros (Tomé Jr, 1997).

A solução do solo está em constante movimento. Existe um equilíbrio entre as espécies presentes na fase sólida e na fase líquida e nesta interface ocorrem reações químicas, como precipitação- dissolução, adsorção-dessorção e trocas iônicas. Estas reações controlam a transferência de espécies de uma fase para outra (Luchese *et al.*, 2001).

2.2.3 Fase sólida

Pode compreender cerca de 50% do volume do solo, composta por material orgânico e partículas minerais de vários tamanhos: a areia (diâmetro de 0,05-2 mm), o silte (diâmetro de 0,002-0,05 mm) e a argila (diâmetro < 0,002 mm) e que se agrupam em agregados formando a estrutura do solo. As partículas minerais podem ser classificadas em dois grupos: os minerais primários formados pelo desgaste da rocha-mãe e pelos minerais secundários formados pela decomposição dos minerais primários (Lepsch,1993).

Minerais

Os grupos minerais presentes no solo se diferenciam quanto à resistência ao intemperismo. Os minerais primários podem ser mais resistentes ao intemperismo químico, mantendo sua composição original. Já a ação do intemperismo físico pode causar sua fragmentação (Lepsh, 1993). Os minerais primários podem ser encontrados na fração mais grosseira do solo (> 2 mm de

diâmetro) e como representantes deste grupo tem-se o quartzo, feldspato e em menores quantidades os piroxênios, micas, anfibólios e olivinas (Junior, *et al.* 2010).

Já os minerais secundários estão mais suscetíveis ao intemperismo tanto físico quanto químico. Estão localizados na fração argilosa do solo (< 0,002 mm de diâmetro). Possuem elevada área superficial o que lhes confere propriedades coloidais. Seus representantes no solo são a caulinita, a vermiculita, as esmectitas e os óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, entre outros (McBride, 1994). A Figura 1 mostra a variação na quantidade de minerais primários e secundários no solo em função do tamanho das partículas.

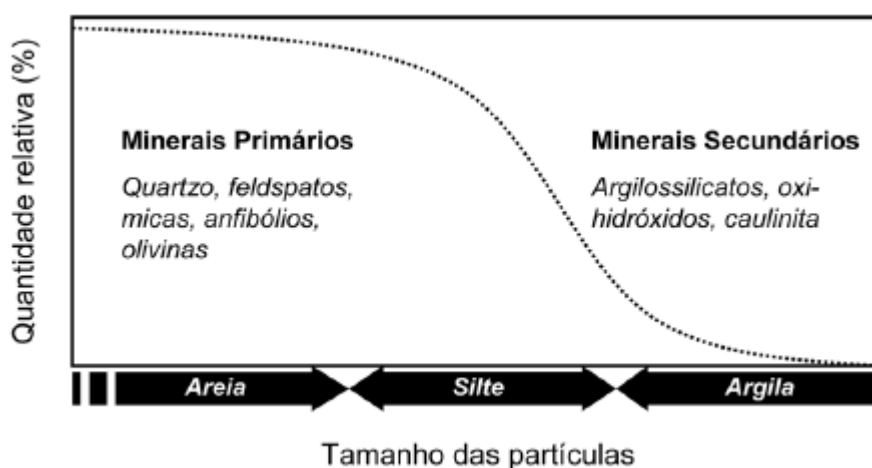


Figura 1– Abundância típica de minerais primários e secundários em diferentes tamanhos de partículas nas frações do solo. Adaptado de McBride, 1994.

Dentre os minerais secundários estão os argilominerais. Sua estrutura ocorre em camadas, em que lâminas tetraedrais de óxido de silício (SiO_4^{4-}) estão ligadas a lâminas octaédricas de óxido de alumínio (AlO_4^{5-}). Eles podem ser classificados em dois grupos: as argilas bilaminares do tipo 1:1 e argilas trilaminares do tipo 2:1 (Sposito, 2008).

As argilas bilaminares do tipo 1:1 chamadas de minerais não expansivos, como a caulinita, ocorrem quando uma lâmina tetraédrica de óxido de silício se une a uma lâmina octaédrica de óxido de alumínio. As unidades formadas são empilhadas umas sobre as outras e unidas fortemente por ligações de hidrogênio. Essa característica diminui sua atuação nos processos

do solo porque sua ação fica restrita as superfícies externas e ao pH do meio (Junior, *et al.* 2010).

As argilas trilaminares do tipo 2:1, como vermiculitas, se originam da união de duas lâminas tetraedrais de silício intercaladas por uma lâmina octaedral de alumínio que se ligam aos oxigênios apicais dos octaedros. Possui espaços vazios entre as camadas, portanto é caracterizado como um mineral expansivo o que lhe confere grande capacidade de troca iônica e área superficial específica elevada (Junior, *et al.* 2010). De acordo com a Figura 2 estrutura dos argilominerais é a seguinte:

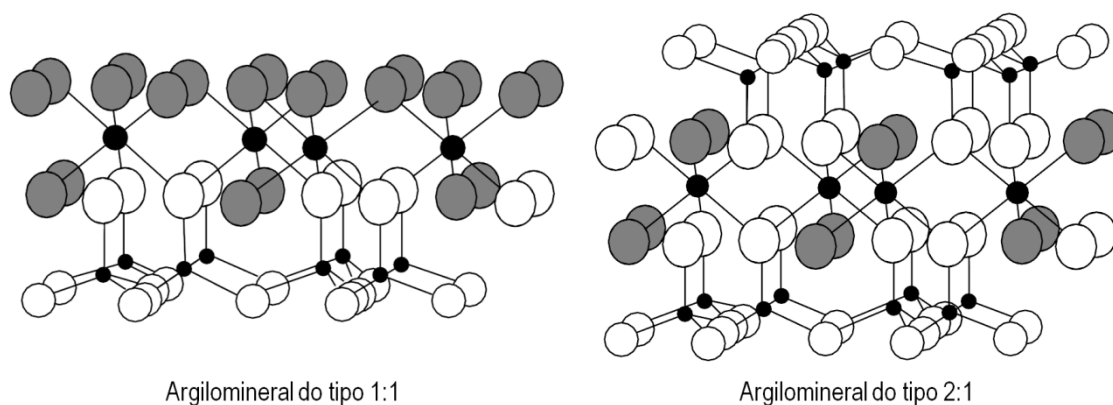


Figura 2– Estrutura dos argilominerais do tipo 1:1 e do tipo 2:1. Adaptado de Sposito, 2008.

Matéria orgânica

Em um solo típico, a matéria orgânica representa menos de 5% do volume total. Os processos envolvidos com matéria orgânica são importantes para compreender a fertilidade e disponibilidade de nutrientes para as plantas (Manahan, 1999)

O carbono entra nos solos principalmente pelas plantas através do processo de fotossíntese no qual o dióxido de carbono atmosférico é convertido em biomassa. O material orgânico formado pode servir de alimento para organismos superiores ou ser decomposto por microorganismos, em processos que geram dióxido de carbono e fragmentos orgânicos biorefratários (Janzen *et al.*, 1997)

A matéria orgânica dos solos é basicamente formada por carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio e pode ser dividida em dois grupos: biomoléculas ou substâncias não-húmicas e substâncias húmicas ou húmus

estável. As biomoléculas são compostos produzidos pelo ciclo da biomassa no solo. Fazem parte desse grupo os carboidratos, aminoácidos, gorduras, resinas e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Tan, 1993).

O húmus é um dos produtos da matéria orgânica decomposta. Trata-se de partículas coloidais geradas por reações secundárias de síntese de moléculas orgânicas. O húmus é formado por dois processos básicos: a mineralização e a humificação. A mineralização corresponde ao próprio processo de decomposição da matéria orgânica, liberando nutrientes e demais compostos orgânicos resistentes à biodegradação. Já o processo de humificação baseia-se na formação de substâncias orgânicas de alto peso molecular a partir da união estável dos fragmentos biorefratários gerados durante a mineralização (Luchese *et al.*, 2001).

O húmus pode ser classificado em função de sua solubilidade em diferentes condições de pH, originando três frações principais: a humina que é insolúvel em meio básico e ácido, ácido húmico solúvel em meio básico e insolúvel em meio ácido e o ácido fúlvico que é solúvel tanto em meio ácido quanto básico. (Tan, 1993; Sposito, 2008)

Outra característica importante da matéria orgânica em solos é a grande afinidade com os argilominerais. Essa interação forma espécies do tipo orgânico- minerais bastante estáveis que influenciam diretamente na formação e nas propriedades dos solos. Essas espécies formadas protegem a matéria orgânica de ser biodegradada (Livens,1991; Staunton, 2002; Calace *et al.*, 2009).

As substâncias húmicas apresentam grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos, fenólicos e amínicos. Estes grupos tornam a matéria orgânica bastante reativa quando comparadas com outros componentes dos solos. Devido a essa reatividade são capazes de formar complexos estáveis com cátions metálicos (Livens,1991; Calace *et al.*, 2009).

2.3. Metais potencialmente tóxicos em solos

Dentre as espécies presentes nos solos estão os metais potencialmente tóxicos, comumente denominados, metais pesados. Trata-se de um grupo de metais que não são benéficos às plantas e animais (mercúrio, chumbo, cádmio,

entre outros), além de alguns micronutrientes que, sob concentrações elevadas, podem se tornar tóxicos, tais como cobre, zinco e manganês (Alloway,1995; McBride, 1994).

A origem natural dos metais potencialmente tóxicos é resultante do intemperismo de rochas, principalmente aquelas com grande quantidade de sulfetos, óxidos, silicatos e carbonatos (Kabatas- Pendias, 1993; Alloway, 1995). Atualmente, as concentrações desses elementos vêm aumentando devido à ação antrópica, com uso de pesticidas, além do despejo de resíduos domésticos e industriais (Kabatas- Pendias, 1993; Kabatas- Pendias, 2004; Chaves *et al.*, 2009; Covelo *et al.*, 2007)

Metais podem se acumular no solo por diversos processos, tais como troca iônica, complexação, adsorção superficial, precipitação, dissolução e reações redox (Moreira e Alleoni, 2010). A Figura 3 mostra as possíveis reações as quais uma espécie metálica pode sofrer em solos. Dentre esses processos, os que se destacam por sua importância são os de complexação e adsorção superficial que, em muitos solos, são capazes de governar a mobilidade e disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos (Linhares *et al.*, 2010).

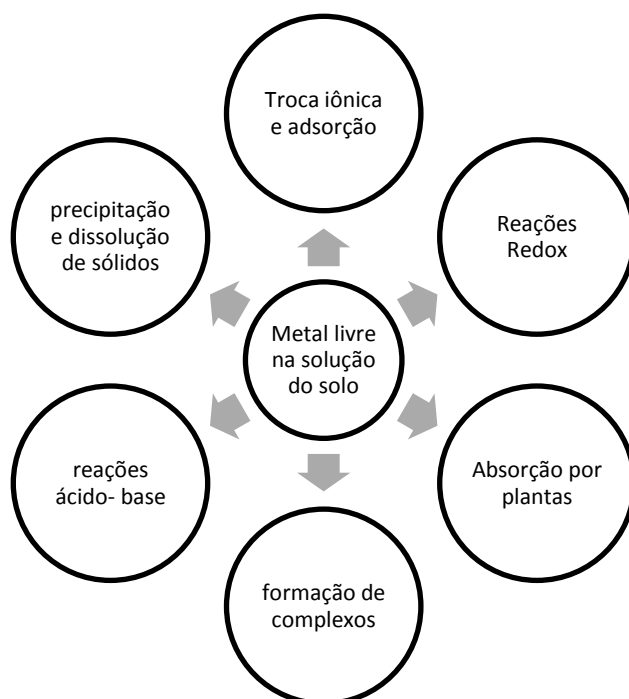


Figura 3– Dinâmica dos metais na solução do solo. Adaptado de Mc Lean e Bledsoe,1992.

Quando a capacidade máxima de adsorção de solos é ultrapassada ou quando não há uma interação estável, metais podem vir a lixiviar e atingir lençóis freáticos (Oliveira *et al.*, 2010).

Os mecanismos de adsorção possuem certo nível de complexidade porque estão diretamente relacionados às características químicas, físicas e mineralógicas dos solos como o pH, teor e composição da matéria orgânica, capacidade de troca catiônica (CTC), composição da fração argilosa, potencial redox, entre outros (Moreira e Alleoni, 2010; Linhares *et al.*, 2010; Oliveira *et al.*, 2010; Linhares, *et al.*, 2008; Arias *et al.*, 2005; Irha *et al.*, 2009; Linhares *et al.*, 2009; Alleoni *et al.*, 2005; Vega *et al.*, 2011; Bradl, 2004; Karpukhin *et al.*, 2008, Vidal, *et al.*, 2009).

2.3.1. Adsorção de metais em solo

A adsorção pode ser definida como um processo em que ocorre o acúmulo de uma substância, em rede, na interface entre as fases líquida e sólida. A fase sólida é considerada adsorvente e a substância acumulada em sua superfície é chamada de adsorbato (Sposito, 2008).

A adsorção de metais em solos ocorre, preferencialmente, em componentes coloidais orgânicos e inorgânicos, devido à presença de cargas elétricas de superfície onde ocorre a atração por ânions e cátions. Estas cargas podem ser dependentes ou não do pH e se originam pelos grupos funcionais da matéria orgânica e dos minerais (Meurer *et al.*, 2010).

As cargas negativas podem também surgir através da substituição isomórfica nos argilominerais 2:1. Ocorre a substituição do silício das camadas tetraedrais por Al^{+3} por exemplo. Da mesma forma que o Al da camada octaedral pode ser substituído por íons como Mg^{+2} . Essa mudança de íons com valências e tamanhos diferentes gera cargas negativas na estrutura do argilomineral. São chamadas cargas permanentes porque não se alteram com o pH (Sposito, 2008; Meurer *et al.*, 2010).

Outra forma de surgimento das cargas negativas é através dos grupos hidroxila nas arestas e vértices da estrutura dos minerais e os grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica. As cargas surgem principalmente em valores de pH elevados em que o íon H^+ dos grupos funcionais se

dissociam deixando os oxigênios com carga negativa, exceto para a matéria orgânica que em pH maior que 4 os grupos já se encontram dissociados . Essas cargas negativas são dependentes do pH e do tipo do colóide (Sposito, 2008; Meurer *et al.*, 2010).

Uma propriedade muito importante dos solos relacionada ao balanço de cargas é a capacidade de troca catiônica (CTC), definida pela quantidade de cátions trocáveis, ou seja, cátions substituídos por outros cátions presentes na solução do solo. A CTC representa indiretamente a quantidade de cargas negativas nas interfaces coloidais do solo (McBride, 1994).

A CTC de um solo pode ser dividida em CTC efetiva sendo aquela ocupada por cátions efetivamente trocáveis como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} chamadas de bases trocáveis e Al^{+3} . Já CTC potencial além das bases trocáveis e do Al^{+3} leva em conta a quantidade de H^{+} não trocável . Esse íon H^{+} só é retirado por reações de neutralização, dessa forma, essa CTC é dependente do pH. Sendo que em pH baixos haverá uma grande quantidade dos íons H^{+} que estarão ocupando as cargas negativas do solo dificultando a ocorrência das trocas iônicas. Em valores de pH mais altos estes íons H^{+} são consumidos pelo aumento de íons hidroxila. Dessa forma mais CTC efetiva se tornará disponível para realizar as trocas iônicas (Junior *et al.*, 2010).

O modelo de Gouy- Chapman explica a distribuição das cargas ao longo da superfície da partícula que tende a ter uma maior concentração de cátions perto da superfície negativa do colóide e tende a diminuir exponencialmente conforme o aumento da distância da superfície (Meurer *et al.*, 2010).

Mecanismos de adsorção

A adsorção pode ser governada por dois mecanismos principais mostrados na figura 4: os complexos de esfera interna que se caracterizam por uma interação forte entre adsorbato e adsorvente via ligações covalentes ou iônicas, e os complexos de esfera externa, os quais envolvem interações eletrostáticas do tipo forças de Wan der Valls devido à interposição de moléculas de água entre a superfície e o adsorbato (Sposito, 2008).

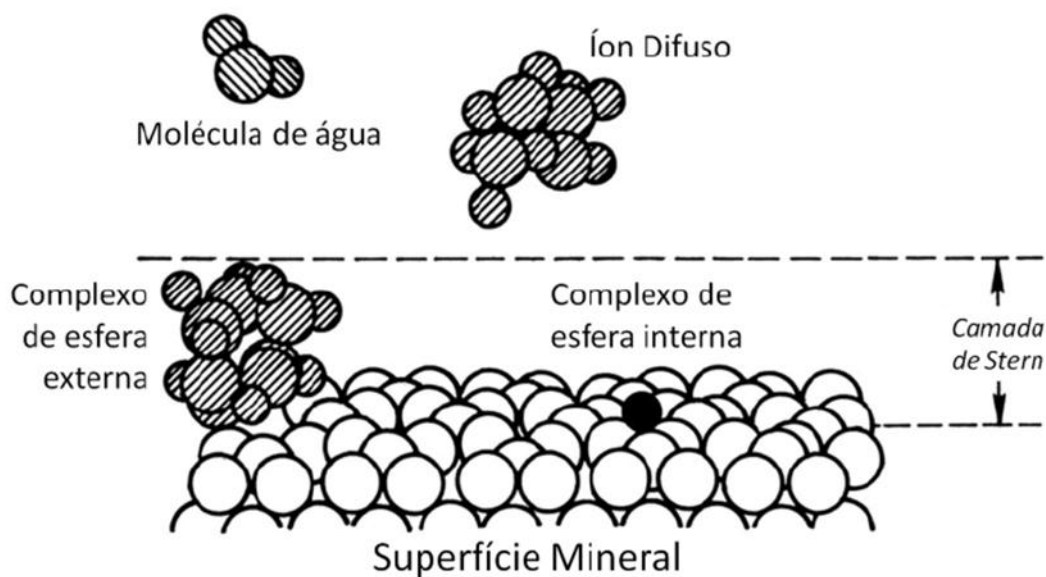


Figura 4– Representação dos mecanismos de esfera interna e externa na superfície de um mineral. Adaptado de Sposito,2008.

O mecanismo de formação de complexos de esfera interna também pode ser chamado de adsorção específica ou quimiossorção e são formados quando quando as espécies se ligam diretamente aos grupos funcionais dos minerais e da matéria orgânica. Estas reações são influenciadas pelas propriedades de superfície, por isso são dependentes do pH do meio e do tipo de metal (Bradl, 2004).

Metais como o cobre, por exemplo, exibem grande interação com os grupos funcionais da matéria orgânica quando comparados com outros metais. Já o cobalto possui maior afinidade com os óxidos de ferro (Bradl, 2004).

Em baixas concentrações do metal os sítios de adsorção específica são favorecidos. À medida que a concentração aumenta estes sítios se tornam saturados prevalecendo à formação de complexos de esfera externa (Mc Lean e Bledsoe,1992).

Os complexos de esfera externa, por sua vez, são de reações reversíveis baseadas nas trocas iônicas. Podem ser chamados também de adsorção não específica ou fisiossorção (Meurer *et al.*, 2010).

A troca iônica é baseada em forças eletrostáticas que podem ser usadas para explicar a seletividade e preferência de um íon por outro. Cátions hidratados de mesma valência, porém com menor raio iônico são preferíveis.

Enquanto cátions de valência diferente prevalecem aqueles que possuem maiores cargas. (Mc Lean e Bledsoe,1992; Oliveira *et al.*,2010; Meurer *et al.*, 2010).

Isotermas de adsorção de metais

Para entender a habilidade de solos em reter metais, uma forma utilizada é a construção de isotermas que relacionam a quantidade do metal adsorvido pelo solo em função da concentração de equilíbrio do metal, ou seja a concentração do metal ainda presente em solução (Ferreira *et al.*, 2007;Tagliaferro *et al.*, 2011).

Em laboratório, estas isotermas são comumente obtidas a partir de experimentos nos quais amostras de solo são expostas a soluções contendo quantidades crescentes dos íons metálicos investigados à temperatura constante. As suspensões permanecem sob agitação até atingir o equilíbrio entre as fases e, em seguida, determina-se a concentração do metal que permaneceu na solução por métodos espectroscópicos. Com base na diferença entre a concentração adicionada e a concentração remanescente do metal em solução é possível encontrar a concentração do metal adsorvido (Sodré *et al.*,2001).

O comportamento gráfico das isotermas depende de vários fatores dentre eles: o pH, a temperatura e principalmente da natureza do metal que vai determinar a intensidade da interação com as superfícies adsorventes dos solos (Linhares *et al.*, 2010; Ferreira *et al.*,2007) As isotermas podem ser classificadas em quatro tipos, segundo Giles *et al.*(1974), conforme mostra a Figura 5.

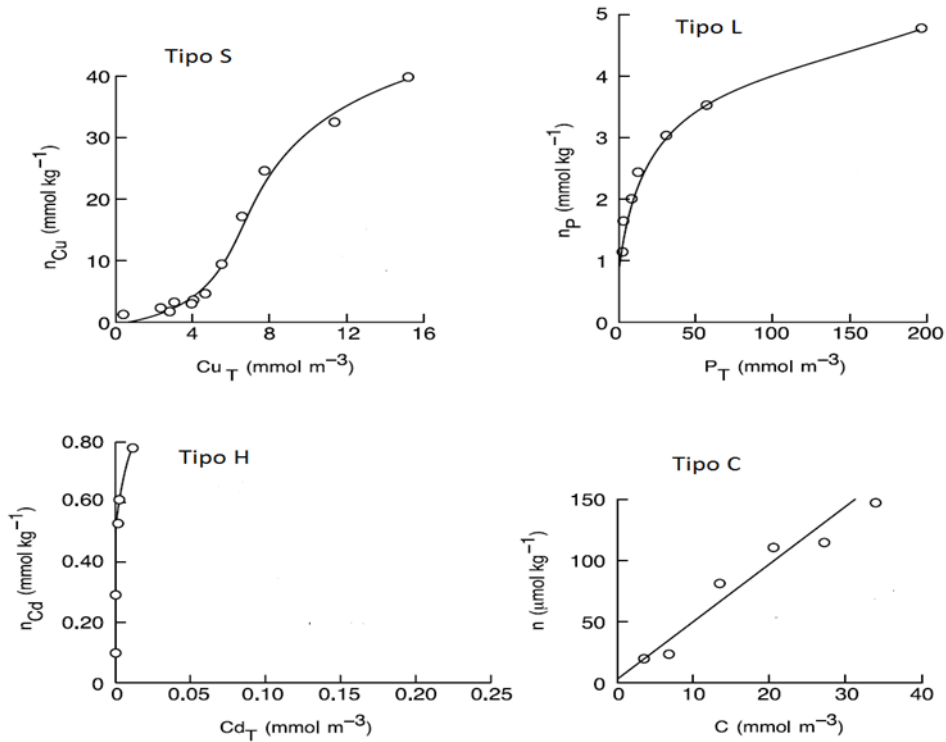


Figura 5– Classificação dos tipos isotermas de adsorção. Adaptado de Sposito,2008.

Sposito (2008) e McBride (1994) discutiram a classificação das isotermas quando aplicadas a solos: a isoterma do tipo “S” tem formato sigmoidal mostrando que no início da adsorção a interação dos cátions metálicos com o solvente é maior que a interação com os sítios de adsorção presentes no solo.

A isoterma do tipo “L” por sua vez, reflete uma alta afinidade dos cátions metálicos com um sítio específico. Este tipo curva é característica de formação de complexos de esfera interna. A curva apresenta uma concavidade que indica a saturação desse sítio específico e ação dos demais sítios de adsorção.

A isoterma do “H” é um caso extremo da isoterma do tipo “L” a predominância de um sítio de adsorção causando uma interação ainda mais forte com os cátions metálicos.

E por fim a isoterma do tipo “C” que apresenta comportamento linear que começa no ponto zero, indicando uma relação de afinidade constante entre o adsorvente e o adsorbato. Neste tipo de isoterma não existe a predominância de nenhum sítio de adsorção.

2.4. Modelos físico-químicos de adsorção

Estes modelos são equações matemáticas que fornecem parâmetros relativos à adsorção dos metais em solo a partir dos dados obtidos pela construção das isotermas. Estes parâmetros podem ser correlacionados com as propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos solos a fim identificar os fatores que mais influenciaram no processo de adsorção. (Moreira e Alleoni, 2010; Linhares *et al.*, 2010; Oliveira *et al.*, 2010; Linhares, *et al.*, 2008; Arias *et al.*, 2005; Irha *et al.*, 2009; Linhares *et al.*, 2009; Alleoni *et al.*, 2005; Vega *et al.*, 2011).

Os modelos Langmuir e Freundlich são os mais comumente empregados quando se trata de adsorção de metais em solos devido à importância dos parâmetros gerados (Vega *et al.*, 2011; Araújo; Linhares *et al.*, 2010). Contudo, existem outros modelos que pode ser utilizados como o modelo de Temkin (Sodré *et al.*, 2001) e o modelo de Dubinin- Radushkevich (Roth *et al.*, 2012). Usados em conjunto, os diferentes modelos físico-químicos podem fornecer dados que possibilitam uma maior compreensão da interação entre metais e solos.

Modelo de Langmuir

Este modelo foi inicialmente desenvolvido para explicar adsorção de um gás em uma superfície sólida homogênea. E posteriormente teve sua utilização ampliada para explicar a adsorção de solutos em sólidos adsorventes inclusive em sólidos heterogêneos como os solos.

A equação de Langmuir permite estimar a capacidade máxima de adsorção de um determinado metal pelo solo, além da energia de ligação envolvida entre o metal e fase coloidal do solo. Este modelo considera que as forças que regem a adsorção são semelhantes em natureza as que atuam em uma reação química e que a adsorção ocorre em monocamada, em sítios de adsorção equivalentes numa superfície homogênea, sendo que a adsorção de um íon metálico não depende da adsorção outros íons metálicos em sítios vizinhos (Ho *et al.*, 2002; Yamaura e Monteiro, 2010, Alzaydien e Manasreh, 2009; Sodré *et al.*, 2001).

A equação de Langmuir é descrita pela Equação 2, em que a quantidade de metal adsorvido, θ , dado em mg.g^{-1} ou mol.g^{-1} , está em função da concentração do metal no equilíbrio, c , dado em mg.L^{-1} ou mol.L^{-1} , (concentração do metal remanescente em solução).

$$\theta = \frac{Kbc}{(1 + Kc)} \quad (2)$$

em que K é a constante relacionada à energia de ligação (L. mg^{-1} ou L.mol^{-1}) e b é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}).

Chaves *et al.* (2009) estudaram a adsorção de cobre e cádmio em Luvisolos e Cambissolos do Estado da Paraíba utilizando o modelo de Langmuir para geração dos parâmetros relativos à adsorção. A capacidade máxima de adsorção (b), variou de acordo com os solos estudados e com os metais. Indicando que esses solos são diferentes quanto à afinidade de adsorção dos elementos. Devido a vários processos que ocorrem nos solos que são influenciados por suas propriedades tais como pH, teor de argila, CTC entre outros. Os Cambissolos apresentaram maior capacidade em adsorver cobre em relação ao cádmio e os Luvisolos apresentaram maior capacidade de adsorver o cádmio.

Em relação ao parâmetro K , os maiores valores foram encontrados para o cobre, mostrando que este metal é fortemente retido pelos colóides do solo. Enquanto os valores baixos de K para o cádmio mostram que ele pode ser mais facilmente liberado para o ambiente.

Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich é um modelo empírico que, ao contrário de Langmuir, considera que a adsorção ocorre em várias camadas. É utilizado para descrever adsorções que ocorrem em superfícies bastante heterogêneas. Considera que existe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de espécies a serem adsorvidas e que estas são acumuladas infinitamente na superfície heterogênea do adsorvente. (Ferreira *et al.*, 2007; Tagliaferro *et al.*, 2011; Sodré *et al.* 2001; Boniolo *et al.*, 2010)

A equação de Freundlich pode ser representada pela equação 3 em que θ está função de c .

$$\theta = K_f c^{1/n} \quad (3)$$

Os parâmetros obtidos pela equação são K_f (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}) e n (adimensional), em que K_f é a constante de Freundlich e n a exponencial de Freundlich (Ferreira *et al.*, 2007). O parâmetro K_f está relacionado com a capacidade de um solo em reter um soluto. Segundo Sposito (1980) o parâmetro n guarda uma relação com a heterogeneidade dos sítios de adsorção. Quando $n=1$, todos os sítios são iguais e quando $n \neq 1$ os sítios são diferentes e variam de acordo com a densidade de adsorção. Ou seja, à medida que n aumenta, os sítios de adsorção se tornam mais heterogêneos e mais energéticos.

Linhares *et al.* (2008), estudaram a aplicação de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. Os valores de n para todos os solos foram maiores que um indicando a presença de sítios altamente energéticos. Verificou-se também que os parâmetros do modelo de Freundlich são sempre maiores para o chumbo.

Modelo de Dubinin- Radushkevich

Este modelo é geralmente aplicado para descrever adsorções em superfícies heterogêneas. E vem sendo utilizado para diferenciar o fenômeno da adsorção em quemissorção ou fisiossorção de acordo como os valores de energia livre (E) definida como a variação de energia livre necessária para transferir um mol de adsorbato para superfície do adsorvente em uma distância infinita da solução (Itodo e Itodo, 2010; Ozacar, 2003 ; Nwabanne e Igbokwe, 2012 ; Dada et al.,2012).

A equação de Dubinin- Radushkevich pode ser descrita como:

$$\theta = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (4)$$

em que q_m é a capacidade máxima de saturação da isoterma (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}), β é constante de Dubinin- Radushkevich ($\text{mol}^2.\text{KJ}^{-2}$) e ε é o potencial de Polany que descrito como:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c} \right) \quad (5)$$

onde R é a constante dos gases ideais ($8,31\text{J.mol}^{-1}.\text{K}$), T a temperatura absoluta.

A energia livre E (KJ.mol^{-1}) é dada pela constante β através da seguinte relação:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (6)$$

Se o valor E está entre 1 a 8 KJ.mol^{-1} trata-se de uma fisiossorção, valores de E acima de 8 KJ.mol^{-1} ocorre quemissorção (Favére *et al.*, 2010).

Maji *et al.*, (2007) estudaram a adsorção termodinâmica de arsênio em solos laterizados e baseado nos valores de E encontrados a adsorção do arsênio foi governada por fisiossorção.

Sari *et al.*, (2007) estudaram a adsorção de Pb em caulinita e encontram valores de E acima de 8 KJ. mol^{-1} mostrando que a adsorção desse metal foi governada por quemissorção.

3. OBJETIVOS

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho foi investigar a adsorção de dois metais potencialmente tóxicos, cobre e chumbo, em três solos de diferentes características mineralógicas, físicas e químicas.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Determinar os parâmetros de adsorção em sistemas individuais para o cobre e o chumbo utilizando os modelos de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich;
- Relacionar os parâmetros obtidos pelos modelos utilizados com as características químicas, físicas e mineralógicas dos solos;
- Compreender as diferenças de adsorção entre os dois metais estudados e entre os solos;
- Avaliar o papel da matéria orgânica no mecanismo de adsorção dos metais;
- Avaliar os parâmetros de adsorção obtidos para os solos antes e depois dos tratamentos para retirada da matéria orgânica.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Coleta e tratamento dos solos

Foram utilizados três solos diferentes, presentes em uma toposequência na região de Maringá, Paraná: um Latossolo Vermelho (LV), formado no topo da vertente, um Neossolo Litólico (N), nas costas, e um Vertissolo Hidromórfico (V) formado no sopé da encosta (Sodré *et al.*,1999; Sodré *et al.*,2001; Costa *et al.*,2004. Foram coletados cerca de 5 Kg de cada solo na camada superficial (0-20 cm). As amostras foram secas ao ar, em seguida moídas manualmente em gral de porcelana e submetidas à peneiragem em peneiras de polietileno com malha de 2 mm de diâmetro. A partir desse material foram realizadas as análises de caracterização dos solos.

Para os experimentos de adsorção, os solos foram passados ainda em um peneirador mecânico, em malha de 256 µm de diâmetro para evitar que as partículas dos solos fiquem em tamanhos diferentes e ocasionem diferenças de sorção pela variabilidade dimensional das partículas (Böttcher, 1997).

4.2. Caracterização dos solos

4.2.1. Análises físicas

Textura. A análise granulométrica foi realizada de acordo com o método da pipeta (Embrapa,1997). O método é baseado na velocidade de queda das partículas presentes no solo (silte e argila) utilizando o hidróxido de sódio (1 mol.L^{-1}) como dispersante químico depois que a fração arenosa ter sido separada e avaliada por peneiramento. Esta análise foi realizada pela aluna no próprio laboratório de pesquisa (AQQUA) localizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Área superficial específica (ASE). Foi determinada por um porosímetro da marca Quantachome Instruments, modelo Nova 2200e- Surface Area & Pore Size Analyzer, utilizando o gás N_2 a uma temperatura de -196°C . O método baseia-se na adsorção física de moléculas não polares, sendo o gás N_2

o mais utilizado, na superfície externa das partículas a baixas temperaturas (Souza Junior *et al.*, 2007). O resultado da ASE foi obtido através de isotermas de adsorção utilizando o modelo de Brunauer, Emmett- Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938). Esta análise foi realizada por uma das técnicas do laboratório de pesquisa de materiais e combustíveis (LMC), localizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

4.2.2. Análises químicas

As análises foram realizadas no Laboratório de Química do Solo da Faculdade de Agronomia e Veterinária da Universidade de Brasília (FAV-UnB) empregando os métodos descritos em Embrapa (1999).

Teor de matéria orgânica. O método baseou-se na oxidação da matéria orgânica por dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico. O excesso de dicromato de potássio foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal.

pH em água. Foi obtido pela medição eletroquímica da concentração efetiva de íons H^+ na solução do solo, utilizando eletrodo de vidro combinado, imerso em suspensão solo:água na proporção 1:2,5.

Acidez Potencial (H^+ e Al^{+3}). A determinação da acidez foi realizada com solução extratora de acetato de cálcio e titulação com NaOH. O acetato de cálcio possui propriedade tampão, com o pH ajustado em 7,0, a solução consegue extrair H^+ e Al^{3+} do solo até esse pH.

Determinação de cátions trocáveis ($Ca^{+2} + Mg^{+2}$) e Al^{+3} . O método baseou-se na extração dos metais em solução de KCl 1 mol.L^{-1} . O extrato foi dividido em duas frações: na primeira fração o alumínio é titulado com NaOH, utilizando azul de bromotimol como indicador. Na segunda fração o cálcio e magnésio são titulados por complexometria com EDTA.

Determinação de fósforo e potássio. Foi realizada utilizando a solução extratora de Mehlich 1, conhecida também como solução duplo-ácida por ser formada por uma mistura de HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração de potássio foi determinada por fotômetro de chama. Já a determinação do fósforo é feita por leitura em espectrofotômetro UV- Vis do

complexo fosfomolibdico produzido pela redução do molibdato com o ácido ascórbico.

CTC efetiva. Calculada pela soma das bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) e o Al^{3+} , considerando-se suas respectivas cargas. A CTC é comumente expressa em centimol de cargas por decímetro cúbico ($\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$)

CTC potencial. Calculada pela soma das bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) e acidez trocável (H^+ e Al^{3+}) a pH 7, considerando-se as cargas das espécies envolvidas. A CTC é comumente expressa em centimol de cargas por decímetro cúbico ($\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$).

4.2.3. Mineralogia

A mineralogia dos solos foi previamente caracterizada em trabalhos que utilizaram os mesmos tipos de solos. (Costa,1996; Sodré *et al.*,1999; Sodré *et al.*,2001 e Costa *et al.*,2004).

4.3. Tratamento para remo o de m teria orgânica

A remo o da m teria orgânica dos solos foi conduzida de acordo com o procedimento descrito por Sequi e Aringhieri (1977). Amostras de cerca de 100 g dos três solos foram transferidas para béqueres contendo H_2O_2 30% (v/v). As suspensões foram mantidas sob aquecimento (70  C) até 15 dias. Durante este período, novas adi es de H_2O_2 eram realizadas buscando-se manter o volume da suspensão. A cada adi o, os béqueres eram agitados manualmente.

Como não existe nenhum critério que indique a remo o completa da m teria orgânica (Mikutta *et al.*, 2005), foi considerada a diminui o da forma o de gases durante as adi es de H_2O_2 , assim como o surgimento de uma colora o mais clara nos solos. Este critério não   totalmente seguro, pois a evolu o de gases pode continuar devido   presença de m teria orgânica residual e   decomposi o do excesso de H_2O_2 nas superfícies dos solos.

Logo após o tratamento, os solos foram lavados com água purificada em sistema de osmose reversa por cinco vezes e secos em estufa a temperatura

de 70°C. Em seguida, porções dos solos foram peneiradas em peneira de malha 256 μm . Uma fração de cada solo foi separada e submetida à caracterização química e à determinação da ASE, enquanto a outra parte foi reservada para os experimentos de adsorção.

4.4. Experimentos de adsorção

4.4.1. Chumbo

Os experimentos foram realizados da mesma forma para os três solos originais e os mesmos solos tratados para retirada da matéria orgânica. Em que porções de 0,1 g de cada solo foram pesadas, em triplicata, e transferidas para tubos Falcon de plástico com tampa contendo 7 mL de solução $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$, enriquecida com 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 mg.L^{-1} de Pb^{2+} na forma de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. O pH das suspensões foi ajustado em 6,0 com a adição de solução NaOH 1 mol.L^{-1} utilizando o potenciômetro da marca HANNA modelo pH 21 equipado com eletrodo de vidro combinado. Os experimentos foram realizados a temperatura de 25°C. Os tubos foram submetidos à agitação durante 24 h em agitador horizontal, tempo este suficiente para que as reações de adsorção alcancem o equilíbrio (Sodré *et al.*, 2001). Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 2 h a 2000 rpm e o sobrenadante foi filtrado utilizando membranas de acetato de celulose com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade.

4.4.2. Cobre

Os experimentos de adsorção para Cu ocorreram de forma semelhante aos de Pb, porém empregando as seguintes concentrações de Cu^{2+} na forma de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120 e 140 mg.L^{-1} .

4.5. Determinação dos metais nas soluções sobrenadantes dos experimentos de adsorção

4.5.1. Chumbo

A concentração de chumbo remanescente na solução foi determinada por espectrometria de absorção atômica (EAA) em equipamento da marca Varian, modelo AA240FS alocado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. O EAA foi utilizado com atomização em chama empregando-se uma mistura ar-acetileno na seguinte proporção: 13,50 L/min de ar comprimido e 2 L/min de acetileno. Foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco multielementar com corrente de 10 A. O comprimento de onda de 283,3 nm foi escolhido para se obter a máxima intensidade de absorção. O queimador foi alinhado de acordo com o feixe de luz da lâmpada de forma a maximizar o sinal da absorbância. O equipamento foi otimizado com uma solução 10,0 mg.L⁻¹ de Pb²⁺ para se obter um sinal de 0,2 de absorbância, de acordo com o guia de procedimentos do próprio software do equipamento (SpectrAA Worksheet Oriented AA Software).

Após a otimização, foram construídas curvas analíticas empregando soluções de Pb²⁺ nas seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 e 10,0 mg.L⁻¹. Todas as soluções utilizadas para a construção da curva analítica foram preparadas à partir de diluições da solução estoque 1000 mg.L⁻¹ de Pb²⁺ (Tritisol, Merck) empregando solução CaCl₂.H₂O 0,002 mol.L⁻¹ como diluente. Este procedimento foi adotado para evitar interferências relacionadas à composição da matriz durante a determinação das absorbâncias. As amostras que apresentaram concentrações superiores às da faixa de trabalho foram diluídas. Novas curvas analíticas eram construídas para cada série de experimentos de adsorção. As curvas foram construídas utilizando software Microsoft Excel 2010 e a determinação das concentrações foi realizada por meio de calibração externa utilizando a curva linear.

4.5.2. Cobre

Os mesmos procedimentos adotados durante a determinação de chumbo foram utilizados para a determinação de cobre. O EAA foi operado

com atomização em chama com a mistura ar-acetileno com as proporções de 13,50 L.min⁻¹ de ar comprimido e 2 L.min⁻¹ de acetileno. A lâmpada de cátodo para Cu também foi multielementar utilizando uma corrente 10 A. O comprimento de onda utilizado foi de 327,4 nm. O equipamento foi otimizado com uma solução padrão de 3 mg.L⁻¹ de Cu²⁺ e as curvas analíticas foram construídas com as seguintes concentrações de Cu²⁺ (Tritisol Merck): 0,5; 1,5; 3,0; 6,0 e 9,0 mg.L⁻¹.

4.5.3. Otimização das condições experimentais

De acordo com o guia de procedimentos do programado utilizado no EAA, interferências aniônicas tais como carbonato, iodato, fluoreto e acetato suprimem o sinal da absorvância significativamente. Portanto, é sugerido o uso do complexante EDTA para minimizar essas interferências. Para isso foram realizados testes relativos ao uso do complexante EDTA.

Aproveitando os testes quanto ao uso do EDTA, foram realizados também testes quanto a tipo de filtro a ser utilizado na etapa da filtração. Uma vez que as suspensões devem ser filtradas para evitar que partículas de solos entrem no nebulizador do EAA.

Estes testes consistiram em experimentos de adsorção feitos em triplicata utilizando uma solução 80 mg.L⁻¹ de Pb²⁺ e 0,1g do solo Latossolo estabelecendo as seguintes condições: uso complexante EDTA em concentrações 0,1% e 1% e sem EDTA. Sendo que este foi adicionado depois que as soluções foram agitadas e filtradas.

Todas as suspensões foram submetidas à filtração com o uso do filtro quantitativo e membrana de acetato de celulose com 0,45 µm de porosidade.

4.6. Construção das isotermas de adsorção

A quantidade de metal adsorvido (θ) foi calculada pela diferença entre a concentração do metal inicialmente adicionado (ci) e a concentração remanescente em solução (c), também chamada de concentração em equilíbrio de acordo com a equação abaixo:

$$\theta = (ci - c) \frac{v}{m} \quad (7)$$

onde v é volume da solução adicionada ao tubo em L e m a massa do solo utilizada em g.

Utilizando o programa *OriginPro8* e com base nos dados experimentais, foram construídos os gráficos das isotermas de adsorção para cada metal, utilizando-se a quantidade de metal adsorvido (θ) e aquela do metal em equilíbrio (c).

O ajuste das isotermas para obtenção dos parâmetros foi feito utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin- Radushkevich em sua forma original. Grande parte dos trabalhos encontrados na literatura utilização os modelos na sua forma linearizada. Contudo, o uso da linearização das equações pode acarretar erros na análise de regressão e pode levar a erros também na determinação dos parâmetros gerados pelos modelos. (Linhares *et al.*, 2010).

A correlação entre os parâmetros encontrados pelos modelos e a características dos solos na adsorção foi feita por análise multivariada. Os métodos utilizados foram análise de componentes principais (PCA). O software usado nas determinações foi o MatLab.

4.7. Limites de detecção (LOD)

O cálculo do LOD foi feito segundo a norma ISO 11843-2 e pode ser expresso segundo a equação abaixo:

$$LOD = a + 2t_{9,5,v} \frac{Sy/x}{b} + \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8)$$

Em que Sy/x é o desvio padrão dos resíduos da curva analítica do coeficiente angular b , n é o número de padrões utilizados na construção da curva, m o número de replicatas, \bar{y} é a média das medidas instrumentais para os padrões e x_i a concentração do padrão i , $t_{9,5,v}$ é o valor tabelado da distribuição do t-Student para v graus de liberdade.

Para o cálculo de Sy/x foi utilizada a seguinte equação:

$$S_{y/x} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (9)$$

Onde y_i e \hat{y}_i são os valores instrumentais medidos e estimados pela curva analítica respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Condições experimentais

Os experimentos de adsorção testando o uso ou não do complexante EDTA e os tipos de filtro apontaram as seguintes médias de concentrações considerando a adsorção de 80 mg.L^{-1} de Pb^{+2} :

Tabela 1- Resultado dos testes com EDTA e o tipo de papel de filtro

Condição	Filtro Quantitativo	Filtro 0,45 μm
Sem EDTA	$3,68 \pm 0,19 \text{ mg.L}^{-1}$	$6,62 \pm 0,94 \text{ mg.L}^{-1}$
EDTA 0,1%	$3,74 \pm 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$	$5,62 \pm 0,62 \text{ mg.L}^{-1}$
EDTA 1%	$2,91 \pm 0,15 \text{ mg.L}^{-1}$	$6,50 \pm 1,05 \text{ mg.L}^{-1}$

Foi realizado o branco das amostras utilizando os dois tipos de filtro e as concentrações de Pb encontradas foram abaixo do limite de detecção da curva analítica.

Comparando estatisticamente os resultados encontrados na Tabela 1. Com base nos resultados da ANOVA, usando teste de Levene para homogeneidade das variâncias e teste post-hoc Tukey DHS - significativos quando $p < 0,05$ (95% de confiança) foram encontrados os seguintes valores: Para o filtro de membrana, não tem diferença entre os grupos. Enquanto para o filtro quantitativo, o EDTA 1% difere de sem EDTA ($p=0,005$) e do EDTA 0,1% ($p=0,003$), mas EDTA 0,1% e sem EDTA não tem diferença significativa.

Foi aplicado um teste T bilateral usando teste F para homogeneidade das variâncias - significativo quando $p < 0,10$ (95% de confiança, bilateral) comparando os dois tipos de filtro, há diferença entre os filtros em todos os grupos: sem EDTA ($p=0,006$), EDTA 1% ($p=0,026$) e EDTA 0,1% ($p=0,008$).

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 1 e os testes de significância aplicados a utilização do EDTA pouco influenciou na determinação das concentrações do metal. A grande diferença observada foi quanto ao tipo de filtro, sendo que o uso da membrana de acetato de celulose promoveu

maiores valores de concentração do chumbo. Esses resultados levantam a hipótese que substância encontradas na composição do filtro de quantitativo podem estar retendo o Pb e dessa forma valores menores foram encontrados.

Sendo assim, as condições para execução dos experimentos de adsorção tanto do Pb quanto do Cu foram realizadas sem o uso do EDTA e com a filtração das amostras feita em membrana de acetato de celulose 0,45 μm de porosidade.

Curvas analíticas típicas para a determinação de Pb e de Cu nos experimentos de adsorção são mostradas na Figura 6.

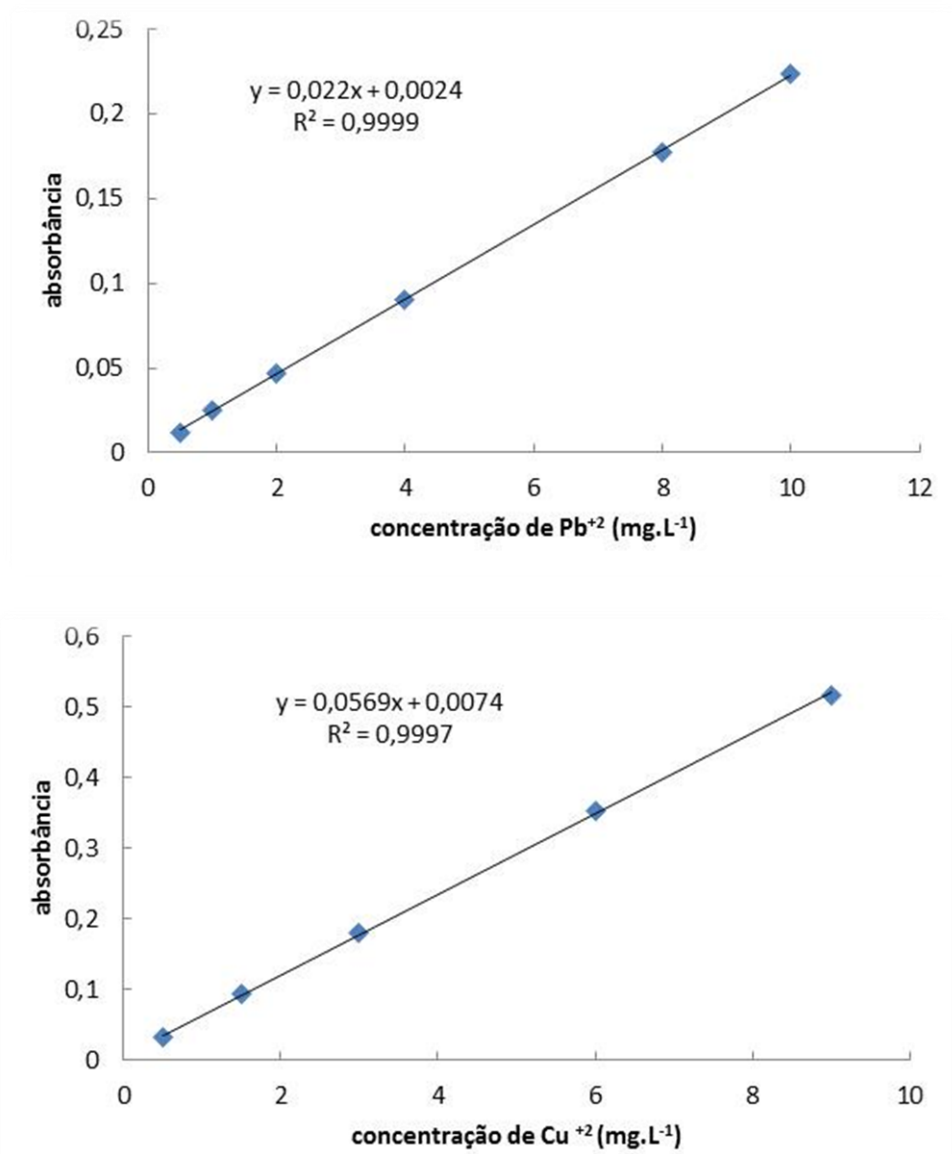


Figura 6- Curvas analíticas típicas para Pb⁺² e Cu⁺² respectivamente.

As curvas analíticas construídas para o chumbo e para o cobre apresentaram bons valores de coeficiente de determinação (R^2), superiores a 0,999 para ambos os metais.

Os limites de detecção da curva (LD), ou seja, a concentração mínima detectável dos metais, segundo a norma ISO 11843- 2 apresentaram os seguintes valores: para o Pb = 0,218 mg.L⁻¹ e Cu = 0,350 mg.L⁻¹.

5.2. Características dos solos originais

Os solos da toposequência apresentaram diferenças relevantes em relação às suas características. Tais diferenças devem-se a intensidade do intemperismo sofrido por cada solo, além da atuação dos fatores de formação do solo como o clima, material de origem, organismos, tempo e relevo, sendo o último fator de grande importância em solos de uma toposequência. (Sodré *et al.*, 2001).

Estudos envolvendo estes solos foram apresentados em Sodré *et al.*(1999); Sodré *et al.*(2001); Costa *et al.*(2004), sendo que os resultados obtidos referentes à caracterização dos solos foram semelhantes aos encontrados no presente trabalho. A Tabela 2 mostra as características químicas dos três solos estudados, enquanto a Tabela 3 apresenta as características físicas e a constituição mineralógica dos solos.

Tabela 2– Características químicas dos solos originais.

Solos	pH*	MO	P	K ⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	CTC _{efet}	CTC _{pot}
		g.Kg ⁻¹	mg.dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³					
LV	5,19	22,50	7,61	0,31	6,38	0,05	5,03	6,74	11,73
N	5,28	36,30	2,85	0,16	15	0,05	7,47	15,21	22,63
V	7,61	5,00	12,02	0,79	18,1	0	0,5	18,89	19,39

*pH em água.

Tabela 3– Características físicas e mineralógicas dos solos originais.

Solos	ASE	Areia	Silte	Argila	Fe ₂ O ₃	Gibbsita	Caulinita	Argilas 2:1
	m ² .g ⁻¹				%			
LV	52,2	11,2	17,7	71,1	11,4	4,3	48,3	7,1
N	68,2	24,8	32,3	42,9	6,0	1,7	28,7	6,4
V	84,2	33	25	42	2,5	0,0	22,7	16,8

O solo LV apresentou altos valores de acidez trocável e a CTC mais baixa comparada com os demais solos (Tabela 2). O solo V apresentou pH levemente básico e maior CTC efetiva (Tabela 2), além de maior ASE (Tabela

3). O solo V pode ser considerado o solo mais jovem e menos intemperizado dos três solos. Este fator pode ser associado à posição no relevo acidentado, à presença de lençol freático próximo e aos processos de pedogênese (Costa *et al.*, 2004). O solo N também é um solo jovem, porém os altos valores de acidez trocável ($H^+ + Al^{3+}$) e o pH mais ácido (Tabela 2) evidenciam a existência de fortes processos de intemperismo nesse solo.

Outra característica importante de solos refere-se à concentração de fósforo disponível, um dos nutrientes necessário para o desenvolvimento das plantas. O solo V apresentou maior quantidade de fósforo, enquanto o solo LV a menor quantidade. De acordo Machado e Souza (2012), em solos tropicais considerados ácidos, quanto maior a intensidade do intemperismo menor será a quantidade de fósforo disponível para as plantas.

Em relação ao teor de argila, os três solos apresentaram elevadas concentrações variando de 40% a 71,1% (Tabela 3). Segundo a Embrapa (2006), o solo Latossolo Vermelho o qual apresentou maior teor de argila é classificado como muito argiloso e outros dois solos classificados como solos argilosos. Entretanto, a fração argila dos solos estudados difere uma da outra devido aos processos de intemperismo que cada solo sofreu (Sodré *et al.*, 1999).

Há predominância da caulinita (mineral 1:1) nos três solos, sendo mais expressiva nos solos LV e N (Tabela 3). Nestes dois solos também houve maior concentração de sesquióxidos de ferro sendo a goetita e a hematita os principais minerais, representados na Tabela 3, genericamente, por Fe_2O_3 . A constituição destes solos, ricos óxidos de ferro, lhes confere uma coloração bastante avermelhada. Óxidos de alumínio só foram encontrados nos solos LV e N (Tabela 3) na forma de gibbsita, sendo no solo LV a maior concentração. As concentrações de óxidos de ferro e de alumínio aumentam de acordo com o grau de intemperismo sofrido pelos solos. (Sodré *et al.*, 1999).

O solo V apresentou maior quantidade de minerais 2:1 (Tabela 3). Estes tipos de minerais em sua grande maioria são considerados expansivos, o que influenciou diretamente na maior ASE deste solo (Tabela 3). O solo V é capaz de se expandir com o umedecimento, contrair e fissurar com ressecamento, essa característica de variação do volume esta relacionada com a presença dos minerais 2:1 (Costa *et al.*, 2004 e Ferreira e Ferreira, 2009).

A presença dos minerais 2:1 no solo V, em maior quantidade, pode contribuir para a maior reatividade desse solo em relação aos outros. Minerais 2:1 como a vermiculita, a esmectita e a montmorilonita podem apresentar CTC que variam entre 100-150 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$. Nos demais solos a predominância de minerais 1:1 pode representar em uma menor reatividade da fração argila, tendo-se em vista que a CTC da caulinita é significativamente menor, variando entre 1 e 15 $\text{cmol}_c.\text{Kg}^{-1}$ (Mc Bride, 1994).

Convém mencionar, portanto, que a reatividade de um solo irá depender de seus componentes individuais, como minerais e matéria orgânica e, em muitos casos, da interação existente entre estes componentes.

5.3. Características dos solos tratados para retirada da matéria orgânica

O método utilizando H_2O_2 como oxidante para eliminação da matéria orgânica se mostrou dispendioso por demandar vários dias de tratamento para garantir o máximo de remoção da matéria orgânica. As características dos solos após o tratamento com H_2O_2 é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4– Características químicas e ASE dos solos tratados para retirada da matéria orgânica.

Solos	pH	MO	P	K ⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	CTC _{efet}	CTC _{pot}	ASE
		g.Kg ⁻¹	mg.dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³			m ² .g ⁻¹			
LV	6,30	1,05	48,33	0,18	1,1	2,97	5,33	4,25	6,61	52,63
N	5,56	3,84	29,58	0,51	1,5	8,95	9,9	10,96	11,91	69,01
V	6,83	0,78	21,16	0,2	2,5	1,65	6,45	4,35	9,15	85,72

Ao comparar os teores de matéria orgânica nos solos antes (Tabela 2) e após (Tabela 4) o tratamento com H_2O_2 , é possível fazer estimativas relacionadas à eficiência do tratamento. Mesmo dispendioso, o tratamento se mostrou satisfatório, uma vez que os teores de matéria orgânica foram significativamente reduzidos. O solo LV apresentou por volta de 95% de matéria orgânica eliminada, seguido do solo N (90%) e do solo V (85%). Com estes resultados é possível observar que o tratamento para retirada da matéria orgânica agiu de forma semelhante nos três solos. Contudo, é importante notar

que o solo V apresentou o menor teor original de matéria orgânica e, igualmente, a menor porcentagem de eliminação.

Outros trabalhos utilizando H_2O_2 encontraram resultados semelhantes em relação à quantidade de matéria orgânica remanescente nos solos. Theng *et al.* (1999) eliminaram cerca de 77% da matéria orgânica de para o estudo da ASE de horizontes A de diversos solos com teor de matéria orgânica, textura e minerais variados. Leifeld e Kögel Knabner (2001) eliminaram cerca de 90% da matéria orgânica de Cambisolos com objetivo de determinar o teor de carbono orgânico e nitrogênio após o tratamento com o peróxido de hidrogênio.

As proporções de eliminação de matéria orgânica em solos dependem de inúmeros aspectos, tais como aqueles inerentes às condições experimentais do próprio tratamento, mas também aqueles relacionados com as características dos solos submetidos ao processo de eliminação. A matéria orgânica que interage com os minerais é mais resistente ao tratamento com H_2O_2 devido à proteção que os minerais exercem sobre ela. Theng *et al.* (1999) sugeriram que a eficiência do tratamento pode relacionar-se à substituição de cátions inorgânicos na intercamadas do minerais 2:1 pela matéria orgânica, tornando o processo eliminação mais difícil.

Os processos de oxidação podem afetar as propriedades dos minerais presentes nos solos. Üçgül e Girgin (2002) verificaram a expansão da flogopita com o uso de H_2O_2 . Observaram que o agente oxidante penetra nas camadas silicatadas e, ao se decompor, libera H_2O vapor e o gás O_2 que podem romper as camadas individuais silicatadas. Ainda segundo os autores, moléculas de O_2 também podem interagir com grupos funcionais hidroxila da estrutura do silicato, liberando-os para a solução do solo e promovendo aumento do pH da solução. A remoção de íons OH^- da superfície dos minerais pode explicar o aumento do pH observado nos solos LV e N após o tratamento com H_2O_2 . Estes solos diferem do solo V por apresentarem, como mencionado, maiores teores de caulinita, mineral que apresenta elevada quantidade de grupos funcionais hidroxila em sua superfície.

Miles *et al.* (1985) observaram que a oxidação da matéria orgânica causa o colapso parcial ou total da vermiculita com a presença de NH_4^+ nas intercamadas da argila que pode ser verificada por difração de raio-X. Outro fenômeno observado pelos autores foi a conversão da vermiculita em mica.

Segundo Mikuta *et al.* (2005), os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio também podem sofrer alterações com a utilização de H_2O_2 e calor a ponto de serem convertidos em estruturas mais cristalinas. Ainda, observaram que, sob pH baixo, estes minerais podem ser mais facilmente solubilizados quando complexados com a matéria orgânica.

Houve um aumento considerável na acidez trocável ($H^+ + Al^{3+}$) dos solos (Tabela 4). O maior aumento foi observado para o solo V em função da diminuição do pH, mas também em função da maior quantidade de Al^{3+} que foi liberado após o tratamento com H_2O_2 (Tabela 4). Este aumento na concentração de Al^{3+} pode ter sido provocado pela dissolução de minerais presentes nos solos, principalmente aqueles complexados com a matéria orgânica (Mikuta *et al.*, 2005). É importante notar que não foram realizadas caracterizações mineralógicas após o tratamento que corroborem esta hipótese. Entretanto, ao considerar a baixa CTC da gibbsita (1 a $5\text{ cmol}_c.Kg^{-1}$), sua possível dissolução, mesmo que parcial, não acarretaria perdas significativas de sítios de troca. Além disso, a gibbita possui a menor ASE (1 a $2,5\text{ m}^2.g^{-1}$) em comparação a outros minerais do solo (Sparks, 1995) significando que sua perda por dissolução não irá afetar a ASE total.

A retirada da matéria orgânica também pode afetar a ASE dos solos. Mayer e Xing (2001), Theng *et al.* (1999) e Kaiser e Guggenberger (2003) observaram que a ASE pode aumentar após a remoção de matéria orgânica em função da cobertura que esta cria em volta dos minerais e pela desobstrução dos microporos ocupados pela matéria orgânica. Portanto, sua retirada poderia expor uma maior quantidade de superfície mineral, contribuindo para o aumento da ASE. No presente trabalho, é possível observar com base nos resultados mostrados nas Tabelas 3 e 4 que não houve diferenças significativas quanto ao valor da ASE dos solos naturais e submetidos ao tratamento com H_2O_2 . Neste caso, é possível que a ASE dos solos tenha sido governada pelos minerais do solo, mesmo após a remoção da matéria orgânica. Outra hipótese refere-se à possível presença de partículas minerais, notadamente aquelas de dimensões coloidais, aprisionadas na matéria orgânica, que foram liberadas apenas após o processo de oxidação..

Outra propriedade química alterada após a remoção da matéria orgânica foi a CTC, em que foi observada sua diminuição em todos os solos (Tabela 4).

O solo LV apresentou 37% de perda da CTC efetiva e 44% da CTC potencial, o solo N apresentou 28% de perda da CTC efetiva e 47% da CTC potencial e por último o solo V que apresentou 77% de perda da CTC efetiva e 53% da CTC potencial. Sequi e Aringhieri (1977) também verificaram a diminuição da CTC para os solos tratados com H_2O_2 para a retirada da matéria orgânica.

O solo V, apesar de ser o solo com menor teor de matéria orgânica, foi que exibiu maior diminuição da CTC, ou seja, o solo que mais perdeu CTC por unidade de matéria orgânica. Considerando que não houve diferenças significativas na ASE dos solos após remoção de matéria orgânica, é possível associar somente à matéria orgânica a diminuição da CTC dos solos. Neste sentido, observou-se, no solo V, grande dependência da CTC com a matéria orgânica.

A concentração de fósforo apresentou um aumento considerável, provavelmente frente à liberação grande parte do fósforo que, provavelmente, se encontrava complexado com a própria matéria orgânica.

5.4. Adsorção de cobre nos solos originais

5.4.1. Isotermas de adsorção

Na Figura 7 são apresentados os gráficos das isotermas obtidas para Cu nos solos estudados.

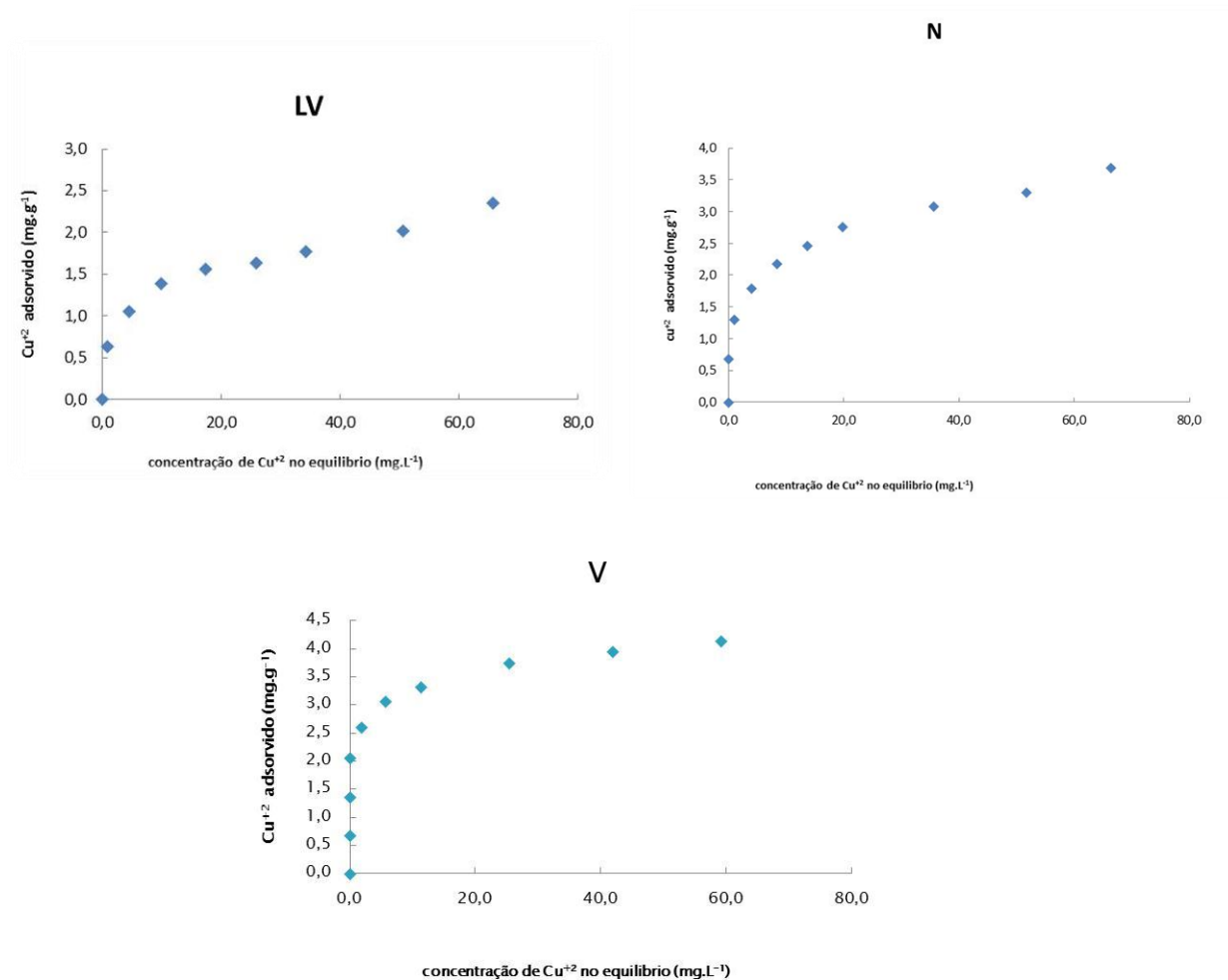


Figura 7– Isotermas de adsorção de Cu para os solos Latossolo Vermelho (LV), Neossolo (N) e Vertissolo (V).

Foi observado que para os três solos a adsorção do Cu aumentou de acordo com as concentrações do metal adicionadas. Sendo que em concentrações mais baixas foram encontradas menores concentrações de Cu no equilíbrio. Para o solo V, por exemplo, nas três primeiras adições do metal (10, 20 e 30 mg.L⁻¹) este foi totalmente adsorvido.

De acordo com Giles *et al.* (1974) a curva obtida para o solo LV assemelha-se a isotermas do tipo “L” que possui como característica uma forte interação entre o Cu e sítios de adsorção, principalmente em concentrações baixas do metal. Contudo, à medida que se aumenta a concentração inicial do

metal adicionado verifica-se uma adsorção constante, sugerindo uma possível saturação dos sítios.

Para o solo V foi obtida uma isoterma do tipo “H” que apresenta uma inclinação inicial maior que a do tipo “L” indicando uma interação ainda mais intensa entre o Cu e os sítios de adsorção. Sodré *et al.* (2001) demonstraram que a adsorção do Cu ocorre em duas fases: uma fase inicial com o Cu sendo retido sob alta energia de ligação e baixa capacidade de adsorção, o que sugere a formação de complexos de esfera interna, e uma segunda fase que indica um aumento na capacidade de adsorção, porém com menor energia de ligação, o que sugere saturação do sítio mais específico e a prevalência dos demais sítios. Chaves *et al.* (2009) também encontraram isotermas do tipo “H” para a adsorção de Cu em Cambissolos e Luvisolos.

O solo N apresentou um comportamento intermediário em comparação aos solos LV e V. Também ficou evidenciada, neste solo, uma elevada afinidade inicial entre o Cu e sítios específicos de adsorção. É interessante notar que, dentre os três solos, este foi o que apresentou o maior teor de matéria orgânica, mas não a maior diferenciação entre as duas fases de adsorção, conforme sugerem Sodré *et al.* (2001). Neste caso, é importante que sejam consideradas outras propriedades dos solos que podem influenciar a adsorção, tais como o tipo de matéria orgânica, a composição mineralógica da argila, a CTC, etc. Ainda, sob esta perspectiva, observa-se que o solo V apresentou isoterma do tipo H e, ao mesmo tempo, maior CTC efetiva e o maior conteúdo de argilas do tipo 2:1 em comparação aos demais solos mostrando a intensa interação entre o Cu e os sítios de adsorção presentes nesse solo.

5.4.2. Parâmetros de adsorção

A Figura 8 mostra os modelos ajustados em sua forma não linear aos dados experimentais e a Tabela 5 mostra os parâmetros de adsorção obtidos por cada modelo.

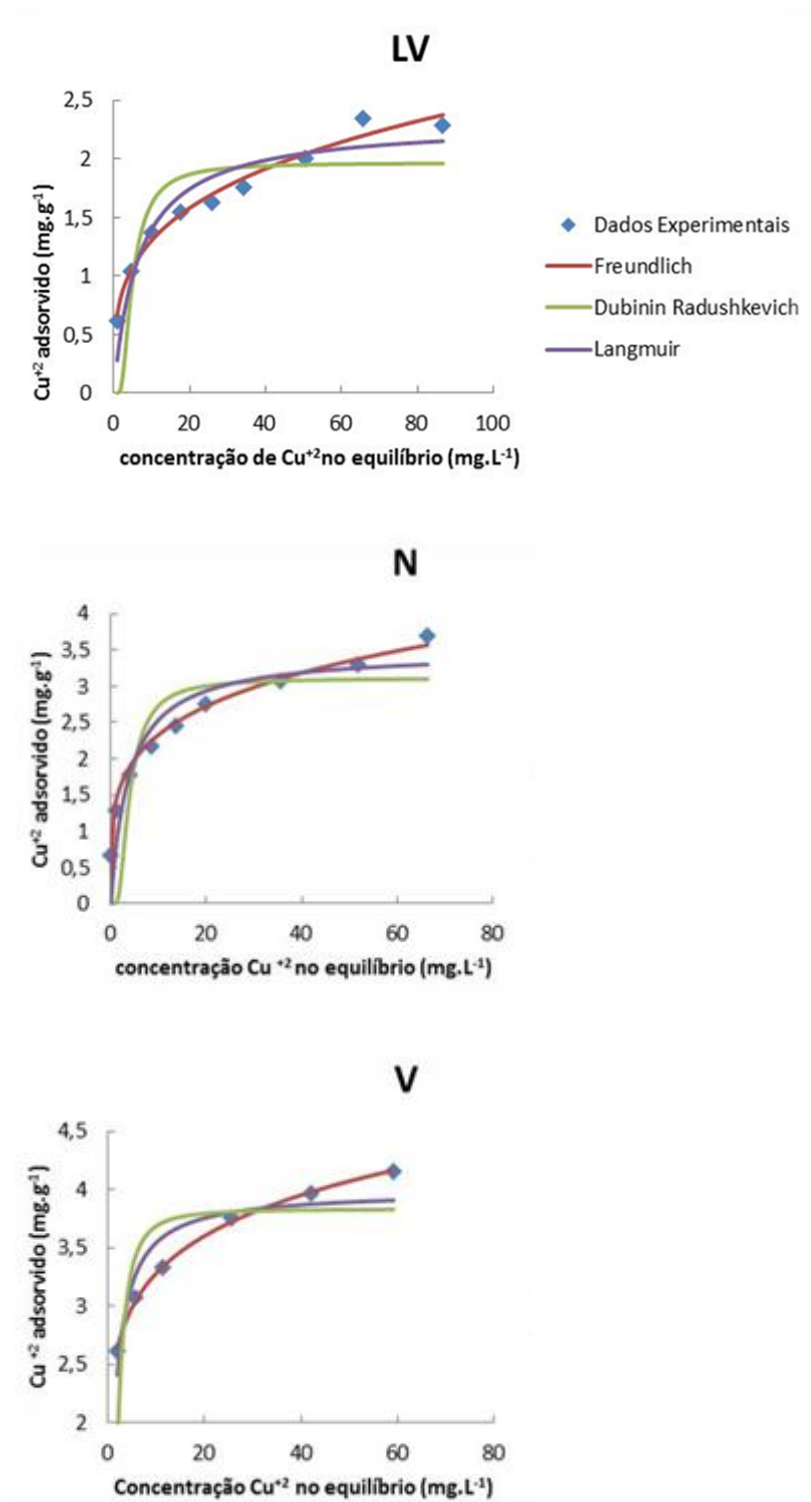


Figura 8- Ajustes dos modelos físico-químicos aos dados experimentais para adsorção de Cu nos solos LV, N e V.

Tabela 5- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Cu nos solos originais.

Solo	Langmuir			Freundlich			Dubinin Radushkevich		
	K	b	R ²	n	Kf	R ²	q	E	R ²
	L.mg ⁻¹	mg.g ⁻¹			mg.g ⁻¹		mg.g ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	
LV	0,15±0,05	2,3±0,2	0,862	3,6±0,2	0,69±0,05	0,979	1,9±0,1	14,29± 20,12	0,577
N	0,3±0,1	3,5±0,3	0,830	4,4±0,4	1,38±0,08	0,975	3,1±0,3	17,57± 22,17	0,541
V	0,8± 0,2	4,0±0,1	0,838	7,5±0,2	2,41±0,02	0,998	3,83±0,02	32,02± 40,15	0,584

Observando-se a Figura 8 e os valores de R² obtidos para cada modelo, o modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (R²>0,97) seguido do modelo de Langmuir (R²>0,83). O modelo de Dubinin Radushkevich não apresentou um bom coeficiente de correlação (R²>0,54), porém os parâmetros obtidos por ele juntamente com os parâmetros obtidos pelos demais modelos trazem informações importantes com relação à adsorção do Cu nos solos.

O parâmetro **b** de Langmuir, relacionado à capacidade máxima de adsorção dos solos frente ao Cu, mostrou-se mais elevado para o solo V, seguido dos solos N e LV. Esta sequência também foi observada por Sodré et al. (2001), em estudos de adsorção do cobre em solos coletados na mesma topossequência. Os autores atribuíram a maior capacidade adsortiva à prevalência de argilas do tipo 2:1 que foram responsáveis pelo aumento da CTC e da ASE nos solos. Neste trabalho, valores mais elevados de CTC efetiva e ASE também foram observados para o solo V, corroborando com os resultados obtidos por Sodré et al. (2001).

Sabe-se que a matéria orgânica exibe uma elevada afinidade com o cobre em solos (Bradl, 2004; Piarangeli et al., 2007). No trabalho de Sodré et al. (2001), os autores não puderam identificar a influência da matéria orgânica nos processos de adsorção em função da existência de outras propriedades que, juntas, foram capazes de mascarar o verdadeiro papel dos ligantes orgânicos naturais em solos. Neste trabalho, de maneira análoga, ao considerar apenas o teor de matéria orgânica dos solos,   possível notar que o solo que apresentou o maior teor de matéria orgânica não apresentou a maior capacidade adsortiva.

Entretanto, frente aos experimentos de remoção de matéria orgânica que foram realizados neste trabalho, é possível estimar o papel da matéria orgânica na adsorção do cobre nos solos. Com base nos experimentos de retirada da matéria orgânica, foi possível observar que os solos possuem diferentes tipos de matéria orgânica. O solo V, por exemplo, apesar de apresentar a menor quantidade de matéria orgânica, foi o solo que mais perdeu CTC efetiva (77%) com sua retirada. A matéria orgânica nesse solo é mais reativa e, provavelmente, mais humificada em comparação aos demais solos. Este aspecto também pode ter contribuído para a obtenção de uma isoterma do tipo H para este solo. Sodré et al. (1999) atribuíram a obtenção de isotermas do tipo “H” na adsorção de Cu em solos devido aos grupos funcionais da matéria orgânica. Além disso, vários estudos mostram que o há uma afinidade muito grande entre o Cu e ácidos húmicos e fúlvicos da matéria orgânica quando comparados com outros metais. (Bradl, 2004; Piarangeli *et al.*, 2007). Portanto, para o solo V, é possível afirmar que os principais sítios de adsorção foram os minerais 2:1 e a matéria orgânica.

Com base nos dados mostrados na Tabela 5, é possível observar que os valores para ***b*** de Langmuir para os solos V e N são bastante próximos, provavelmente em função dos valores mais elevados de CTC para ambos os solos em comparação ao solo LV. O solo LV é um solo rico em coloides inorgânicos de baixa CTC e ASE como a caulinita e os óxidos de ferro que contribuem pouco para a capacidade máxima de adsorção

O parâmetro ***q*** de Dubinin Radushkevich e ***K_f*** de Freundlich também indicam empiricamente a capacidade adsorção. O parâmetro ***q*** apresentou valores bem próximos aos valores de ***b*** de Langmuir. Já o parâmetro ***K_f*** de Freundlich, apesar de não apresentar valores próximos também seguiu a mesma tendência que os outros dois parâmetros.

Para o parâmetro ***K*** relacionado com a energia de ligação, o solo V foi o que apresentou maior valor indicando que o Cu é fortemente retido devido à predominância de ligações covalentes provavelmente formadas pelas argilas 2:1 e pela matéria orgânica. Os solos LV e N apresentaram menores valores de ***K***, mostrando que o Cu foi retido com menor intensidade pela matéria orgânica

e que pode ter a influência dos demais minerais encontrados em maior quantidade como os óxidos de ferro, a caulinita e a gibbsita.

A adsorção específica que ocorre entre o Cu e os minerais pode surgir por trocas catiônicas entre o H⁺ quando os sítios estiverem protonados ou pelo compartilhamento de elétrons, o Cu possui elétrons desemparelhados no subnível d que facilita a prevalência de ligações covalentes. Com a matéria orgânica, o Cu se liga aos grupos funcionais carboxila e fenólico presentes nas substâncias húmicas (Sodré *et al.*, 2001, Piarangeli *et al.*, 2007)

O parâmetro *n* de Freundlich, relacionado à heterogeneidade dos sítios, apresentou valores maiores que um. O maior valor de *n* foi obtido para o solo V, mesmo este apresentando predominância de argilas 2:1, o que sugeriria uma maior equivalência nos sítios. Contudo, a presença da matéria orgânica altamente humificada neste solo promoveu a ocorrência de sítios mais heterogêneos e energéticos.

O considerando a valor médio do parâmetro *E* de Dubinin Radushkevich, que permite a distinção entre os processos de quimiossorção e fisiossorção, para todos os solos, foram encontrados valores maiores de 8 KJ.mol⁻¹, mostrando a predominância da quimiossorção. As energias aumentam de acordo com a topossequencia, sendo o solo V o que possui os sítios mais energéticos. Os valores de *E* também estão de acordo com o formato das isotermas que também sugerem quimiossorção.

5.5. Adsorção de chumbo nos solos originais

5.5.1. Isotermas de adsorção

Para a adsorção do Pb foram realizados testes preliminares que mostraram que utilizando a mesma faixa de concentração usada para a adsorção do Cu praticamente todo Pb foi adsorvido. Devido a esse fato concentrações superiores de Pb foram usadas (30-300 mg.L⁻¹). Mesmo assim visualizando a Figura 9 é possível observar que as primeiras concentrações adicionadas foram totalmente adsorvidas principalmente para o solo V.

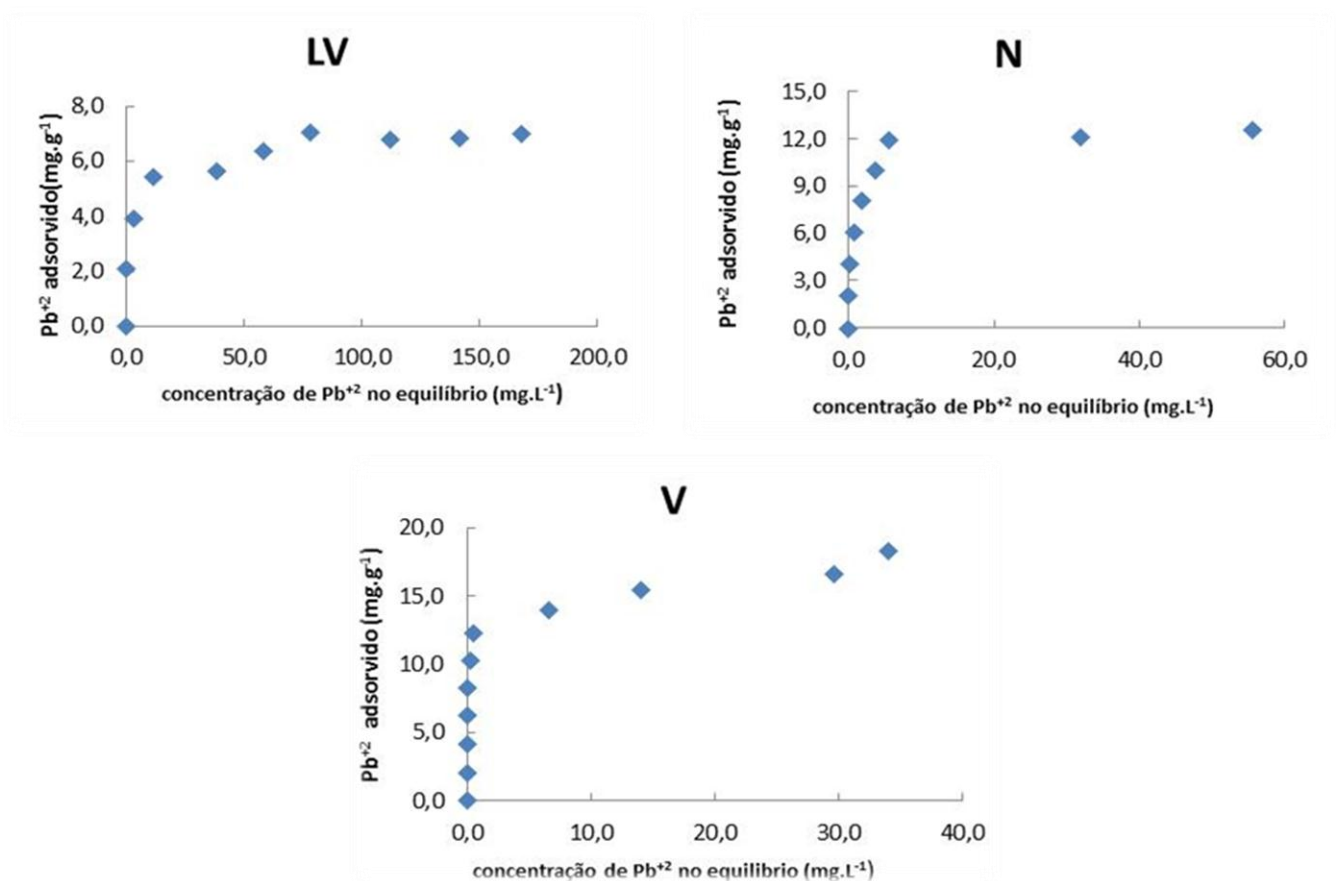


Figura 9– Isotermas de adsorção de Pb para os solos Latossolo Vermelho (LV), Neossolo (N) e Vertissolo (V).

O formato das curvas obtidas para todos os solos mostra a existência de isotermas do tipo “H” e que há uma alta afinidade entre o Pb e os sítios de adsorção e a predominância da formação de complexos de esfera interna. Comparando as curvas obtidas para o Cu, os teores de Pb no equilíbrio são bem menores. O que demonstra que o Pb possui afinidade com um número maior de sítios de adsorção em relação ao Cu, por isso uma maior adsorção. Vega *et al.* (2011) e Zhang *et al.* (2012) estudaram a adsorção de Cu e Pb em solos em solos de diferentes características e também encontraram uma maior capacidade de adsorção de Pb para os solos analisados.

5.5.2. Parâmetros de adsorção

A Figura 10 mostra os modelos ajustados em sua forma não linear aos dados experimentais e a Tabela 6 mostra os parâmetros de adsorção obtidos por cada modelo.

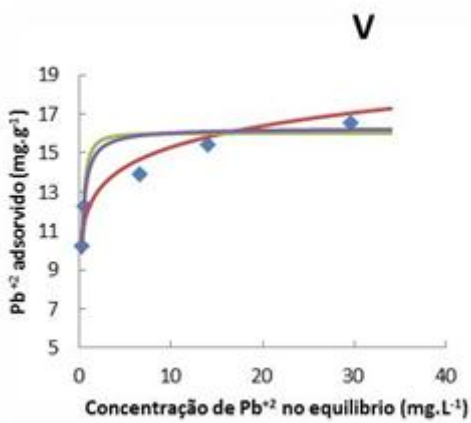
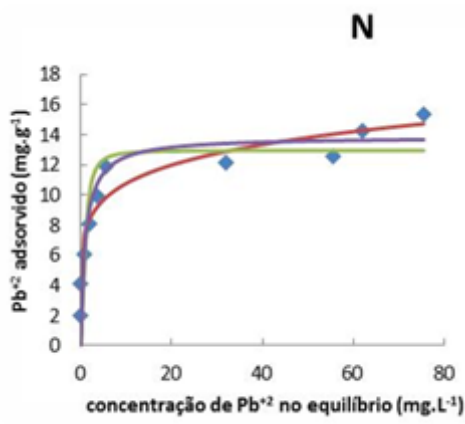
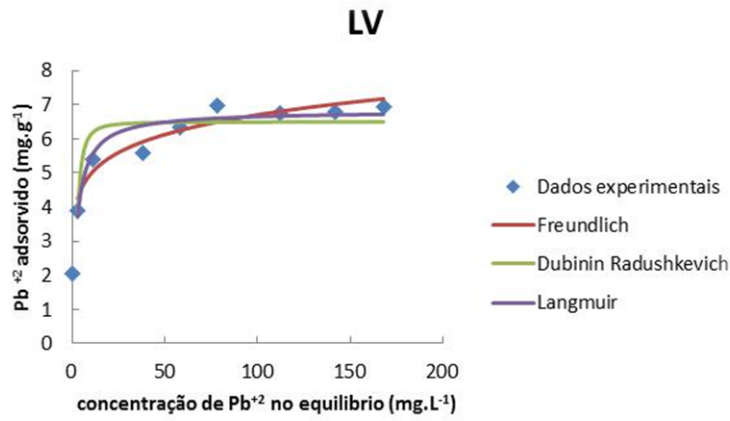


Figura 10- Ajustes dos modelos físico-químicos aos dados experimentais para adsorção de Pb nos solos LV, N e V.

Tabela 6- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Pb nos solos originais.

Solo	Langmuir			Freundlich			Dubinin Radushkevich		
	K	b	R ²	n	Kf	R ²	q	E	R ²
	L.mg ⁻¹	mg.g ⁻¹			mg.g ⁻¹		mg.g ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	
LV	0,4±0,2	6,8±0,4	0,858	8±1	3,6±0,3	0,899	6,5±0,2	25,63± 47,16	0,701
N	0,9±0,3	13,9±0,9	0,882	6±1	7,5±0,6	0,908	12,9±0,9	54,41±84,03	0,754
V	6±2	16,3±0,8	0,737	10±1	12,2±0,5	0,918	16,0±0,8	151,34± 264,55	0,727

De acordo com a Figura 10 e os valores de R² obtidos pelos ajustes dos modelos aos dados experimentais (Tabela 6) o modelo de Freundlich (R²> 0,89) foi o que apresentou maior ajuste assim como na adsorção do Cu. Em seguida, o modelo de Langmuir (R²>0,73) e por último o modelo de Dubinin Radushkevich que também apresentou melhor ajuste aos dados de Pb (R²> 0,70) em relação aos de Cu.

Os valores de **b** de Lagmuir para o Pb, em todos os solos, foram maiores que os obtidos para o Cu, evidenciando uma maior capacidade máxima de adsorção do Pb em relação ao Cu. Este aspecto pode ser explicado tanto pela elevada afinidade entre o Pb com os ligantes comumente presentes em solos, quanto pela menor seletividade do Pb em interagir com estes ligantes. Isto significa que o Pb interage de maneira mais ampla com os sítios de adsorção do solo. O íon hidratado Pb(H₂O)₆⁺² (ø = 0,46 nm) em comparação ao Cu(H₂O)₆⁺² (ø = 0,6 nm), possui menor diâmetro efetivo (Skoog *et al.* 2006) o que facilita sua aproximação frente às superfícies reacionais, promovendo uma redução da camada de Stern e uma maior aptidão para realizar trocas iônicas com a superfície carregada.

Comparando as capacidades máximas de adsorção do Pb entre os solos, observa-se que o solo V apresentou maior valor. Este solo possui maior CTC efetiva (Tabela 2), ASE (Tabela 3), argilas 2:1 (Tabela 3) e a matéria orgânica mais reativa.

O Pb pode ser retido no solos por adsorção específica com vários componentes da fase sólida, por precipitação com carbonatos, fosfatos e hidróxidos, além da formação de complexos e quelatos com a matéria orgânica.

Estudos de extração sequencial em amostras de solos mostram que o Pb é encontrado em maior quantidade nas fases óxido Fe/Mn e residual. A fase residual é composta por minerais primários como olivinas, piroxênios, micas e feldspatos além dos minerais secundários como os minerais 2:1 (Rule, 1998; Kabata-Pendias, 1993). Costa *et al.* (2007) estudaram a extração sequencial de cádmio e chumbo em solos e verificaram que a maior parte de Pb foi encontrada principalmente na fração residual confirmando o comportamento desse metal em solos contaminados, em que possui alta retenção, baixa mobilidade e baixa biodisponibilidade. Este metal é considerado um dos metais que possui menor mobilidade em solos devido à quantidade de sítios que ele pode interagir. Os autores ainda observaram pequenas quantidade de Pb na fração solúvel em água e trocável dos solos. Evidenciando a pouca influência da adsorção não específica para o Pb e a maior afinidade deste com os grupos OH presentes na caulinita, óxidos e hidróxidos e alumínio, ou seja, a predominância da formação de complexos de esfera interna.

Nos solos LV e N, o Pb também exibiu uma elevada interação frente aos componentes dos solos. Mesmo não apresentando valores mais elevados de argila 2:1, assim como menor quantidade de ligantes orgânicos específicos, a adsorção do Pb foi relevante, provavelmente, em função da presença de óxidos de Fe e Mn que exibem alta afinidade com o Pb em relação aos demais metais, sendo capazes de formar ligações fortemente estáveis (Bradl, 2004; McBride, 1994).

A interação entre os componentes do solo com o Pb, assim como com o Cu, evidencia o predomínio de ligações específicas, ou seja, ligações menos dependentes das cargas de superfície. A adsorção específica ocorre com a troca de metais com os ligantes presentes na superfície dos colóides constituindo ligações covalentes. A formação dessas ligações vem sendo indicada como principal explicação para alguns solos adsorverem mais do que o esperado, tomando-se como base exclusivamente os valores de CTC (Pierangeli, *et al.*, 2007).

Os valores de q de Dubinin Radushkevich foram semelhantes aos de b de Langmuir enquanto aos valores K_f de Freundlich, apesar de não serem semelhantes aos dois outros parâmetros, seguiram a mesma tendência.

Os valores de K de Langmuir para o Pb também foram maiores em relação aos valores de K para Cu. Indicando uma energia de ligação muito mais forte que pode ser explicada pelo aumento da afinidade do Pb por mais sítios de adsorção. O solo V foi o que apresentou maior valor em relação aos demais solos devido a suas propriedades, principalmente a matéria orgânica mais reativa que nos demais solos e as argilas 2:1 que podem formar complexos altamente estáveis com o Pb.

O parâmetro n de Freundlich mostrou que os sítios de adsorção do Pb foram mais heterogêneos que para o Cu, evidenciando a maior amplitude de interação entre o Pb e os componentes orgânicos e inorgânicos comumente presente nos solos. O solo V, mais uma vez, apresentou o maior valor n (10) indicando a influência da matéria orgânica mais reativa deste solo levando a presença de sítios altamente heterogêneos e energéticos que pode ser confirmado pelo valor E de Dubinin- Radushkevich, o maior para esse solo também. Os demais solos apresentaram valores para E menores, porém ainda indicando a predominância de quimissorção

5.6. Adsorção de cobre nos solos tratados para a remoção da matéria orgânica

As isotermas de adsorção para o Cu, construídas a partir dos dados experimentais, assim como o ajuste dos dados experimentais pelos modelos de adsorção estão apresentados na Figura 11.

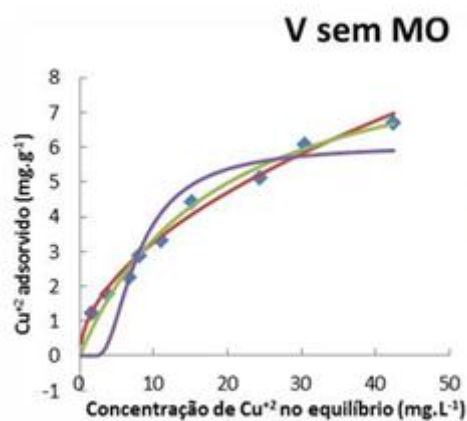
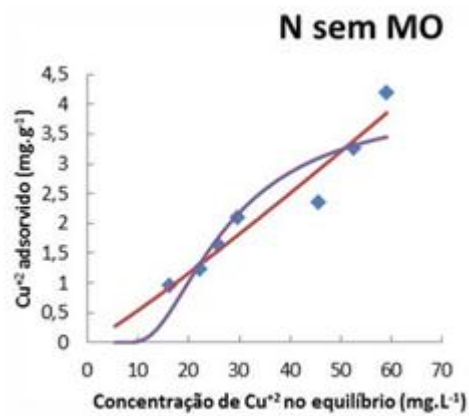
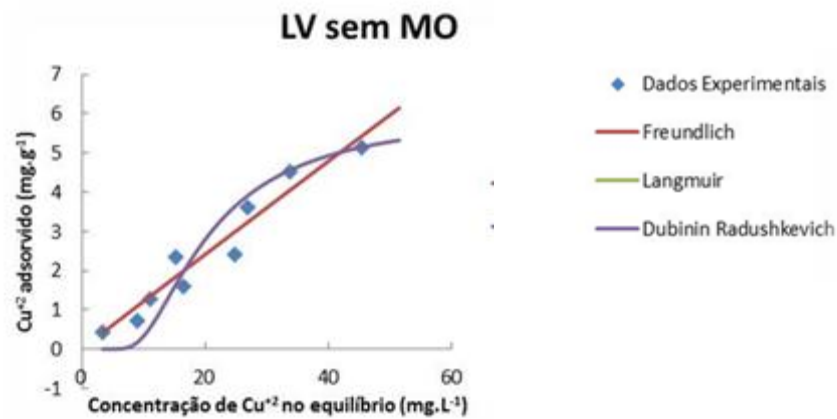


Figura 11- Isothermas de adsorção para Cu nos solos sem matéria orgânica e os modelos ajustados aos dados experimentais.

Comparando-se as isotermas de adsorção para Cu, obtidas para os solos originais na Figura 8 com as isotermas de adsorção obtidas para os solos tratados para a remoção da matéria orgânica (Figura 11) foi observada uma mudança no tipo de isoterma provocada pela retirada de um dos principais sítios de adsorção. Para os solos LV e N foram obtidas curvas do tipo “C” nos solos tratados. Esse tipo de curva mostra que há uma afinidade constante entre os sítios de adsorção e o Cu, ou seja, não há a predominância de nenhum sítio específico. Em oposição às curvas obtidas para estes solos antes do tratamento que mostram claramente a existência de um sítio específico no início da adsorção. Essa mudança no formato das isotermas antes e depois dos tratamentos para retirada da matéria orgânica confirma a hipótese que a matéria orgânica é o principal sítio de adsorção para Cu e o primeiro a ser ocupado.

Para o solo V a curva de adsorção obtida para solos tratados para retirada da matéria orgânica foi do tipo “L” mostrando ainda a presença de um sítio específico, porém agindo com menor intensidade se comparado com a isoterma obtida antes dos tratamentos (Figura 3) do tipo “H”. Essa mudança no formato mostra que matéria orgânica neste solo agiu mais fortemente confirmando que ela é a mais reativa em comparação a matéria orgânica presente nos demais solos.

A presença de sítios específicos no solo V pode ser devida aos minerais 2:1 presentes em grande quantidade ou ainda a resquícios da matéria orgânica que não foi totalmente eliminada mostrando que ela ainda pode estar influenciando na adsorção do Cu principalmente nas primeiras adições do metal no solo.

Outra mudança observada está relacionada com a concentração de Cu^{+2} no equilíbrio que diminuiu em comparação às isotermas obtidas para os solos originais, ou seja, adsorção do Cu^{+2} aumentou nos solos tratados. Este fato pode ser atribuído à ação dos minerais sem a influência de matéria orgânica. Segundo Mayer e Xing (2001), a matéria orgânica pode ser capaz de diminuir a reatividade de minerais, pois ela pode obstruir a superfície dos minerais ocasionando o bloqueio dos sítios reativos.

5.6.1. Parâmetros de adsorção

A Tabela 7 mostra os parâmetros obtidos pelos modelos utilizados com seus respectivos R^2 .

Tabela 7- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Cu nos solos tratados para a remoção de matéria orgânica.

Solo	Langmuir			Freundlich			Dubinin Radushkevich		
	K	b	R^2	n	Kf	R^2	q	E	R^2
	L.mg ⁻¹	mg.g ⁻¹			mg.g ⁻¹		mg.g ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	
LV	-----	-----	-----	1,01±0,10	0,12± 0,04	0,956	6,00±0,60	3,7± 4,69	0,869
N	-----	-----	-----	0,91±0,01	0,04±0,02	0,953	4,06±0,48	2,74±5,40	0,846
V	0,05±0,01	9,60±0,83	0,974	1,90± 0,10	0,97±0,09	0,984	6,07±0,53	9,39±17,3	0,826

Com base Tabela 7 e na Figura 11 foi possível observar que o modelo de Langmuir não se ajustou às adsorções do Cu nos solos LV e N não sendo possível obter parâmetros para estes dois solos. Essa limitação do modelo pode ser explicada porque ele se adequa melhor a adsorções que ocorrem em monocamada com a quantidade de sítios finitos, ou seja, quando ocorre a saturação dos sítios como isotermas do tipo “L”. As isotermas obtidas para ambos os solos tratados foram do tipo “C” em que a quantidade de sítios é proporcional à quantidade de Cu⁺² adicionada. Dessa forma, só possível determinar os parâmetros de Langmuir para o solo V que obteve isoterma do tipo “L”.

Os outros modelos utilizados evidenciaram bons ajustes, sendo o maior coeficiente de correlação para Freundlich ($R^2 > 0,95$). O ajuste do modelo de Dubinin Radushkevich ($R^2 > 0,82$) para a adsorção do cobre pelos solos sem matéria orgânica foi melhor em comparação às isotermas obtidas nos solos originais (Tabela 5).

De acordo com os parâmetros **b** de Langmuir e **q** de Dubinin Radushkevich, ficou evidenciado um aumento da adsorção dos solos em comparação aos solos originais. É interessante notar que este comportamento foi evidenciado apesar do menor valor de CTC dos solos obtido após o tratamento para remoção de matéria orgânica. Isso demonstra que o processo

de adsorção não foi dependente somente de interações eletrostáticas, mas também de interações superficiais específicas.

Para o solo LV, o valor de q , ou seja, a capacidade máxima de adsorção foi o que apresentou maior aumento, cerca de três vezes mais em relação ao mesmo solo antes dos tratamentos. Provavelmente, este aumento pode estar associado à interação do Cu e minerais como os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio presentes em grande quantidade nesse solo.

O parâmetro K_f de Freundlich não seguiu a mesma tendência do parâmetro q de Dubinin Radushkevich, apresentando valores menores quando comparados com os valores de K_f nos solos antes do tratamento (Tabela 5). Pérez-Novo *et al.* (2008) estudaram influencia da matéria orgânica removida na adsorção de Cu e Zn em solos ácidos. Segundo os autores, o modelo de Langmuir não se adequou aos dados experimentais, sendo que os parâmetros K_f e n de Freundlich apresentaram-se menores após a remoção de matéria orgânica. Os autores atribuíram os menores valores de K_f e n à diminuição da capacidade adsorptiva. No presente trabalho, entretanto, apesar de K_f ter apresentado uma redução, não se pode afirmar que a adsorção tenha, de fato, diminuído, pois os valores de q e b evidenciaram aumento da adsorção do Cu pelos solos sem matéria orgânica. Além disso, também se observou diminuição concentração de Cu^{+2} remanescente após a adsorção (Figura 11) em comparação aos experimentos realizados com os solos originais (Figura 8).

Portanto, a diminuição de K_f pode ser explicada por uma limitação do modelo de Freundlich que explica melhor adsorções em superfícies heterogêneas. A retirada da matéria orgânica tornou a superfície do solo mais homogênea, fator este pode ser verificado pelo parâmetro n de Freundlich que foi próximo de 1,0 para todos os solos, indicando que os sítios de adsorção se tornaram mais homogêneos, o que está de acordo com Pérez-Novo *et al.* (2008). Para o solo V, o parâmetro n ainda apresentou valor $n > 1$ que pode ser devido à presença de matéria orgânica que não foi totalmente eliminada causando ainda certa heterogeneidade aos sítios.

O valor de K de Langmuir só pôde ser definido para o solo V, mas pelo comportamento que os outros solos apresentaram durante a adsorção é possível afirmar que seguiram a mesma tendência. Houve uma diminuição de 93% no valor de K do solo V quando comparado com as adsorções nos solos originais o que, mais uma vez confirma a alta afinidade do Cu com a matéria orgânica. Nos solos sem matéria orgânica, acredita-se que o Cu apresentou-se mais fracamente ligado aos minerais, sendo também mais facilmente redistribuído para outros sítios de adsorção. Os resultados obtidos para o modelo de Langmuir evidenciam que os parâmetros K e b não tem relação direta, nem sempre o maior valor K será a atribuído ao solo com maior valor de b .

Levando-se em consideração o parâmetro E de Dubinin Radushkevich, observa-se que os solo LV e N apresentaram valores menores que 8 kJ.mol^{-1} mostrando que a adsorção foi governada por fisiossorção. Este resultado evidencia que, de fato, a matéria orgânica dos solos originais respondia pela presença de sítios mais energéticos para os solos em questão. Para o solo V, apesar da diminuição do valor de E em comparação ao solo original, é possível notar ainda o predomínio da quimiossorção, provavelmente devido as ligações do Cu com a matéria orgânica remanescente ou com os minerais 2:1.

5.7. Adsorção de chumbo nos solos tratados para a remoção da matéria orgânica

A Figura 12 mostra as isotermas construídas a partir dos dados experimentais e o ajuste dos modelos utilizados.

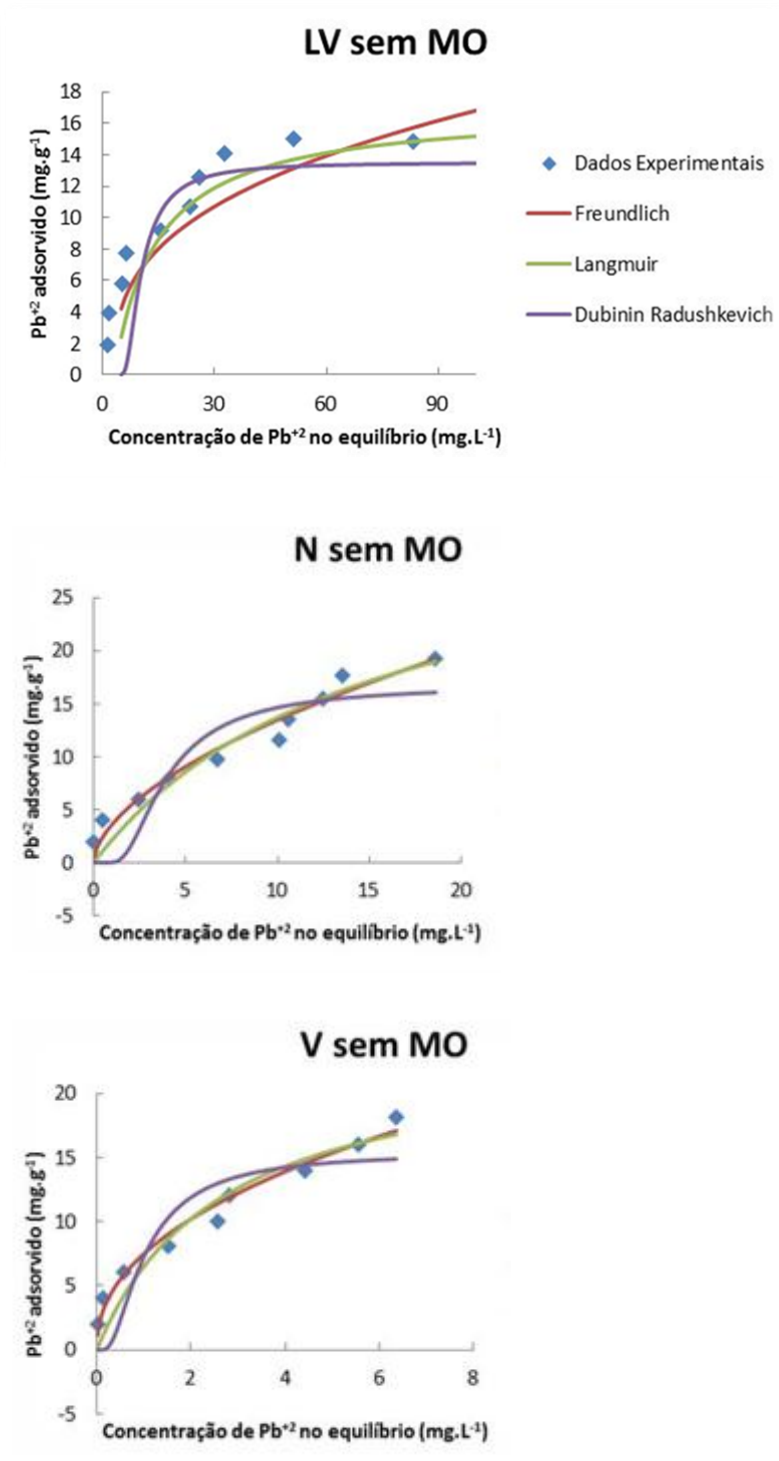


Figura 12- Isothermas de adsorção para Pb nos solos tratados e modelos ajustados aos dados experimentais.

As isotermas de adsorção de Pb também apresentaram mudanças em seu formato em todos os solos quando comparados as isotermas de adsorção nos solos sem tratamento (Figura 10). O solo LV apresentou isoterma do tipo “L” sendo que para o solo original a isoterma de adsorção foi do tipo “H”. Essa alteração no formato da curva confirma a intensa interação entre a matéria orgânica e o chumbo. Além disso, evidencia também que, mesmo com a retirada da matéria orgânica, ainda há prevalência de sítios de adsorção, provavelmente os óxidos de Fe e Mn, agindo com menor intensidade.

Para os solos LV e V, os formato das curvas obtidas foram intermediárias entre isotermas do tipo “L” e do tipo “C”, mostrando quase uma constante afinidade entre os sítios de adsorção e o Pb. Porém, no início da adsorção parece ainda haver adsorção maior de Pb.

Assim como nos experimentos realizados com o cobre, as concentrações no equilíbrio de Pb^{+2} também diminuíram mostrando uma maior adsorção nos solos depois dos tratamentos de remoção de matéria orgânica quando comparados com os solos originais. Como o Pb possui uma afinidade grande com uma ampla quantidade de sítios de adsorção, vários outros componentes do solo podem ter compensado a ausência da matéria orgânica.

5.7.1. Parâmetros de adsorção

A Tabela 8 apresenta os parâmetros dos modelos utilizados para explicar a adsorção de Pb pelos solos tratados para remoção da matéria orgânica.

Tabela 8- Parâmetros dos modelos utilizados para a adsorção Pb nos solos tratados para a remoção de matéria orgânica.

Solo	Langmuir			Freundlich			Dubinin Radushkevich		
	K	b	R ²	n	Kf	R ²	q	E	R ²
	L.mg ⁻¹	mg.g ⁻¹			mg.g ⁻¹		mg.g ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	
LV	0,10 ± 0,02	17 ± 1	0,951	2,84 ± 0,38	3,59 ± 0,60	0,902	13,5±1,0	11,89± 20,00	0,778
N	0,07 ± 0,03	34,2± 9,2	0,916	1,74± 0, 21	3,60 ±0,63	0,949	16,7±1,6	17,31± 27,47	0,782
V	0,37 ± 0,17	23,8 ± 4,5	0,894	2,24 ± 0,22	7,49 ± 0,49	0,970	15,4±1,6	52,87± 75,18	0,727

O modelo de Freundlich apresentou os melhores ajustes ($R^2 > 0,90$), seguido do modelo de Langmuir ($R^2 > 0,89$). Assim como nos experimentos realizados com o cobre, o modelo de Dubinin Radushkevich forneceu valores mais elevados de R^2 para os tratamentos sem matéria orgânica em comparação aos experimentos conduzidos nos solos originais.

O valores de b para todos os solos confirmaram o aumento da adsorção de Pb nos solos sem matéria orgânica. Comparando os valores de b nos solos originais (Tabela 6) com os valores de b nos solos sem matéria orgânica (Tabela 8), é possível notar que os solos LV e N apresentaram os maiores aumentos relativos de adsorção (cerca de 150%), enquanto o solo V apresentou aumento de cerca de 50%. O aumento da adsorção de Pb no solos LV e N pode ser consequência dos maiores teores de óxidos de Fe, sítios de grande afinidade com Pb. Também foi observado um aumento para o parâmetro q em comparação aos solos originais.

Para o parâmetro K houve diminuição em todos os solos sem matéria orgânica mostrando que o Pb está ligado mais fracamente aos minerais presentes nesses solos em relação à presença de matéria orgânica nos solos originais. Para o solo LV, houve diminuição de cerca de 60%, enquanto que para os demais solos a diminuição foi mais relevante ($> 90\%$). Para o solo LV, boa parte do valor de K pode ser devido a afinidade do Pb com os óxidos de Fe e Mn, o que pode ser confirmado pelo o formato da isoterma obtida para esse solo, evidenciando a presença de um sítio predominante. Para o solo N, acredita-se que a maior diminuição relativa de K pode ser consequência da ausência de matéria orgânica (em maior quantidade neste solo original), enquanto que para o solo V, a reatividade da matéria orgânica no solo original foi o aspecto chave.

O valor de n de Freundlich também diminuiu caracterizando sítios mais homogêneos. Entretanto, o solo LV ainda apresentou o maior valor causado provavelmente à presença dos óxidos de Fe e Mn. O parâmetro K_f , assim como nos experimentos realizados com o cobre, apresentou-se menor nos tratamentos sem matéria orgânica, sendo os motivos para esta observação idênticos aos apresentados para o cobre.

O parâmetro *E* de Dubinin Radushkevich sofreu diminuição, porém a adsorção ainda continua sendo governada pela quimissorção confirmando a afinidade do Pb por vários componentes dos solos além da matéria orgânica, em processos específicos de interação..

5.8. Análise de componentes principais

Grande parte dos trabalhos disponíveis na literatura envolvendo adsorção de metais em solos busca avaliar os resultados em função de abordagens univariadas. Ainda assim, alguns deles lançam mão da análise bivariada de Pearson para correlacionar parâmetros relativos à adsorção com as propriedades dos solos. (Linhares *et al.*, 2010; Linhares *et al.*, 2008; Chaves *et al.*, 2009; Alleoni *et al.*, 2005; Vega *et al.*, 2011; Linhares *et al.*, 2009; Sodré *et al.*, 2001)

Entretanto, devido à baixa quantidade de solos utilizados neste trabalho, a análise bivariada não é capaz de fornecer resultados significativos. Dessa forma, optou-se pela utilização da análise multivariada dos dados, a PCA, para corroborar com as hipóteses levantadas neste trabalho acerca das principais características que influenciaram a adsorção de Cu e Pb. Esta abordagem ainda é pouco explorada em trabalhos envolvendo a adsorção de metais em solos, mas já foi utilizada por Vega *et al.* (2006) no estudo da adsorção competitiva entre Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos de minas.

A utilização de PCA permite a reduzir as dimensões dos parâmetros das amostras em um número menor de componentes principais para visualizar as informações mais importantes (Neto e Moita, 1998). Baseia-se na decomposição de uma matriz de dados a partir de combinações lineares sobre as variáveis originais. Em uma análise de componentes principais típica, são obtidas informações referentes à forma na qual as amostras relacionam-se entre si (escores) e aos pesos das variáveis originais sobre a obtenção de diferentes componentes principais. Neste trabalho, os experimentos envolvendo o cobre e o chumbo foram investigados separadamente. Para isso foram construídas duas matrizes 6x16 que correspondem aos solos antes e depois dos tratamentos para retirada da matéria orgânica e suas respectivas

características listadas nas Tabelas 2, 3 e 4 e os parâmetros de adsorção obtidos para cada metal (Tabela 5 e 7 para Cu e Tabela 6 e 8 para Pb)

Os dados originais foram autoescalados para permitir a construção do modelo. As tabelas 9 e 10 trazem os autovalores e as porcentagens de variância contabilizada e acumulada para as componentes principais (PC) obtidas nos conjuntos de dados referentes ao cobre e ao chumbo, respectivamente.

Tabela 9– Autovalores e porcentagem de variância capturada para as componentes principais nas adsorções de Cu.

	Autovalores de COV(X)	% Variância Capturada	% Variância Acumulada
PC1	8,46	52,85	52,85
PC2	4,86	30,39	83,24
PC3	1,90	11,88	95,12
PC4	0,49	3,09	98,21
PC5	0,286	1,79	100,00

Tabela 10– Autovalores e porcentagem de variância capturada para as componentes principais nas adsorções de Pb.

	Autovalores de COV(X)	% Variância Capturada	% Variância Acumulada
PC1	9,00	56,23	56,23
PC2	3,92	24,51	80,74
PC3	2,12	13,22	93,96
PC4	0,794	4,96	98,92
PC5	0,172	1,08	100,00

As Tabelas 9 e 10 mostram que, para ambos os metais, as primeiras duas componentes explicam mais de 80% da variância total sendo que desse total cerca de 50% da variância capturada é dada pela primeira componente principal. Isso mostra que a maior variação dos dados está concentrada nessas duas PCs.

As Figuras 13 e 14 mostram gráficos de escores obtidos para os experimentos envolvendo cobre e chumbo, respectivamente. Tais gráficos buscam relacionar, em uma representação bidimensional, os valores obtidos de escores para PC1 e a PC2.

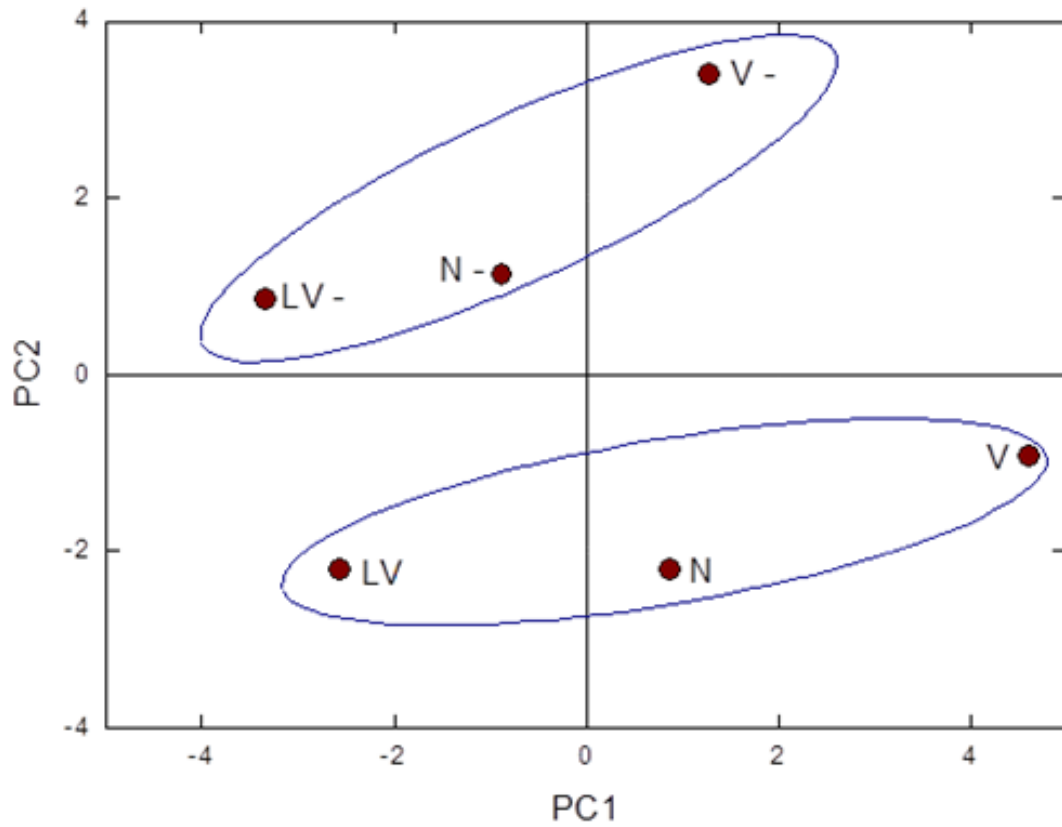


Figura 13- Gráfico de scores para as adsorções de Cu em que LV, N e V são os solos originais e LV-, N- e V- os solos sem matéria orgânica.

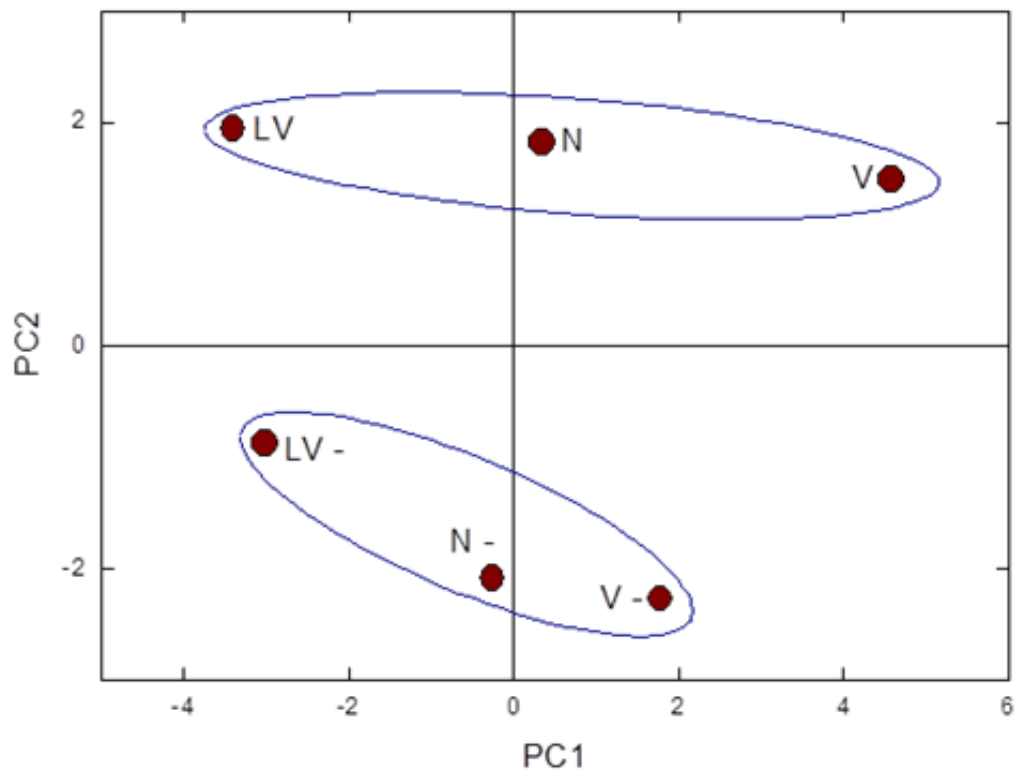


Figura 14- Gráfico de scores para as adsorções de Pb em que LV, N e V são os solos originais e LV-, N- e V- os solos sem matéria orgânica.

Na Figura 13, referente aos experimentos com o cobre, nota-se que a primeira componente principal foi responsável por distinguir os solos de acordo com suas características, enquanto que a processo de retirada de matéria orgânica foi majoritariamente explicado pela PC2. Observa-se que a distribuição dos solos no gráfico de escores foi similar à ordem dos solos na topossequência estudada, ficando o LV posicionado à esquerda, o solo N em situação intermediária e o solo V mais à direita do gráfico. É interessante notar que esta sequência permanece a mesma após a remoção da matéria orgânica. Esta distribuição sequencial dos solos evidencia que não existiram diferenças significativas quanto à matriz dos solos após a remoção da matéria orgânica.

Na Figura 14, referente aos experimentos realizados com chumbo, observa-se comportamento similar ao mostrado na Figura 13, com exceção de uma inversão quanto ao posicionamento dos tratamentos com e sem matéria orgânica. As Figuras 15 e 16, respectivamente para Cu e Pb, apresentam a variância capturada por cada PC em relação às variáveis utilizadas.

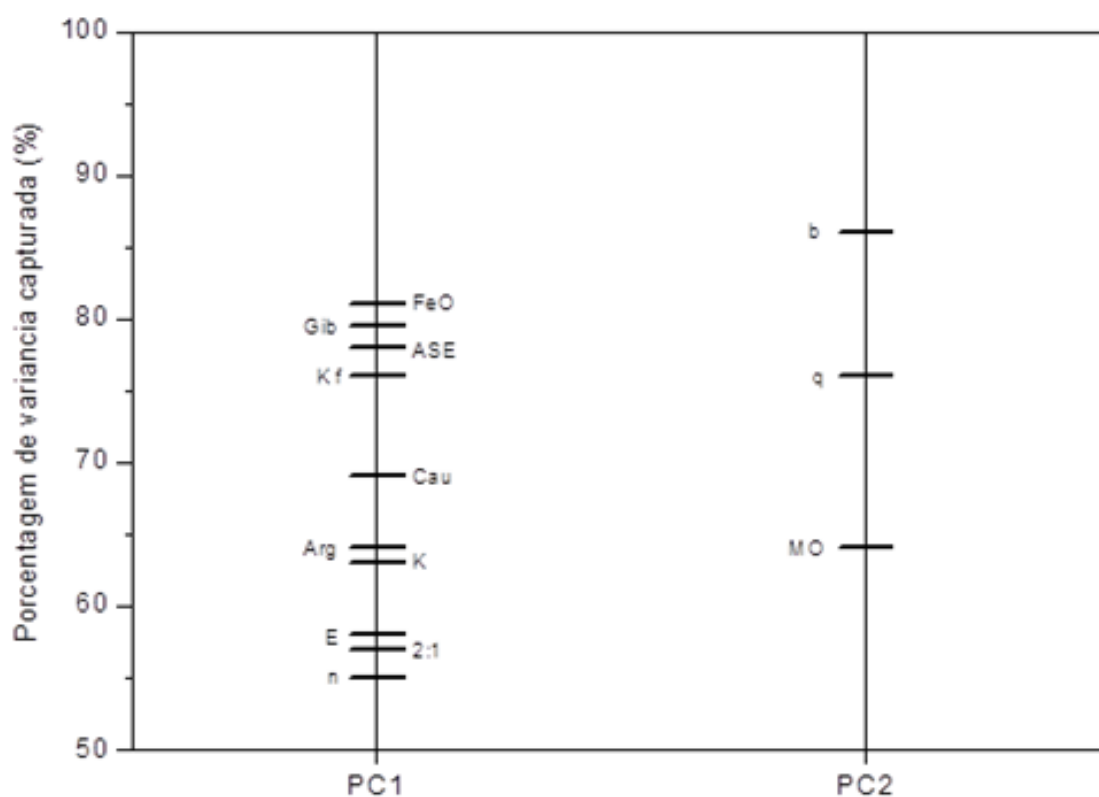


Figura 15- Percentagem de variância capturada dos parâmetros utilizados pelas PCs 1 e 2 nas adsorções para o Cu.

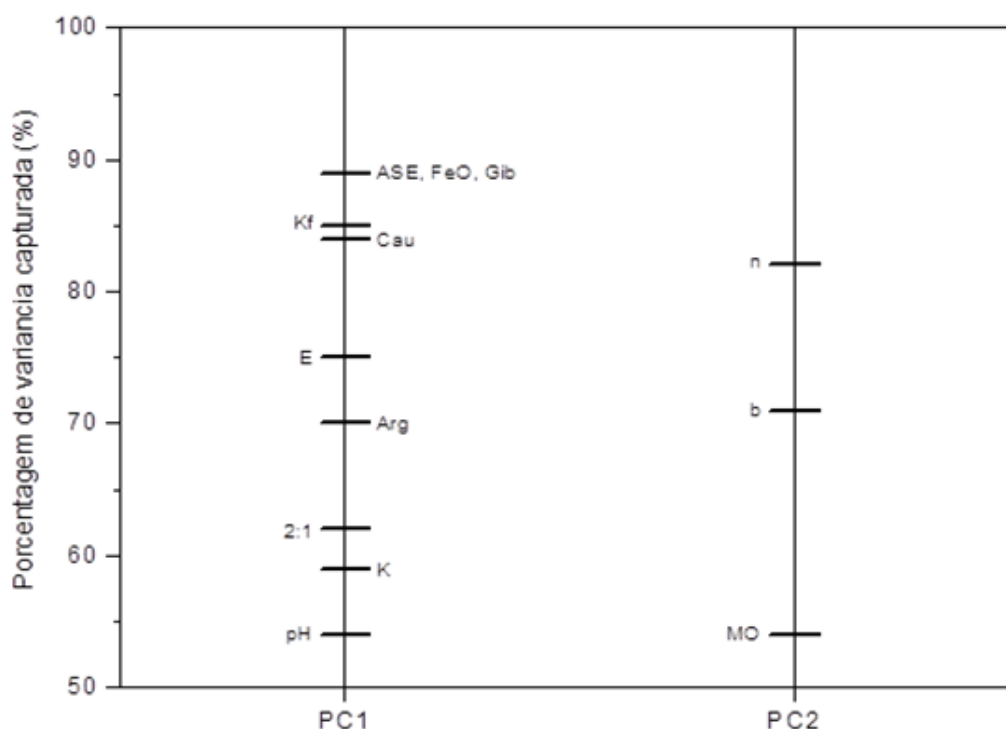


Figura 16--Porcentagem de variância capturada dos parâmetros utilizados pelas PCs 1 e 2 nas adsorções para o Pb.

Em ambas as Figuras (15 e 16) é possível notar que parâmetros relacionados às características da matriz dos solos, tais como ASE, teores de caulinita, óxidos de ferro, gibsita e argilas foram mais importantes para explicar a variabilidade dos resultados à luz da primeira componente principal. É interessante notar que parâmetros como o K_f de Freundlich e E de Dubinin Raduschkevich apresentaram elevada porcentagem de variância capturada pela PC1 corroborando com as hipóteses levantadas à partir das análises individuais dos parâmetros de adsorção, onde a diminuição de K_f foi explicada por uma limitação do modelo de Freundlich que explica melhor adsorções em superfícies heterogêneas.

As Figuras 15 e 16 confirmam que a matéria orgânica está intimamente relacionada à PC2 para os dois metais. Também é possível observar que os parâmetros q e b para Cu (Figura 15) também estão concentrados na PC2 assim como os parâmetros n e b para Pb (Figura 16).

Os gráficos dos pesos (*loadings*) para Cu e para Pb são mostrados nas Figuras 17 e 18 respectivamente.

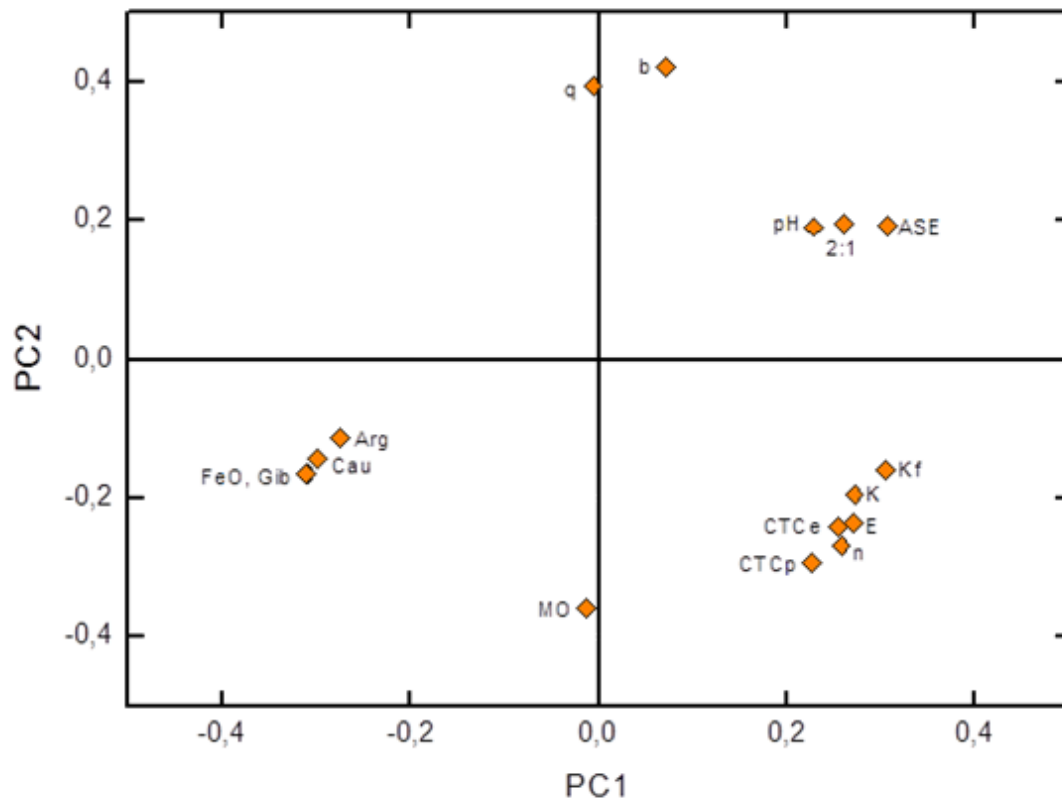


Figura 17- Gráfico de loadings para Cu.

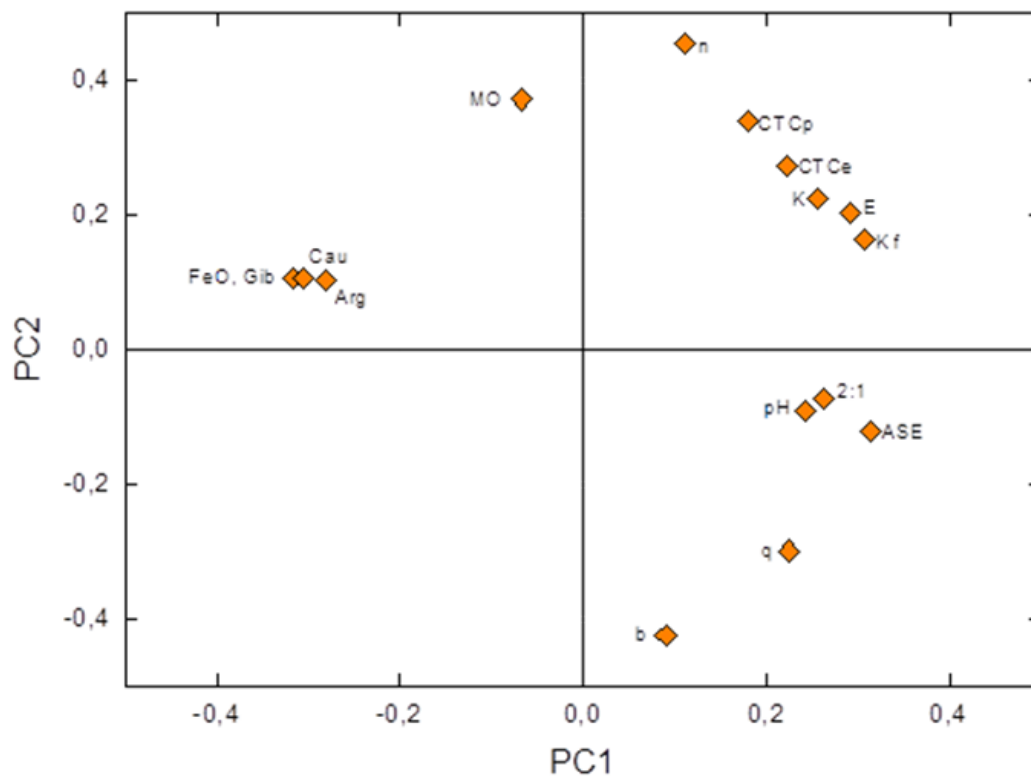


Figura 18- Gráfico de loadings para Pb.

Os gráficos de *loadings* para os dois metais também foram bastante semelhantes, com exceção à inversão dos resultados referentes à PC2. Foi possível observar que a matéria orgânica está numa posição inversa aos parâmetros ***b*** e ***q***. Entretanto, analisando somente este comportamento isolado gráficos pode-se ter uma falsa impressão quanto a importância da matéria orgânica nos experimentos de adsorção conduzido com ambos os metais. Na verdade, os resultados evidenciam que a retirada da matéria orgânica promoveu maior capacidade de adsorção para os solos, em função dos aspectos já discutidos anteriormente. Ainda com base nas Figuras 17 e 18 e associando aos gráficos de escores (Figuras 13 e 14) observou-se que os parâmetros que ***q*** e ***b*** estão relacionados com ASE e com os minerais 2:1 confirmando a influência destes na adsorção principalmente no solo V. Enquanto para o solo LV os fatores que mais influenciaram foram os óxidos de ferro, caulinita e gibsitita na fração argila.

6. CONCLUSÕES

As análises químicas, físicas e mineralógicas realizadas nos solos permitiram distinguir as principais diferenças em suas propriedades, as quais exerceram influência direta nos experimentos de adsorção de Cu e Pb. Sendo o solo V o que apresentou maior capacidade adsorptiva para ambos os metais, provavelmente devido a alta CTC efetiva, a predominância dos minerais 2:1 e ao tipo de matéria orgânica presente nesse solo.

Em relação aos metais, os experimentos de adsorção mostraram que a capacidade máxima de adsorção para todos os solos foi maior para o Pb. O que demonstra que este metal possui uma afinidade maior com os sítios de adsorção presentes nos solos e é menos seletivo em relação ao Cu.

Observou-se também que as isotermas de adsorção obtidas para os solos sem matéria orgânica sofreram mudanças, evidenciando a perda de um sítio de adsorção importante. Houve uma diminuição da constante de equilíbrio, mostrando que os metais foram adsorvidos com uma menor intensidade. Entretanto, os resultados mostraram um aumento na capacidade adsorptiva dos dois metais quando comparados com os experimentos de adsorção nos solos originais. Foi levantada hipótese que a retirada da matéria orgânica liberou mais áreas dos minerais que estavam cobertas aumentando assim sua reatividade.

As adsorções de Cu e Pb nos solos originais foi governadas por quemiadsorção baseado no valor de E. Sendo os maiores valores para as adsorções de Pb. Já para os solos sem matéria orgânica as adsorções de Cu nos solos LV e N foram governadas por fisioadsorção e solos V por quemiadsorção, porém com valores mais baixos em relação as adsorções nos solos originais. Para as adsorções de Pb nos solos sem matéria orgânica, todas foram governadas por quemiadsorção, porém com valores mais baixos.

O modelo de Freundlich mostrou-se mais adequado para explicar a variabilidade dos resultados obtidos para ambos os metais, tanto nos solos originais quanto nos solos tratados por remoção de matéria orgânica.

A utilização da análise de componentes principais (PCA) como ferramenta estatística corroborou para os resultados obtidos. Entretanto, o papel da matéria orgânica não ficou bem estabelecido devido a forma como a PCA foi construída.

Como perspectivas para trabalhos futuros verificou-se a importância da realização de experimentos que comprovem a alteração das propriedades dos minerais após o tratamento com peróxido de hidrogênio e se essas alterações podem afetar a adsorção dos metais nos solos. Além de experimentos que ajudem a compreender a interação dos minerais com a matéria orgânica e sua relação com a ASE dos solos e a caracterização da matéria orgânica. Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção dos metais nos solos sem matéria orgânica também precisam ser explorados mais minuciosamente para entender como ocorre a adsorção desses metais na ausência de um dos principais sítios de adsorção para confirmar as hipóteses levantadas nesse trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- Alleoni, L.R.F.; Moreira, C.S.; Mello, S.C.; Camargo, O.A.; Casagrande, J. C.; Lavorenti, N. A. *Acta Sci.Agron.*, **2005**, 27, 729-737.
- Alloway, B. J.; Soil processes and the behavior of metals, In *The Heavy Metals in Soils*; Alloway, B.J., Blackie Academic & Professional; Glasgow, **1995**.
- Alzaydien, A.S; Manasreh, W. *Int.J.Phys.Sci.* **2009**, 4, 174.
- Araújo, W. S.; Sobrinho, N. M. B. A.; Mazur, N.; Gomes. P. C.; R. Bras. Ci. Solo, **2002**, 26, 17-27.
- Arias, M.; Pérez-Novo, C.; Osorio, F.; López, E.; Soto, B. J.; *Colloid Inter.Sci.*, **2005**, 288, 21.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- Böttcher, J.; *Eur.J.Soil Sci.* 1997, 48, 379.
- Boniolo, M. R.; Yamaura, M.; Monteiro, R. A.; *Quim. Nova*, **2010**, 33, 548.
- Bradl, H. B.; *J.Colloid Inter. Sci.*, **2004**, 277,1-18.
- Calace, N.; Deriu, D.; Petronio, B.M.; *Water Air Soil Pollut*, **2009**, 204, 373-383.
- Chaves, L. H. G.; Souza, R. S.; Chaves, I. B.; *Engenharia Ambiental*, **2009**, 6, 150-162.
- Costa, A. C. S.da; Ferreira, J.C.; Seidel, E. P.; Tormena, C.A.; Pinto, J.C., *Acta Scientiarum Agronomy*, **2004**, 26, 467-473.
- Costa, A. C.S. da.; *Ph.D.Thesis*; The Ohio State University, **1996**.
- Costa, C.N.; Meurer, E. J.; Bissani, C. A.; Tedesco, M. J., *Ciência Rural*, **2007**, 37, 1323- 1328.
- Covelo, E. F.; Vega, F.A; Andrade, M. L.; *J. of Hazardous Material*, **2007**, 147, 852-861.
- Dada, A.O, Olalekan, A.P.; Olatunya, A. M.; Dada, O.; *J. of Applied Chem.*, **2012**, 3. 38-45.
- Embrapa; *Manual de Métodos e Análises de Solos*. Rio de Janeiro, **1997**.
- Embrapa; *Manual de Métodos e Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*. Brasília, **1999**.
- Embrapa;. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, **2006**.
- Favère, V.T.; Riella, H.B.; Rosa, S.; *Quim. Nova*, **2010**, 1476-1481.
- Ferreira, J. M.; Da Silva, F. L. H.; Alsina, O.L.S.; Oliveira, L.S.C; Calvacanti, E.B.; Gomes, W.C. *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1188-1889.
- Ferreira, S.R.M; Ferreira, M.G.V.X., *R.Bras.Ci. Solo*, **2009**, 33, 780-781.
- Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. J. *Colloid Inter. Sci.*, **1974**, 47, 755-765.

- Ho, Y. S.; Porter, J. F.; McKay, G.; *Water, Air, and Soil Pollution*, **2002**, 141, 1-10.
- Irha, N.; Steinnes, E.; Kirso, U.; Pertesell, V. *Estonian J. Earth Sci.*, **2009**, 58, 209.
- ISO 11843-2, *Capability of detection - Part 2: Methodology in the linear calibration case* (ISO 11843-2:2000).
- Itodo, A.U.; Itodo H.U.; *Life Sci. J.*, **2010**, 7, 31-33.
- Janzen, H.H.; Ellert, B. H.; Bremer, E.; *Developments in Soil Science. Soil Quality for Crop Production and Ecosystem Health*, **1997**, 25, 277-291.
- Jenny, H. ; *Factors of soil formation- a system of quantitative pedology*; Ed. Dover, New York, **1994**.
- Junior, A. V. I.; Klamt, E; Nascimento, P. C. *Composição da Fase Sólida Mineral*, In Fundamentos de Química do Solo; Meurer, E.J.; Evangraf LTDA, **2010**.
- Kabatas- Pendias, A.; *Applied Geo.*, **1993**, 2, 3-9.
- Kabatas- Pendias, A.; *Geoderma*, **2004**, 122, 143-149.
- Kaiser, K. e Guggenberger, G., *European J. of Soil Sci.*, **2003**, 54, 219–236.
- Karpukhin, M. M.; Ladonin, D.V. *Eurasian Soil Sci.*, **2008**, 41, 1388-1398.
- Leifeld, J.; Kögel- Knaber, I., *Soil Biology & Biochemistry*, **2001**, 33, 2155-2158.
- Lepsch, I. F.; *Solos: Formação e Conservação*, Melhoramentos, São Paulo, **1993**.
- Linhares, L. A.; Filho, F. B. E.; Bellis, V.M.; Dos Santos, E. A.; Ianhez, R. *Acta Agron.*, **2010**, 59, 303-304.
- Linhares, L. A.; Filho, F. B. E.; De Oliveira, C. V.; Bellis, V.M. *Pesq. Agropec. Bras.*, **2009**, 44, 291-299.
- Linhares, L. A.; Filho, F. B. E.; Ianhez, R.; Dos Santos, E. A. *Rev. Tecnológica.*, **2008**, 17, 50.
- Linhares, L.A.; Filho, F. B. E.; Bellis, V. M.; Dos Santos, E.A; Ianhez, R. *Acta Agron.*, **2010**, 59(3), 304.
- Livens, F.; *Environmental Pollution*, **1991**, 70, 183-208.
- Luchese, E. B.; Favero, L. O. B.; Lenzi, E.; *Fundamentos da química do solo*, Freitas Bastos, Rio de Janeiro, **2001**.
- Machado, V.J.; Souza, C.H.E., *Biosci. J. Uberlândia*, **2012**, 28, 1.
- Maji, S.K.; Pal, A.; Pal, T.; Adak, A.; *J. Surf. Sci. Technol.*, **2007**, 22, 161-174.
- Manahan, S.E.; *Environmental Chemistry*, 7 ed. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, **1999**.
- Mayer, L.M., Xing, B.; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2001**, 65, 250-257.
- Mc Lean, J. E.; Bledsoe, B. E; *United States Environmental Protection Agency, Ground Water Issue*, **1992**.
- McBride, M. B.; *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, **1994**.

Meurer, E.J.; Rheinheimer, R.D. e Bissani, C.A.; Fenômenos de Sorção em Solos, In *Fundamentos de Química do Solo*; Meurer, E.J.; Evangraf LTDA, **2010**.

Mikkuta, R.; Kleber, M.; Kaiser, K.; Jahn, R., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2005**, 69, 120-136.

Miles, N.M.; De Kimpe, C.R.; Schnitzer, M., *Can. J. Soil Sci.* **1985**, 65, 593-597.

Moreira, C. S.; Alleoni, L. R. F. *Sci. Agric.*, **2010**, 67, 301.

Neto, J. M. M. e Moita, G.C., *Quím. Nova*, **1998**, 21, 467-469.

Nwabanne, J.T.; Igbokwe, P. K.; *Inter. J. of Applied Sci. and Technology*, **2012**, 2, 245-250.

Oliveira, L.F.C.; De Castro, M.L.L.; Rodrigues, C.; Borges, J.D. *R. Bras. Eng. Agric. Ambiental*, **2010**, 14, 776-782.

Ozacar, M. *Manufactured in The Netherlands*, **2003**, 9, 125-127.

Pérez-Novo, C.; Pateiro-Moure, M.; Osorio, F.; Nóvoa- Muñoz, J. C.; López-Periago, E.; Arias- Estevez, M.; *J. of Colloid and Inter. Sci.*, **2008**, 322, 33-40.

Pierangeli, M. A. P.; L.G. Guilherme, L.G., Curi, N.; Costa, E. T. S.; De Lima, J.M.; Marques, J.J. G. S. M.; Figueiredo, L. F.; *R. Bras. Ci. Solo*, **2007**, 31, 819-826,

Roth, E. ; Mancier, V.; Fabre, B. *Geoderma*, **2012**, 189-190, 133.

Sari, A.; Tuzen, M.; Citak, D.; Soylak, M.; *J. Haz. Mat.*, **2007**, 149, 283-291.

Sequi, P.; Aringhieri, R., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1977**, 41, 340-342.

Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F. J.; Crouch, S.R.; *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson, São Paulo, 2007.

Sodré, F.F.; Lenzi, E.; Costa, A.C.S.da, *Quim. Nova*, **2001**, 24, 324-330.

Sodré, F.F.; Costa, A. C. S.da; Lenzi, E., *Acta Scientiarum*, **1999**, 21, 483- 489.

Sparks D.L.; *Environmental soil chemistry*, **1995** , Academic Press, New York.

Sposito, G.; *Soil Sci Soc. Am. J.* **1980**, 44, 652.

Sposito, G.; *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, **2008**.

Staunton, S.; *Developments in Soil Science*, **2002**, 28A, 79-97.

Tagliaferro, G.V.; Pereira, P.H.F.; Rodrigues, L.A.; Da Silva, M.L.C.P. *Quim. Nova*, **2011**, 34, 101-102.

Tan, K., H.; *Principles of soil chemistry*, Marcel Dekker, Inc, New York, **1993**.

Theng, B.K.G.; Ristori, G.G; Santi, C.A.; Percival, H., *J. Eur. J. Soil Sci.*, **1999**, 50, 209-316.

Tomé Jr, J.B.; *Manual para interpretação de análise de solo*; Agropecuária, Guaíba, **1997**.

Üçgöl, E.; Girgin, I. *Turkish J. Chem.*, **2002**, 26, 431-439.

Vega, F. A.; Covelo, E. F.; Andrade, M. L. *Spanish J. Soil Sci.*, **2011**, 1 , 20-37.

Vega, F. A.; Covelo, E.F.; Andrade, M. L., *J. of Colloid and Int. Sci.*, **2006**, 298, 582-592.

Vidal, M.; Santos, M. J.; Abrão, T.; Rodriguez, J.; Rigol, A. *Geoderma.*, **2009**, 149, 189-190.

Yamaura, M. ; Monteiro, R .A. *Quim. Nova*, **2010**, 33, 548.