

ANA CHRISTINA DUARTE PIRES

**INTERAÇÃO DOS METAIS Zn^{+2} E Pb^{+2} COM OS CONSTITUINTES
ORGÂNICOS E MINERAIS DE SOLOS DE CURITIBA, PR**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial à obtenção do grau
de Mestre em Ciência do Solo, Curso
de Agronomia: Ciência do Solo do
Setor de Ciências Agrárias da
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Vander de
Freitas Melo**

CURITIBA

2004

À minha mãe Sophia

Às minhas irmãs Sandra, Sonia e Suzana

Ao meu cunhado Fernando

Às minhas sobrinhas Fernanda, Estela e
Betânia

Dedico este trabalho, com todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por esta vida e tudo o que aprendo com ela.

À Universidade Federal do Paraná, pela acolhida e estrutura do curso de mestrado. Ao povo brasileiro, por sua contribuição na minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, por todos os ensinamentos, estímulo, paciência e exemplo de profissionalismo e dedicação à Ciência do Solo e ao Departamento de Solos da UFPR.

Aos meus co-orientadores, Prof. Dr. Antonio Carlos Vargas Mota e Prof. Dr. Valmiqui Costa Lima, pela atenção dispensada nas horas necessárias.

À Maria Aparecida Carvalho dos Santos, técnica do laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da UFPR, pela dedicação, eficiência e amizade.

Ao Gerson Novicki, secretário do curso de pós-graduação em Ciência do Solo, pela competência.

Aos colegas de curso: Aline Rocha, Ângela Borille, Eliane Ragni, Gisele Wowk, Leila Barbar, Miriam Stingelin, Robinson Ressetti e Rosane da Silva pelo resultado positivo do trabalho em equipe.

A minha mãe, Sophia Duarte Pires, por acreditar que havia luz quando tudo parecia imerso na escuridão. Às minhas irmãs, Sandra Pires Costa, Sonia Duarte Pires e Suzana Duarte Pires, pelo incentivo. Ao meu cunhado, Dr. Fernando Costa, pelo exemplo de caráter e profissionalismo. Às minhas sobrinhas, Fernanda Pires Costa, Estela Pires Azeredo e Betânia Pires Costa, pelas alegrias e carinho que sempre tornaram tudo mais fácil. Às tias Maria Alice Martins e Nelly Duarte e tio Geraldo Duarte, assim como aos demais familiares, pelo carinho e atenção dispensados neste momento tão especial.

Aos demais colegas, funcionários e técnicos de laboratório que fizeram parte deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS.....	3
2.1.1 Minerais 2:1.....	6
2.1.2 Minerais 2:1 com Hidroxi entre Lamelas.....	6
2.1.3 Minerais 1:1 (Caulinita).....	7
2.1.4 Hematita e Goethita.....	9
2.1.5 Gibbsita.....	11
2.2 MATÉRIA ORGÂNICA.....	12
2.3 ORIGEM DO Zn E Pb NO SOLO.....	13
2.4 REAÇÕES DE Zn e Pb NO SOLO.....	17
3 MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA.....	23
3.2 SELEÇÃO DAS ÁREAS E AMOSTRAGEM DO SOLO.....	25
3.3 ANÁLISES FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	26
3.3.1 Análise Textural.....	26
3.3.2 Determinação da Capacidade de Campo.....	26
3.4 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	27
3.4.1 Preparação das Amostras e Separação das Frações para Estudos Mineralógicos.....	27
3.4.2 Identificação Mineralógica por Raios-X (XRD).....	28
3.4.3 Extração de Óxidos de Fe e de Al Menos Cristalinos.....	29
3.4.4 Extração de Óxidos de Fe Mais Cristalinos.....	30
3.4.5 Eliminação de Caulinita e Gibbsita e Concentração de Óxidos de Fe (Hematita e Goethita).....	31
3.4.6 Quantificação Mineralógica por Análise Térmica.....	32
3.4.7 Cálculos Mineralógicos para Óxidos de Fe, Gibbsita e Caulinita a partir dos Difractogramas de Raios -X.....	32

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	35
3.5.1 Determinação dos Teores Trocáveis.....	35
3.5.2 Determinação da Capacidade Máxima de Adsorção de Zn ⁺² e Pb ⁺² pelos Solos.....	36
3.5.3 Determinação dos Teores Totais de Zn ⁺² e Pb ⁺²	36
3.6 MONTAGEM E CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO.....	37
3.6.1 Incubação das Amostras com Sais de Zn ⁺² e Pb ⁺²	37
3.6.2 Fracionamento de Zn ⁺² e Pb ⁺² nos Diferentes Constituintes do Solo.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS.....	41
4.1.1 Análise Textural.....	41
4.1.2 Características Químicas.....	42
4.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	44
4.2.1 Composição Mineralógica das Frações Areia e Silte das Amostras dos Solos.....	44
4.2.2 Extração de Óxidos de Fe e Al Menos Cristalinos e Óxidos de Fe Mais Cristalinos.....	48
4.2.3 Composição Mineralógica da Fração Argila.....	52
4.2.4 Estudo das Características Cristalográficas da Hematita e Goethita por Difratomia de Raios-X	57
4.2.5 Estudo das Características Cristalográficas da Caulinita e Gibbsita por Difratomia de Raios-X	61
4.3 CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO.....	63
4.4 TEORES DE Zn ⁺² e Pb ⁺² OBTIDOS NA EXTRAÇÃO FRACIONADA DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	67
4.4.1 Zinco.....	67
4.4.2 Chumbo.....	72
5 CONCLUSÃO.....	77
GLOSSÁRIO.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

RESUMO

O presente estudo teve por objetivo caracterizar a interação entre os metais Zn e Pb com os constituintes orgânicos e minerais de classes de solo mais representativas de Curitiba, PR. Foi coletado um total de 6 amostras de ORGANOSSOLO (horizonte H), LATOSSOLO (horizontes A e B) e CAMBISSOLO (horizontes A, B e C). As amostras foram secas ao ar e homogeneizadas. Uma parte foi passada por peneira de 2 mm (TFSA) e destinada às análises físicas, químicas e mineralógicas e outra parte foi passada por peneira de 3,6 mm e incubada com soluções de sais de Zn⁺² ou Pb⁺². A mineralogia das frações areia, silte e argila foi estudada por difratometria de Raios-X (DRX). A fração argila também foi submetida a análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) e extrações químicas de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (oxalato de amônio – OA), de óxidos de Fe mais cristalinos (ditionito-citrato-bicarbonato – DCB) e de caulinita (Ct). As características cristalográficas da Hematita (Hm), Goethita (Gt), Gibbsita (Gb) e Ct foram determinadas por DRX. Para avaliar o comportamento de Zn⁺² e Pb⁺² no solo, foi determinada a capacidade máxima de adsorção (CMA) de ambos os metais pelos solos, e as amostras foram incubadas com 40 % da dose equivalente a essa capacidade. O ensaio foi conduzido na Universidade Federal do Paraná, em condições de casa de vegetação, no período de 29 de outubro a 29 de dezembro de 2003. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com três repetições e as unidades experimentais corresponderam a sacos plásticos parcialmente abertos com 0,1 dm³ de solo. Após o período de incubação, as amostras foram submetidas a extração fracionada dos metais. Os resultados permitiram concluir que: a) o quartzo foi o único mineral identificado nas frações areia e silte. Na fração argila, verificou-se o predomínio de Ct, com teores variando de 661,7 a 820,8 g kg⁻¹. A Gb também foi um importante constituinte dos horizontes mais intemperizados; (b) os teores de Hm e Gt da fração argila foram baixos, principalmente no ORGANOSSOLO. Obteve-se maior quantidade de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (extração com OA) no CAMBISSOLO, favorecidos pelo menor grau de intemperismo do solo; (c) a ocorrência de vermiculita com hidróxi entre camadas no solo altamente intemperizado (LATOSSOLO) tornou-se importante para os processos físico-químicos, pois o mineral apresenta alta CTC e grande superfície específica (SE). No horizonte C do CAMBISSOLO verificou-se reflexões de alta intensidade de vermiculita/esmectita, justificando a alta capacidade de expansão e contração normalmente observada nesta camada de solo; (d) a substituição de Fe por Al na Gt foi, em média, duas vezes superior à da Hm. Como resultado, a Gt apresentou maior superfície específica (SE). Já a Gb apresentou maior tamanho em relação aos óxidos de Fe, principalmente, nos horizontes mais intemperizados (alta correlação entre teor e tamanho do mineral). Verificou-se também relação direta entre intemperismo e tamanho e cristalinidade da Ct; (e) os solos apresentaram maior capacidade de retenção de Zn, sendo a fração argila o constituinte mais importante na adsorção do metal. Já a retenção de Pb, também medida pela CMA, foi definida pelo teor de matéria orgânica e óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade; (f) as extrações sequenciais e seletivas evidenciaram comportamento distinto na adsorção dos metais. A retenção do Zn foi preferencialmente de forma não específica e a adsorção de Pb foi mais estável devido a ligação com a matéria orgânica e óxidos de Fe e Al (adsorção específica); (g) verificou-se a seguinte seqüência decrescente da

capacidade dos solos de reter Pb, aumentado, assim, o potencial de lixiviação do metal: Organossolo > Latossolo > Cambissolo. Com relação a retenção de Zn, os solos tiveram comportamentos semelhantes.

ABSTRACT

The present work has as an objective to characterize the interaction of the metals Zn^{+2} or Pb^{+2} with the organic and mineral constituents of the most representative classes of soils of Curitiba, PR. It was collected a total of 6 samples of the classes of soil: HISTOSOL (horizon H), OXISOL (horizons A and B) and INCEPTISOL (horizons A, B and C) (US Taxonomy). The samples were dried in open air and homogenized: one part was sieved in a sieve of 2mm and destined for physical chemical and mineralogical analysis and the other part was sieved in a sieve of 3,6 mm and incubated with solutions of salts of Zn^{+2} or Pb^{+2} . The mineralogy was studied through X-Ray diffraction (XRD) for the sand, silt and clay fractions. After specific treatments of the clay fraction, the samples were also submitted to the X-Ray diffraction (XRD), thermal (TA) and thermal gravimetric analysis (TG) and chemical extractions of amorphous Fe and Al oxides (ammonium oxalate – AO), of crystalline Fe oxides (dithionite-citrate-bicarbonate – DCB) and of kaolinite (Kt). The crystallographic characteristics of the Hematite (Hm) Goethite (Gt), Gibbsite (Gb) and Ct were determined through XRD. To evaluate the behavior of the Zn^{+2} and Pb^{+2} in the soil, the maximum adsorption capacity (MAC) of both metals through the studied soils was determined, and the samples were incubated with 40% of the equivalent dose for this capacity. The rehearsal was conducted in the Federal University of Paraná, under greenhouse conditions, between October 29th and December 20th in 2003. The experimental delineation was in blocks at random, with three repetitions and the experimental units corresponded to plastic bags partially open with 0,1 dm³ of soil. After the incubation period, the samples were submitted to fractionated extraction of the metals. The results permitted to conclude that: (a) the quartz was the only metal identified in the sand and silte fractions. In the clay fraction, it was verified the Ct predominance, with values varying from 661,7 to 820,8 g kg⁻¹. The Gb as also an important constituent of the most weathered horizons; (b) the Hm and Gt values of the clay fraction were low, mainly in the Histosol. It was obtained a bigger quantity of Fe and Al oxides of low crystallinity (extraction with AO) in the Inceptisol, favored by the lowest weathering degree of the soil; (c) the vermiculite with hidroxi occurrence between the layers in the highly weathered soil (Oxisol) became important for the physical-chemical processes, since the material present high Cation Exchange Capacity (CEC) and specific surface (SS). On the C horizon of the Inceptisol is was verified reflections of high intensity of vermiculite/smectite, justifying the high capacity of expansion and contraction normally observed in this soil layer; (d) the substitution of Fe for Al in the Gt was, on average, twice superior as the Hm one. As a result, the Gt presented a larger specific surface (SS). On the other hand, the Gt presented a bigger size in relation to the Fe oxides, mainly, on the most weathered horizons (high correlation between the value and size of the mineral). It was also verified the direct relation between the weathering and size and crystallinity of the Ct; (e) the soils presented a bigger Zn retention capacity, being the clay fraction the most important constituent in the metal adsorption. On the other side, the Pb retention, also measure by the CMA, was defined through the organic matter and Fe and Al oxides of low crystallinity value; (f) the sequential and selective extractions evidenced a distinct behavior in the adsorption of the metals. The Zn retention was preferably of a non-specific form and the Pb adsorption was more stable due to the bond with the organic matter and Fe and Al oxides (specific adsorption); (g) it was verified the following

decreasing sequence of the soils capacity to retain Pb, increasing, this way, the leaching potential of the metal: Histosol > Oxisol > Inceptisol. As for the Zn retention, the soils had similar behaviors.

1 INTRODUÇÃO

Um grande número de localidades urbanas e rurais, em todo o mundo, vem sofrendo transformações ambientais danosas decorrentes do crescimento populacional, industrial e da oferta de bens de consumo descartáveis, gerando lixo e resíduos industriais diversos, que necessitam cada vez mais de vazadouros e/ou aterros sanitários para a sua disposição, muitas das vezes inadequados a esse fim (PIERANGELI, 1999; RIBEIRO FILHO et al., 1999; SILVA, 1999). Estes resíduos representam perigosas fontes poluidoras do ambiente, principalmente no que diz respeito à adição de metais pesados ao solo, estando entre esses elementos, o Zn e o Pb (GOMES et al., 1997; RIBEIRO FILHO et al., 1999; RIBEIRO FILHO, 2003).

O principal aspecto da poluição do solo por metais pesados está ligado a processos de acúmulo e transporte destes elementos, e que são definidos, em grande parte, pelas interações com a fase sólida do mesmo (GOMES et al., 1997; SILVA, 1999). Quando elementos químicos são lançados no solo, passam para a solução do solo e a partir daí seguem vários caminhos: podem ser adsorvidos às partículas que compõem a fase sólida, formar precipitados, ser lixiviados ou absorvidos pelas plantas (PIERANGELI, 1999; SILVA, 1999). Esses processos são determinados pelas características químicas, físicas e mineralógicas do solo. Assim, o estudo da interação dos metais pesados com os constituintes do solo, principalmente no que diz respeito à sua adsorção, torna-se importante parâmetro para estimar a capacidade do solo de filtrar sua solução, podendo tornar os metais pesados indisponíveis para plantas ou impedindo que atinjam redes de abastecimento de água (GOMES et al., 1997).

A interação metal-fase sólida do solo ocorre através de cargas elétricas presentes nos minerais secundários e na matéria orgânica, e variam com o tipo de constituinte considerado (GOMES et al., 1997). Assim, as ligações dos metais às argilas do tipo 1:1 ocorrem nos grupos O^{2-} e OH^- na superfície externa ou nas faces quebradas dessas argilas (SWIFT & McLAREN, 1991). Da mesma forma, a adsorção aos óxidos de Fe e de Al pode ocorrer por forças eletrostáticas ou por meio da formação de ligações covalentes com o O^{2-} e a OH^- na superfície destes colóides (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Já a ligação às argilas 2:1 ocorre por meio de adsorção não específica pelas cargas negativas geradas pela substituição isomórfica

de íons de maior valência (CTC permanente ou estrutural) por íons de menor valência (SWIFT & McLAREN, 1991). A ligação dos metais pesados à matéria orgânica é realizada por complexação e também adsorção específica aos seus grupos carboxílicos e fenólicos (GOMES et al., 1997).

As diversas classes de solo apresentam diferenças, devidas à sua constituição, quanto a vulnerabilidade à poluição. Os minerais secundários e a matéria orgânica desempenham importante papel na retenção de resíduos tóxicos adicionados ao solo, tendo uma função filtrante de agentes contaminantes. Esse efeito é função da quantidade e qualidade da fração argila e da fração húmica da matéria orgânica (WOWK, 2003). A maior parte da área do município de Curitiba, cerca de 70,5 %, é constituída pelas classes CAMBISSOLO e ORGANOSSOLO (EMBRAPA, 1984). No ORGANOSSOLO, a distância a ser percorrida pelos metais pesados até atingirem o lençol freático é reduzida (solos de várzea), o que diminui a exposição desses metais à adsorção pelos minerais do solo. Já o CAMBISSOLO, classe correspondente a 60% dos solos da região (EMBRAPA, 1984), apesar de pouco desenvolvido (normalmente pouco profundo), ocupa posições mais altas da paisagem, estando, assim, longe do lençol freático. No entanto, embora essa classe de solo apresente minerais com alta CTC em sua constituição (minerais 2:1) (EMBRAPA, 1999), os mesmos são incapazes de adsorver metais pesados em formas mais estáveis.

O principal objetivo do presente estudo foi caracterizar a interação dos metais Zn e Pb com os constituintes orgânicos e minerais de solos da região de Curitiba, PR.

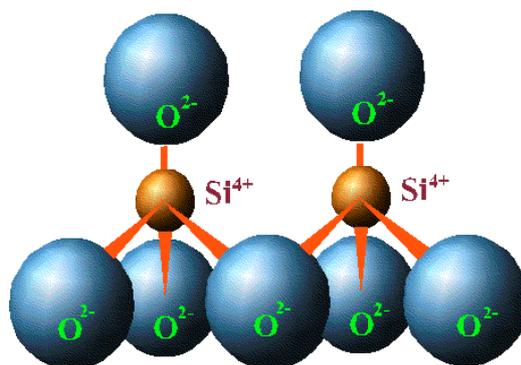
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS

Os minerais primários, por meio do intemperismo químico, desagregam-se formando novas estruturas, de tamanho bem menor, que são os minerais secundários (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983). Os solos mais intemperizados sofreram grande perdas de Si e de outros elementos como Ca, Mg, K, Na; já os solos menos intemperizados apresentam composição muito próxima a do material de origem (BRADY & BUCKMAN, 1983). Desta forma, de acordo com a presença de Si em sua estrutura, os minerais de argila podem ser divididos em silicatados e não silicatados.

Com relação aos minerais silicatados, os de maior ocorrência na fração argila dos solos pertencem à classe dos filossilicatados, sendo compostos por folhas octaédricas e tetraédricas (JACKSON, 1965). A folha tetraédrica consiste de tetraedros de SiO_4 arranjados de tal maneira que três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com o silício de três tetraedros vizinhos, resultando em um anel hexagonal de tetraedros (dois tetraedros adjacentes compartilham somente um oxigênio) (JACKSON, 1965; SCHULZE, 1989). Esses três oxigênios compartilhados ficam no mesmo plano, sendo referidos como basais. O quarto oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado com outro tetraedro de silício, ficando livre para ligar com outros elementos poliedrais (oxigênio apical). Todos os oxigênios apontam para a mesma direção, formando os planos basal e apical de oxigênios (Figura 1). Já a folha octaédrica consiste de seis hidroxilas, em dois planos, em coordenação octaédrica com um cátion central (JACKSON, 1965; GRIM, 1968).

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA CAMADA DE TETRAEDROS DE SILÍCIO



FONTE: HARTER (2004)

Existem duas maneiras de preencher os sítios octaédricos, dependendo da valência do cátion. A primeira se dá quando um cátion divalente, como Mg, está presente em todas as posições octaédricas, formando a estrutura trioctaedral (para cada três sítios octaédricos, todos estão ocupados por cátions). Cada hidroxila é compartilhada com três cátions divalentes, garantindo a neutralidade da estrutura. Outra possibilidade é a presença de cátions trivalentes, como Al, com coordenação octaédrica. Para preservar a eletroneutralidade, apenas dois cátions são necessários, formando a estrutura dioctaedral, em que cada hidroxila é ligada com dois cátions (para cada três posições octaédricas, apenas duas são ocupadas por cátions) (JACKSON, 1965; GRIM, 1968).

A fração argila é considerada a mais importante nos solos, e essa importância se dá por seus componentes serem portadores de cargas que permitem grande plasticidade, propriedade de troca dos íons interlamelares e, em alguns casos, expansibilidade (FASSBENDER, 1982). Pelo tamanho extremamente reduzido, as partículas de argila expõem grande área superficial (BRADY & BUCKMAN, 1983; McBRIDE, 1989).

As cargas elétricas, normalmente as negativas, encontram-se na superfície de minerais e da fração húmica da matéria orgânica. Com relação a natureza destas cargas elétricas, os minerais da fração argila podem ser divididos em dois grupos: 1) cargas negativas permanentes: esmectita, vermiculita e minerais com grupamentos hidroxila entre lamelas; 2) cargas negativas e positivas dependentes de pH: caulinita, hematita, goethita e gibbsita (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983; FONTES et al., 2001). O primeiro tipo de carga é formado na estrutura de alguns

minerais secundários e não sofre alterações com as condições do ambiente. A formação desse tipo de carga ocorre devido ao Si da folha tetraédrica e o Al da folha octaédrica estarem sujeitos à substituição por outros íons de tamanho semelhante, processo este denominado substituição isomórfica (BRADY & BUCKMAN, 1983; FONTES et al., 2001). A substituição de um íon de maior valência por um íon de menor valência (por exemplo, Si^{+4} substituído por Al^{+3}) deixa um excesso de cargas negativas e é responsável pelo montante de carga negativa associada a diversos minerais secundários do tipo 2:1 (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983, FONTES et al., 2001).

A outra fonte de carga negativa nos minerais do solo ocorre nas arestas quebradas das folhas de silício e de alumínio, nas bordas de certos minerais como a caulinita e na superfície dos óxidos de Fe e de Al, que também possuem hidroxilas expostas. Dependendo da natureza do mineral e do pH do meio, o hidrogênio dessas hidroxilas se dissocia e a superfície coloidal é mantida com carga negativa. Dessa forma, cargas positivas ou negativas podem ser criadas por protonação ou desprotonação dessas hidroxilas (FONTES et al., 2001). Segundo FONTES et al. (2001) como os principais íons determinantes de potencial na solução do solo são H^+ e OH^- , os colóides que apresentam esse tipo de reação são chamados de colóides de carga dependente de pH. Existe uma faixa de pH, característica para cada mineral, em que se verifica o equilíbrio numérico entre as cargas negativas e positivas, ou seja, o somatório de todas as cargas da superfície do mineral é nulo. Esse ponto recebe a denominação de ponto de carga zero (PCZ) (McBRIDE, 1989; FONTES et al., 2001). FONTES et al. (2001) estabelecem PCZ em valores pH que variam de 8 a 10 para óxidos de Fe e de Al. Já para McBRIDE (1989), o PCZ para gibbsita varia em valores pH de 9,3 a 10,4, para goethita entre 7,7 e 9,0 e para hematita está em torno de 8,5. Para caulinita, MELO (1998) encontrou valores de PCZ entre 3 e 4.

Geralmente, os minerais de argila silicatados são classificados em três tipos, distintos pelo número de folhas tetraédricas e octaédricas combinadas: 1:1, 2:1 e 2:1 com grupamento hidroxila intercalado (SPOSITO, 1989).

2.1.1 Minerais 2:1

São chamados de trilaminares, ou seja, aqueles compostos por uma folha de octaedros de Al intercalada por duas de tetraedros de Si. Os principais exemplos desta classe de mineral são, com maior ocorrência nos solos, vermiculita e montmorilonita (esmectita) (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983; SHULZE, 1989).

Dentro deste grupo de minerais deve-se considerar a distinção entre expansíveis (montmorilonita), de expansibilidade limitada (vermiculita) e não expansíveis (ilita) (FASSBENDER, 1982, BRADY & BUCKMAN, 1983).

A vermiculita apresenta maior parte da substituição isomórfica nas camadas tetraédricas (Si^{+4} por Al^{+3}), resultando em alta carga estrutural e alta CTC (BRADY & BUCKMAN, 1983; DOUGLAS, 1989; SHULZE, 1989), onde o valor médio da CTC está em torno de $150 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (MONIZ, 1972; DOUGLAS, 1989). A elevada carga estrutural resulta em uma alta energia de adsorção de cátions hidratados entre as unidades cristalográficas, mantendo juntas as unidades, por isso sua expansibilidade é considerada limitada (BRADY & BUCKMAN, 1983). Já a montmorilonita (esmectita) normalmente é formada por uma ação mais intensa do intemperismo das micas e também da vermiculita (FASSBENDER, 1982; SHULZE, 1989; McBRIDE, 1994). Apresenta alto grau de substituição isomórfica, preferencialmente nos octaedros (Al^{+3} por Mg^{+2}), responsável pela alta CTC do mineral (BRADY & BUCKMAN, 1983; SHULZE, 1989) com valor médio de $100 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (BRADY & BUCKMAN, 1983; BORCHARDT, 1989). As moléculas de água e os cátions intercalados causam a expansão do mineral (BRADY & BUCKMAN, 1983). Como resultado da alta atividade da esmectita, os horizontes subsuperficiais dos solos desenvolvidos de sedimentos da Formação Guabirotuba normalmente apresentam características de expansão e contração.

2.1.2 Minerais 2:1 com hidroxí entre lamelas (VHE)

A vermiculita com Al-hidroxí entre lamelas (VHE) é comumente encontrada em solos ácidos e intemperizados. Os polímeros presentes nestes minerais

aumentam sua resistência aos processos de intemperismo, mantendo as unidades estruturais unidas.

A estrutura química do VHE é constituída por duas camadas de tetraedros de Si, unidas por uma de octaedro de Al (dioctaedral) ou de Fe (forma reduzida) e Mg (trioctaedral), diferenciada da estrutura da vermiculita pela presença de polímeros nas entrecamadas (SHULZE, 1989).

VHE pode ocorrer por intemperismo da clorita (pela perda parcial de polímeros de Al-hidroxi entre as lamelas do mineral) ou, mais comumente, pela deposição de polímeros de Al-hidroxi nos espaços entrelamelares da vermiculita (pelo intemperismo de minerais micáceos em condições ácidas) (KIRKLAND & HEJEK, 1972; SPARKS, 1987; HARRIS et al., 1988; BARNHISEL & BERTSCH, 1989; KARATHANASIS & WELLS, 1989; NWADIALO & LIETZKE, 1989).

A distribuição desses minerais pode ser uniforme no perfil, mas, freqüentemente, é maior na superfície e decresce em profundidade (BARNHISEL & BERTSCH, 1989).

A formação de “ilhas” de Al-hidroxi nos minerais 2:1 reduz a CTC destes minerais e pode influenciar significativamente no comportamento de troca de íons (SPARKS, 1987).

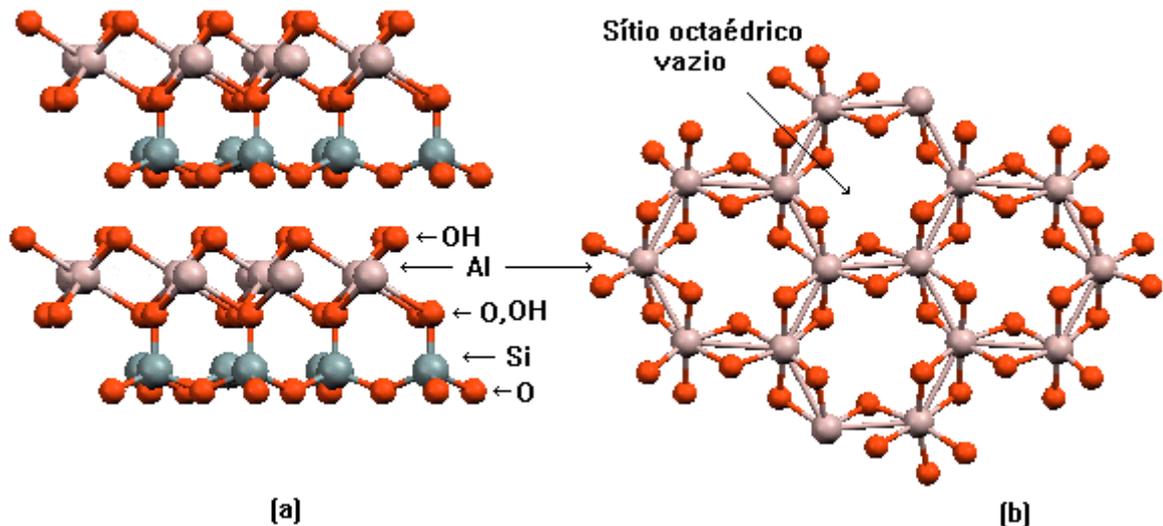
2.1.3 Minerais 1:1 (caulinita)

Os minerais do tipo 1:1 são formados por uma folha de tetraedros de silício sobreposta a uma folha de octaedros de Al, por isso chamados bilaminares ou 1:1 (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983; SHULZE, 1989).

A caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, (Ct) é o mineral mais importante deste grupo (BRADY & BUCKMAN, 1983), considerada o principal mineral dos solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas (MELO et al, 2001b). É um argilomineral do tipo 1:1, com estrutura filossilicatada, formado pelo empilhamento regular de folhas de tetraedros de Si e octaedros de Al (mineral dioctaedral) (Figura 2). As lamelas são ligadas por pontes de hidrogênio entre o oxigênio basal dos tetraedros e os grupamentos hidroxila da camada octaédrica (GRIM, 1968). Conseqüentemente, não ocorre expansão e não há acesso de cátions e água entre as lamelas. Como resultado de muito pouca ou nenhuma substituição isomórfica,

sua CTC é muito baixa (FASSBENDER, 1982; SHULZE, 1989; MCBRIDE, 1994), onde o valor médio é de $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (MONIZ, 1972). Assim, sua área específica fica restrita às suas faces externas, o que, aliado à pouca carga do mineral, traduz-se em reduzida capacidade adsortiva de cátions (BRADY & BUCKMAN, 1983).

FIGURA 2 – ESTRUTURA DA CAULINITA



FONTE: WYPYCH (2004)

Com relação à morfologia do mineral, de acordo com DIXON (1989), a Ct padrão encontrada em minas de caulim apresenta formato hexagonal. Entretanto, diferentes classes de solo do Brasil apresentam predomínio de Ct na forma alongada, arredondada ou subarredondada (SINGH & GILKES, 1992a; MELO et al., 2001a). Estudos realizados por MELO et al. (2001a) constataram que a formação da Ct no solo, sob interferência de outros minerais, matéria orgânica e outros íons, origina partículas de formas diferentes da hexagonal, inclusive com a consideração de que o intemperismo faz com que o mineral perca suas faces euédricas. Por este motivo, os autores observaram que a Ct dos horizontes subsuperficiais também apresenta menor valor de superfície específica, confirmando que quanto menor for a interferência de partículas orgânicas e minerais, maior será o crescimento do mineral. Estes mesmos autores relataram que a Ct de solo mais jovem apresentou menor tamanho de cristais e baixo índice de cristalinidade.

A cristalinidade é outro fator que pode influenciar na superfície específica (conseqüentemente na capacidade de adsorção de metais) da Ct, e refere-se ao grau de “desordem” na estrutura do mineral (HUGHES & BROWN, 1979). Dessa forma, minerais com baixa cristalinidade apresentam maior superfície específica. Estudos realizados por HUGHES & BROWN (1979) demonstram que em solos mais jovens, com presença de material menos intemperizado, a cristalização da Ct ainda é baixa. A desordem na estrutura da Ct pode ser provocada pela presença de resíduos de minerais do tipo 2:1, ou ainda pela presença de Fe na folha octaédrica, substituindo em pequena escala o Al. Isso ocorre devido a variações na distância interplanar do cristal da Ct, em razão do maior raio atômico do Fe, o qual promove aumento no espaço interplanar na direção b (MELO et al., 2001a).

2.1.4 Goethita (Gt) e Hematita (Hm)

Os processos de intemperização liberam cátions e ânions, originalmente presentes na rocha matriz, que se recombina formando outros minerais mais estáveis. Particularmente, Al e Fe, associados ao O, formam os óxidos, hidróxidos ou oxidróxidos que são estáveis em solos intemperizados (SHULZE, 1989; SPOSITO, 1989). De maneira genérica, estes minerais são chamados de óxidos de Fe e Al. Os óxidos são resultado de altíssima intemperização (MONIZ, 1972; FONTES, 1991b), que resulta em minerais não silicatados. Não apresentam carga estrutural com resultado de substituição isomórfica, portanto, apresentam baixa CTC. Sua carga é de superfície apenas, limitada ao pH do meio em que se encontram (McBRIDE, 1994; FONTES et al., 2001).

As formas cristalinas mais freqüentes e abundantes dos óxidos de Fe do solo são: goethita (Gt) (α -FeOOH) e hematita (Hm) (α -Fe₂O₃) (ALLEN & HAJEK, 1989). Ocorrem também nos solos óxidos de Fe mal cristalizados ou amorfos chamados de ferrihidrita (sem fórmula definida), considerada como precursora da hematita (SCHWERTMANN, 1988; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; SHULZE, 1989).

A Gt e a Hm são óxidos de Fe que normalmente coexistem nos solos brasileiros, e sua distribuição é bastante variável. A Gt é o óxido de Fe mais estável termodinamicamente (SPOSITO, 1989).

A formação dos óxidos de Fe é dependente do teor de ferro do material de origem e das condições ambientais. Por processos de cristalização e desidratação, a ferrihidrita pode transformar-se em Hm. Entretanto, ausência de oxigênio e a presença de agentes complexantes de Fe inibem a cristalização. Assim, os principais fatores que favorecem a formação da Gt em detrimento a Hm no solo são: menores teores de Fe no material de origem, baixas temperaturas, maiores graus de umidade e matéria orgânica e valores de pH mais baixos (KAMPF & SCHWERTMANN, 1982; SCHWERTMANN & KAMPF, 1985; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; SPOSITO, 1989).

Normalmente, os óxidos de Fe determinam a cor e influenciam a estrutura e reações de troca iônica dos solos. A presença da Gt no solo é constatada pela sua coloração amarelada; já a Hm confere ao solo uma coloração avermelhada. Convém salientar que, devido ao grande poder pigmentante da Hm, a presença de uma mínima quantidade deste mineral no solo é o suficiente para imprimir coloração avermelhada; entretanto, somente uma condição de ausência de Hm permite que outras colorações sejam observadas (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; MELO et al., 2001b).

Devido ao reduzido tamanho dos cristais dos óxidos de Fe no solo, as formas da Gt e Hm não são facilmente identificadas. FONTES (1991a) e NETTO (1996), utilizando a difração de raios-X, verificaram o predomínio de partículas isodimensionais para a Gt. Entretanto, SCHWERTMANN & KAMPF (1985) observaram essa situação apenas para solos bem drenados, pois em solos hidromórficos houve crescimento da Gt preferencialmente ao longo do eixo c do cristal. Da mesma forma, em goethitas sintéticas, predominam as formas aciculares (maior crescimento na direção z) (FONTES, 1991b). Já a Hm no solo apresenta formato de placas circulares (SCHWERTMANN et al., 1979; SCHWERTMANN & LATHAM, 1986; FONTES & WEED, 1991). Em relação ao tamanho das partículas, em solos onde Gt e Hm coexistem, normalmente os cristais de Hm são maiores (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

O Fe poder ser substituído por outros metais na coordenação octaédrica na estrutura da Gt e da Hm. A substituição que mais ocorre é por Al e apresenta uma particularidade: como o Al^{+3} possui um raio iônico menor do que o Fe^{+3} , a cela unitária dos óxidos onde houve a substituição isomórfica terá seu tamanho diminuído

(SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; FONTES, 1991a ; FONTES, 1991b). Essa situação pode ser observada na difração de raios-X, onde a reflexão do mineral em determinado domínio desloca-se para a direita (aumento do ângulo 2θ), pela diminuição da distância interplanar (d). Dessa forma, a mudança de posição é utilizada para calcular o grau de substituição isomórfica (SI) (SCHWERTMANN et al., 1979; SHULZE, 1984). A substituição de Fe por Al na estrutura da Gt e Hm também altera a cristalinidade destes minerais. A variação no índice de substituição por Al, principalmente na Gt, reflete diferentes ambientes pedogenéticos (TORRENT & CABEDO, 1986; TAYLOR, 1987; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Observa-se maior grau de substituição isomórfica em solos mais desenvolvidos, onde a atividade de Al é maior (MELO et al., 2001b). SCHWERTMANN (1979) e SCHWERTMANN (1985) estabeleceram limites máximos de substituição isomórfica para Gt em $330 \text{ mmol mol}^{-1}$ e para Hm em $170 \text{ mmol mol}^{-1}$.

Para indicar o grau de cristalinidade da Gt, é usada a largura à meia altura (LMH) da reflexão (111) do mineral. Dessa forma, menores valores de LMH demonstram maior grau de cristalinidade, com menor presença de Al na estrutura (menor substituição isomórfica) (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982). Além da cristalinidade, outros efeitos contribuem com a largura da linha, como o tamanho do cristal. Dessa forma, uma reflexão mais fina indica um menor tamanho do cristal.

2.1.5 Gibbsita (Gb)

A principal forma de ocorrência de de Al se dá na forma de gibbsita [Gb - (α -Al(OH)₃)] (MONIZ, 1972; SHULZE, 1989). A Gb é um dos minerais mais comumente encontrados nos solos altamente intemperizados, sendo um dos principais componentes da fração argila dos mesmos (HSU, 1989; SHULZE, 1989). O mineral é constituído pela união de octaedros de Al, de forma que os átomos de Al ficam na parte interna de estrutura, com uma camada de hidroxilas na parte inferior e outra na superior, onde a ligação entre as unidades cristalográficas é feita por pontes de hidrogênio (HSU, 1989). A Gb apresenta crescimento preferencial nas direções X e Y, com limitado crescimento na direção Z. Quando bem cristalizada, a Gb apresenta a forma de placas hexagonais mas devido à limitações causadas pelos processos

pedogenéticos, pode também ser encontrada na forma prismática (TAIT et al., 1983; HSU, 1989).

A adsorção de metais pesados pela superfície da Gb, assim como da Hm e Gt, é considerada específica, devido ao forte caráter covalente da ligação do cátion com o oxigênio da superfície do mineral (FONTES et al., 2001). Associado à forma, o diâmetro médio do cristal consiste importante parâmetro para definir a capacidade de adsorção de íons pelo mineral. O DMC da Gb, estudada por MELO et al. (2001b), foi maior que o DMC dos óxidos de Fe.

2.2 MATÉRIA ORGÂNICA

O material orgânico é sintetizado principalmente pelas plantas, e torna-se instável após sua morte. A humificação nada mais é do que a reestabilização deste material, sobre condições normais de temperatura, pressão, umidade e aeração. A humificação da matéria orgânica é caracterizada por sua fragmentação, formação do húmus e redução da relação C/N (KUMADA, 1987). Segundo BRADY & BUCKMAN (1983) a matéria orgânica do solo consiste em dois grupos gerais: tecido original (e seus equivalentes decompostos) e húmus. Esse último, devido a elevada superfície específica, é capaz de reter água e íons em quantidades consideravelmente superiores aos minerais da fração argila (JORGE, 1972; BRADY & BUCKMAN, 1983).

A alta CTC da matéria orgânica é originada pela grande quantidade de carga negativa dos grupos carboxílicos e fenólicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos (MALAVOLTA, 1967; OADES, 1989). A adsorção à matéria orgânica ocorre pela carga variável negativa que tem origem na dissociação de hidroxilas de grupamentos carboxílicos, fenólicos e enólicos, entre outros (MONIZ, 1972; FONTES et al., 2001). De maneira semelhante ao que ocorre com a caulinita, óxidos de Fe e de Al, à medida que o pH aumenta, o hidrogênio dos grupos carboxílicos e fenólicos se dissocia e se combina com a hidroxila do meio formando água, aumentando a CTC da matéria orgânica (JORGE, 1972). Esta carga desenvolve-se a valores de pH acima de 2, bem mais baixos que nos óxidos de Fe e de Al (SWIFT & McLAREN, 1991). Dessa forma, em valores de pH naturais dos solos, a ocorrência de cargas

positivas na matéria orgânica é bem menos provável do que nesses minerais (FONTES et al., 2001).

Além da CTC, a matéria orgânica tem capacidade de formação de complexos e quelatos com metais. Os compostos orgânicos possuem a capacidade de ligar-se a um íon metálico, formando os quelatos, constituídos por estruturas complexas em forma de anel (JORGE, 1972; BRADY & BUCKMANN, 1983). De acordo com WOWK (2003), a quelação pode tornar o metal mais ou menos solúvel. Segundo ELLIS & KNEZEK (1977) e BRADY & BUCKMANN (1983) onde os quelatos são insolúveis, os metais vinculados aos anéis possuem pouca predisposição para participar de reações com os outros componentes do solo. De modo inverso, espera-se maior toxicidade para as plantas e mobilidade no perfil do solo em situações onde o quelato formado seja solúvel (ELLIS & KNEZEK, 1977).

2.3 ORIGEM DO Zn E Pb NO SOLO

Os metais pesados podem ser extremamente tóxicos, mesmo em baixas concentrações. Embora amplamente utilizado, o termo “metal pesado” não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Em estudos toxicológicos, há ênfase aos elementos químicos tóxicos aos mamíferos superiores (zootoxidade). Em estudos agrônômicos, a ênfase é dada principalmente aos elementos químicos tóxicos às culturas vegetais (fitotoxicidade), cuja contaminação no solo passa a diminuir a produtividade agrícola. Uma abordagem química ressalta os elementos cuja densidade atômica seja maior que 5 g cm^{-3} (ALLOWAY, 1990; SILVA, 1999). A idéia comum de metais pesados a essas diversas áreas é a de serem metais ou metalóides que estão associados com poluição e toxicidade, mas também incluem alguns elementos que são essenciais, em baixas concentrações, para os seres vivos. “Metais tóxicos” é uma alternativa ao termo “metais pesados”, mas é aplicável somente aos elementos não essenciais, como Pb, Cd, Hg, As, Tl e U e não é apropriado para os elementos que são biologicamente essenciais como Co, Cu, Mn, Se e Zn (ALLOWAY, 1990; SILVA, 1999).

Os metais pesados já estão presentes no material de origem do solo, sendo liberados pela ação dos processos pedogenéticos. Os minerais do solo liberam os

elementos de suas reservas, conforme a continuidade da intemperização (SPOSITO, 1989). Normalmente, os minerais primários que contém Zn e Pb, como olivina, biotita, anfibólio e piroxênio são pouco resistentes aos processos de intemperismo, liberando esses metais rapidamente (DAVIES, 1990).

A origem do Zn é principalmente de rochas magmáticas, apesar de ocorrer também em rochas ígneas e metamórficas, porém em menor quantidade (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Já a ocorrência do metal em minerais primários é observada em inclusões em silicatos, substituição isomórfica por Mg e Fe em olivinas, piroxênios, anfibólios e micas, e por Ca, K ou Na em feldspatos (SPOSITO, 1989). Segundo VAN RAIJ (1991), o metal ocorre em rochas, principalmente como sulfeto, sendo a esfalerita (ZnS) o mais importante. Além de sulfeto, o Zn forma hidróxidos, óxidos, halogenetos e diversos compostos, inclusive organo-metálicos (DAVIES, 1980; SOUZA & FERREIRA, 1991; VAN RAIJ, 1991). Como os silicatos e os minerais de Zn mencionados são pouco resistentes ao intemperismo, os minerais são destruídos, liberando Zn^{+2} para a solução do solo. Assim, esse íon forma compostos solúveis, em meio ácido, com a maioria dos ânions presentes em soluções e sistemas naturais. Dessa forma, o Zn é um dos metais pesados mais móveis, do ponto de vista geoquímico, e sua remoção do solo é atenuada pela adsorção em minerais de argila, óxidos hidratados e matéria orgânica (VAN RAIJ, 1991).

O Zn é encontrado naturalmente no material de origem na forma bivalente positiva. Seu número atômico é 30, peso atômico é 65,4 e seu raio iônico é 0,74 Å, podendo ser passível de substituição isomórfica pelo Mg na estrutura de minerais (DAVIES, 1980; SOUZA & FERREIRA, 1991; VAN RAIJ, 1991). Sua presença na solução do solo está ligada aos valores de pH, sendo que para valores de pH até 7,7 ocorre o Zn^{+2} ; de 7,7 a 9,1, ocorre o $ZnOH^+$ e, acima de 9,1, ocorrem espécies neutras como $Zn(OH)_2$ ou na forma de zincatos solúveis (SOUZA & FERREIRA, 1991; VAN RAIJ, 1991).

A concentração de Zn no solo, em função do material de origem, varia de 10 a 300 $mg\ kg^{-1}$ (VALADARES, 1972; DAVIES, 1980; DAVIES, 1990; SOUZA & FERREIRA, 1991). Segundo MELO (1998), os teores totais de Zn extraídos na TFSA de solos brasileiros variaram de 24,1 a 203,8 $mg\ kg^{-1}$. Já VAN RAIJ (1991) observou maior variação nos teores do metal, com valores entre 1 e 315 $mg\ kg^{-1}$. Entretanto,

o limite tolerável para um solo ser considerado contaminado com Zn é de 50 mg kg^{-1} (SILVA, 1999).

Mesmo sendo considerado um elemento essencial para a maioria das espécies, a quantidade de Zn necessária aos organismos é muito pequena, daí ser chamado de micronutriente (MALAVOLTA et al., 1991; ROSA, 1991). Entretanto, por ser considerado nutriente apenas em concentrações muito baixas, um sensível aumento na quantidade desse elemento nos animais pode ocasionar sintomas tais como anemia, perda de peso, diarreia, artrite, hemorragias e anormalidades em ossos e cartilagens (ROSA, 1991).

As rochas magmáticas ácidas e sedimentos argilosos são os principais materiais de origem que contém Pb, mas esse elemento também pode ser encontrado em pequena quantidade em sedimentos calcáreos (SPOSITO, 1989). Em minerais primários observa-se a ocorrência de Pb em fosfatos, feldspatos e micas, piroxênios e óxidos (SPOSITO, 1989). Segundo DAVIES (1990), o metal apresenta alta afinidade por S, sendo a galena (PbS) o principal minério de Pb. DAVIES (1990) relata que o Pb pode substituir o K em silicatos, devido à semelhança entre raios iônicos. decrescente de adsorção tem-se: vermiculita, esmectita, illita e caulinita, o que relacio

Segundo PIERANGELI (1999), o Pb é um elemento metálico sólido cinza azulado, de número atômico 82, peso atômico 207,21 e raio iônico 1,24 Å. Suas características geoquímicas geralmente se assemelham às dos grupos de metais alcalino-terrosos divalentes, o que faz com que seja capaz de substituir K, Ba, Sr e até o Ca em minerais. Facilmente forma ligas com outros metais, daí seu uso desde as sociedades primitivas (PIERANGELI, 1999).

Apesar de apresentar dois estados de oxidação (Pb^{+2} e Pb^{+4}), a forma de íon Pb^{+2} predomina no ambiente (DAVIES, 1990). Sob essa forma, é pouco móvel no solo, mas nas formas orgânicas como Pb-tetraetila, trietila e dietila, apresentam extrema mobilidade. A forma Pb^{+2} predomina na solução de solos nas faixas normais de pH. Para valores de pH superiores a 7, a forma PbOH^+ vai assumindo importância e, para valores de pH superiores a 8, há predomínio das formas hidroxiladas sobre a forma Pb^{+2} (PIERANGELI, 1999), podendo ocasionar a precipitação do Pb(OH)_2 .

A concentração média de Pb no solo é de 10 a 30 mg kg⁻¹ (DAVIES, 1980; DAVIES, 1990; SOUZA & FERREIRA, 1991). MELO (1998), trabalhando com classes de solos brasileiros desenvolvidos de diferente material de origem, encontrou teores totais de Pb variando de 0,5 a 36,5 mg kg⁻¹. Segundo ALLOWAY (1990) os níveis de Pb no solo considerados tóxicos variam de 100 a 500 mg kg⁻¹; para KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) as concentrações máximas de Pb toleradas para solos agrícolas são de 50 mg kg⁻¹; já em SILVA (1999), o limite tolerável de Pb no solo é de 25 mg kg⁻¹. No entanto, não existem critérios que levem em conta as características físicas, químicas e mineralógicas para estabelecer diferenciação nos níveis de poluição dos solos (COOK & HENDERSHTO, 1996).

O efeito tóxico do Pb é conhecido há séculos, estando entre as substâncias que representam maior risco à população, já que pode ser nocivo tanto pela ingestão inadvertida de solo contaminado quanto pelo consumo de alimentos contaminados (PIERANGELI, 1999). Sintomas de intoxicação por Pb, conforme descrito por GARCIA (2000), estão ligados a distúrbios comportamentais, já que esse metal inibe a liberação de serotonina e dopamina no cérebro, e também de atividade dos neurônios.

Apesar de já presentes no material de origem, muitos solos tem seu teor de metais pesados enriquecido pela deposição e incorporação de resíduos contendo esses elementos (PIERANGELI, 1999). Devido à poluição, os solos são enriquecidos de metais pesados, principalmente no horizonte superficial (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1992). CHLOPECKA et al. (1996) observaram que os metais originados de fontes antropogênicas são relativamente mais móveis que os presentes no material de origem dos solos. As fontes antropogênicas de contaminação do solo por Zn são o lodo de esgoto, metalurgia e práticas agrícolas. Já a contaminação do solo por Pb deve-se principalmente a indústrias de baterias e de sua reciclagem, atividades de mineração e fundição, refino de óleos e solventes, queima de combustíveis e produtos químicos farmacêuticos (ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

2.4 REAÇÕES DE Zn e Pb NO SOLO

Os solos brasileiros, por situarem-se na região do globo terrestre de alta temperatura e grande umidade, são fortemente intemperizados. Assim, seus principais constituintes são minerais secundários resultantes de grande perda de silício, como os do tipo 1:1 (Ct) e de Al. Mesmo sendo a Ct o principal mineral de argila dos solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos (MELO et al., 2001b), os óxidos de Fe e de Al também são importantes constituintes destes solos. Vários cátions, e entre eles, os metais pesados, são adsorvidos especificamente pelos óxidos de Fe e de Al (FONTES et al., 2001).

A maioria dos solos apresenta um excesso de carga negativa na superfície das partículas. Este excesso de carga é contrabalançado por cátions, os chamados contra-íons e que estão na solução do solo (VAN RAIJ, 1981). Para que o mineral permaneça eletrostaticamente neutro, ele atrai e retém cátions à sua superfície. Dessa forma, os cátions podem ser substituídos por outros cátions, por isso chamados trocáveis (MELLO et al., 1983).

Para SWIFT & McLAREN (1991) e TAN (1993), adsorção refere-se ao processo de concentração de elementos à superfície dos minerais. Essa é uma das reações atribuídas à química de superfície dos colóides do solo. Se existir compatibilidade estrutural entre o elemento traço e o mineral, eles juntam-se e produzem uma mistura homogênea na superfície do mineral em contato com a solução. Esse mecanismo é chamado adsorção, porque a mistura é restrita à região de interface (SPOSITO, 1989). As reações de adsorção são reversíveis e são reações de equilíbrio. Os solos são capazes de remover os elementos químicos da solução do solo e os acumularem associados à sua fase sólida. A adsorção de elementos pelo solo pode resultar de dois mecanismos: troca de íons ou adsorção específica (RIBEIRO FILHO, 2003).

De acordo com CAMARGO et al. (2001), as cargas negativas das superfícies sólidas são compensadas por quantidade equivalente de cargas positivas dos cátions, atraídos e retidos à superfície exclusivamente por forças eletrostáticas não específicas (adsorção não específica) e por causa de sua movimentação e sua exposição aos outros cátions da solução, podem ser trocados, daí o nome troca iônica. Segundo SPARKS (1995) existe uma camada de água

entre o grupo funcional de superfície e a molécula ou íon aderido, por isso o complexo é considerado de esfera externa, e essa adsorção é um processo rápido e reversível.

Segundo SWIFT & McLAREN (1991) a adsorção específica também é importante no solo. Nesse tipo de adsorção, os íons perdem a água de hidratação e formam complexos de esfera interna (sem molécula de água entre o grupo funcional de superfície e o cátion) com a superfície de óxidos e hidróxidos do solo. Há formação de uma ligação covalente entre o grupo funcional de superfície e o metal pesado, e esse processo é mais lento que a adsorção não específica sendo geralmente irreversível (SPARKS, 1995; CAMARGO et al., 2001; RIBEIRO FILHO, 2003). Dessa forma, esse termo se refere à formação de compostos estáveis entre os íons e a superfície dos colóides inorgânicos ou orgânicos do solo (SWIFT & McLAREN, 1991). Convém salientar que, segundo SPARKS (1995) processos de adsorção específica e não específica normalmente ocorrem simultaneamente.

A adsorção ocorre fundamentalmente no contato entre a superfície do mineral e a solução do solo. É dependente da carga da superfície e também da área de contato entre o mineral e a solução do solo: quanto maior a área de contato, maior será a adsorção (SWIFT & McLAREN, 1991). Segundo BRADY & BUCKMAN (1983), o tamanho das partículas coloidais é bastante pequeno e por isso expõe uma área muito grande por unidade de massa ou de volume (alta superfície específica). Valores de superfície específica dos principais componentes da fração argila do solo são: 300 a 800 m² g⁻¹ para vermiculita, 600 a 800 m² g⁻¹ para esmectita, 5 a 30 m² g⁻¹ para caulinita, 1 a 2,5 m² g⁻¹ para gibbsita e 30 m² g⁻¹ para goethita. A matéria orgânica apresenta valores de superfície específica entre 500 e 800 m² g⁻¹ (MONIZ, 1972, BRADY & BUCKMAN, 1983).

De acordo com RIBEIRO FILHO (2003), os metais pesados associam-se aos diversos componentes orgânicos e inorgânicos do solo, apresentando-se em diversas formas químicas que regulam suas solubilidade e mobilidade. Segundo SPOSITO (1989), esses metais no solo podem apresentar-se sob diferentes formas: na estrutura cristalina de minerais e óxidos primários; na estrutura cristalina de minerais secundários; na forma de óxidos hidratados; oclusos em óxidos; adsorvidos na superfície dos colóides minerais e orgânicos; complexados à matéria orgânica; precipitados na forma de sais insolúveis; solúveis na solução do solo; parcialmente

imobilizado na estrutura dos seres vivos e adsorvido em sítios de troca específicos. As interações dos metais pesados com a fase sólida do solo ocorrem por meio de ligações com as argilas silicatadas (SWIFT & McLAREN, 1991), por adsorção específica aos óxidos de Fe e de Al (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989) e por complexação com os grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica (DAVIES, 1980; STEVENSON & FITCH, 1986). CAMARGO (1991) e SWIFT & McLAREN (1991) observaram que o procedimento de adsorção pelos solos é devido aos complexos coloidais, que podem ser agrupados em três categorias: minerais de argila silicatados, óxidos e matéria orgânica. Ainda segundo os mesmos autores, a adsorção pela matéria orgânica se dá pela grande capacidade de ligar-se aos íons da solução do solo, resultado da formação de complexos envolvendo seus grupos funcionais como carboxila e hidroxila. Já os óxidos do solo têm grande capacidade de adsorção causada por sua tendência a baixa cristalinidade, grande incidência de imperfeições e impurezas, o que proporciona grande superfície de contato. Dessa forma, competem com os outros constituintes do solo na adsorção de íons. Na interação entre metais pesados e óxidos de Fe e de Al, devido à diferença de eletronegatividade que esses elementos apresentam em relação ao oxigênio da hidroxila no mineral a que são atraídos, a ligação é mais forte, pois apresenta caráter covalente que determina uma ligação química, ao invés de uma simples atração eletrostática (FONTES et al, 2001). Já a adsorção aos minerais de argila silicatados ocorre pela carga permanente na superfície dos minerais 2:1 e pela carga dependente de pH, gerada nas superfícies dos minerais 1:1 (BRADY & BUCKMAN, 1983; FONTES et al., 2001).

Quando a água se movimenta no solo, arrasta os sólidos dissolvidos, entre eles os metais pesados, pelo fluxo de massa. Parte destes solutos poderá ser adsorvida em outros locais, parte poderá ser absorvida pelas plantas, ou mesmo ser precipitada quando sua concentração excede sua solubilidade, como acontece na superfície do solo durante a evaporação (PREVEDELLO, 1996). Estes parâmetros são medidos levando-se em consideração as interações com a fase sólida do solo e com a cinética dessa interação. A mobilidade dos metais pesados no solo é determinada primeiramente pela estabilidade do mineral que o contém (SPOSITO, 1989). De acordo com SILVA (1999), a mobilidade dos metais pesados no solo está

ligada a processos de acúmulo e transporte desses elementos e que dependem das suas interações com a fase sólida do sistema.

Dentre os fatores importantes para averiguar a mobilidade de Zn^{+2} e Pb^{+2} nos solos, estão: pH, textura, tipo de material de argila presente, teor de matéria orgânica e efeito dos outros íons presentes na solução do solo (SOUZA & FERREIRA, 1991; PIERANGELI, 1999; SILVA, 1999).

Segundo PIERANGELI (1999) e ANDRÉ et al. (2003), o pH é a principal variável observada em determinações de adsorção. As razões para isso, de acordo com JENNE (1998) são: o freqüente efeito drástico do pH sobre a fração do metal adicionado que é adsorvido, a disponibilidade de instrumentação segura para controle do pH, a probabilidade de mudança de pH no sistema de interesse durante o período de reação, a possibilidade de obter informações mecânicas e a facilidade de se alcançar várias ordens de magnitude mudando a atividade do H^+ . De acordo com ANDRÉ et al. (2003), o pH tem implicações importantes na distribuição de metais como Zn no solo, influenciado na retenção e mobilidade dos metais. SOUZA & FERREIRA (1991) descrevem que, ao aumentar o valor do pH, aumenta a capacidade máxima de adsorção de Zn e a energia de ligação entre o íon e o solo. Segundo ANDRÉ et al. (2003), quando o pH do solo aumenta, o Zn é mais adsorvido pelos óxidos de hidróxidos de Fe e de Al. Segundo JENNE (1998), o aumento na capacidade de adsorção com o aumento do pH deve-se à desprotonação sucessiva de sítios diprotonados carregados positivamente, até chegarem ao estado de sítios carregados negativamente. Isso aumenta a quantidade de sítios disponíveis para adsorção, ao mesmo tempo que reduz a competição de H^+ com os demais cátions em solução.

SILVA (1999) descreve que a textura afeta a adsorção dos metais pesados, pois quanto mais argiloso for o solo, sua CTC tende a aumentar, o que se traduz em adsorção do metal pesado na forma trocável; o tipo de mineral de argila influencia no aspecto de os solos mais intemperizados terem tendência a apresentar CTC menor, com menor teor trocável de metal pesado; já a matéria orgânica afeta a disponibilidade dos metais pesados por aumentar a CTC ou por formar, com esses elementos, complexos solúveis ou insolúveis.

A forma química em que os metais pesados apresentam-se no solo é fator diferencial para este estudo. Dessa maneira, a solubilidade destes metais no solo de uma região é fator determinante do potencial de disponibilidade.

Segundo VALADARES (1972) o Zn^{+2} é fortemente retido pelo complexo de troca do solo. No entanto, de acordo com DAVIES (1980) e SOUZA & FERREIRA (1991) as forças de adsorção são diferentes conforme o tipo de argila silicatada, e por ordem na diretamente a adsorção com a CTC. DAVIES (1980) relata que a presença de óxidos de Fe e de Al também influencia a adsorção de Zn à fração argila, sendo que óxidos de formação mais recente tem maior capacidade de adsorção que os mais desenvolvidos. Segundo SOUZA & FERREIRA (1991), em valores equivalentes de pH, os óxidos de Fe tem maior capacidade de adsorção de Zn^{+2} que os de Al^{+3} . Ainda segundo os mesmos autores, quanto maior o teor de óxidos de Fe e de Al, menor a quantidade de Zn extraído. Da mesma forma, segundo GOMES et al. (1997), as formas mais estáveis de Zn ocorrem ligadas aos óxidos de Fe e de Al e também residual; já a ligada à matéria orgânica é considerada de média estabilidade. Já NASCIMENTO et al. (2002) observaram que solos com elevado teor de matéria orgânica apresentam elevada concentração de Zn ligada a essa fração. Entretanto, segundo DAVIES (1980), a adsorção decresce com o decréscimo do pH, sendo a faixa de máxima adsorção a partir de 5,5. De acordo com ANDRÉ et al. (2003), apesar da influência do pH do solo na adsorção de metais, elementos relativamente móveis como Zn^{+2} encontram-se predominantemente nas frações solúvel e trocável.

O Pb^{+2} encontra-se em formas químicas menos solúveis, como as formas ligadas aos óxidos de Fe^{+2} e Fe^{+3} e de Al^{+3} e residual, apresentando baixa mobilidade e revelando uma tendência a acumular-se na superfície dos solos contaminados (GOMES et al. 1997; AMARAL SOBRINHO, 1998; ANDRÉ et al. 2003). De acordo com MALAVOLTA (1967), o Pb^{+2} deve se acumular nos horizontes ricos em matéria orgânica, pois é rapidamente fixado através das frações de ácido húmico ou fúlvico. Assim, espera-se maior quantidade de retenção desse elemento no horizonte A dos perfis amostrados (GOMES et al., 1997).

O conhecimento da capacidade máxima de adsorção de Zn^{+2} e Pb^{+2} nos solos constitui importante parâmetro para avaliar a vulnerabilidade desses solos à poluição, visto que revela a quantidade máxima de metais pesados que um solo

pode suportar. Esses elementos, por serem cátions, são retidos principalmente nas cargas negativas dos colóides do solo. Atingida a capacidade máxima de adsorção, a quantidade excedente dos metais permanece em solução, podendo formar precipitados, sofrer lixiviação ou ser absorvida pelas plantas (PIERANGELI, 1999).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA

A área em estudo corresponde ao município de Curitiba, situada na região Sul do Brasil, próxima a oeste da Serra do Mar, e a leste da Escarpa Devoniana, no Primeiro Planalto Paranaense, estando a uma altitude média de 920 metros, na bacia hidrográfica do Alto Iguaçu. A área do Município de Curitiba é de 432,17 km², sendo a extensão Norte-Sul, de 35 km e a Leste-Oeste, de 20 km (IPPUC, 1991).

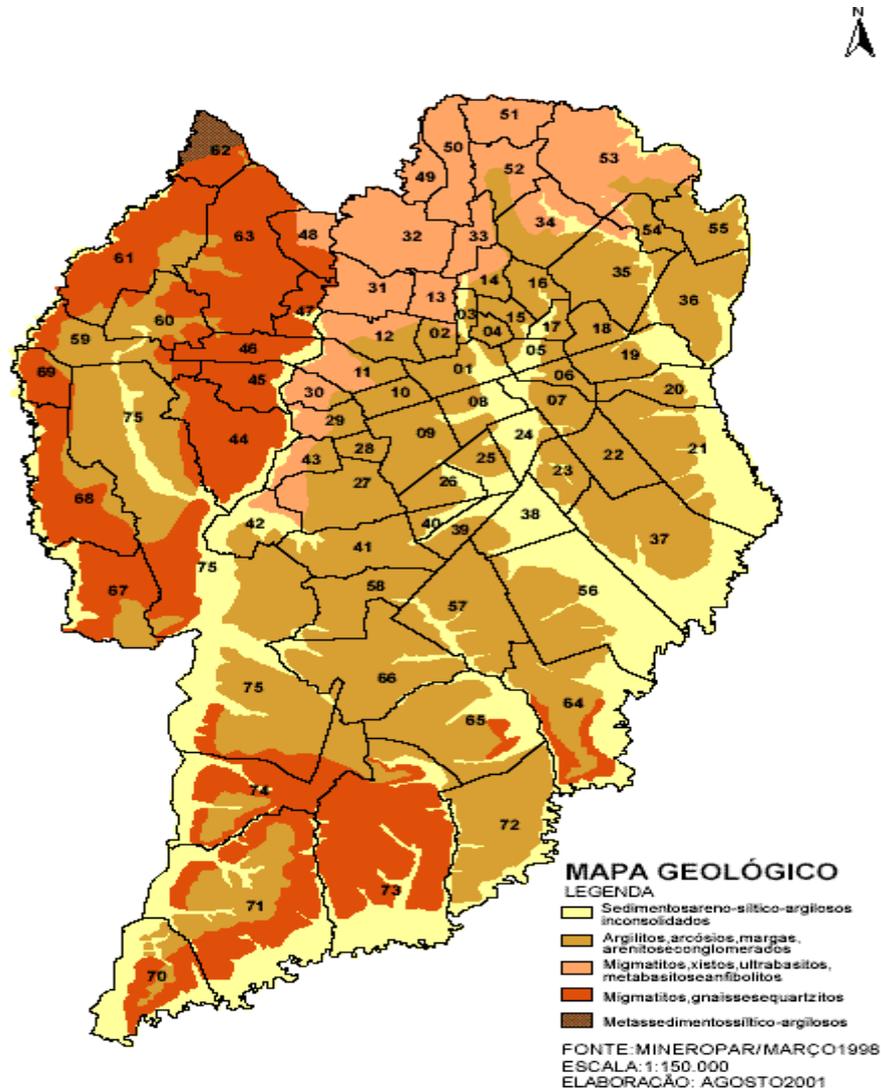
De acordo com a classificação de Köppen, o clima de Curitiba é do tipo Cfb, definido como mesotérmico úmido e superúmido. A temperatura média anual é de 16,5°C, sendo 20,4°C nos meses mais quentes e 12,7°C nos meses mais frios, com ocorrência freqüente de geadas severas. A precipitação, média anual entre 1400 e 1500 mm, é distribuída por todos os meses, sendo que a umidade relativa do ar está em torno de 81 % (MAACK, 1968).

A vegetação natural do local é de floresta subtropical perenifólia e campo subtropical (EMBRAPA, 1984), traduzindo abundância de chuvas e temperatura amenas. Já o relevo da cidade é suave ondulado, com formação de colinas, morros baixos e terraços ao norte, sul e sudeste, caracterizando uma baixada às margens do Rio Iguaçu (IPPUC, 1991).

A formação geológica provém do Período Quaternário, dividida em Pleistocênio, formado por depósitos fluviais e lacustres, e em Holocênio Continental, formado por sedimentos fluviais e paludais, sendo este conjunto definido como Formação Guabirotuba (BIGARELLA & SALAMUNI, 1962). Essa formação consiste de material formado por depósitos pouco consolidados, localmente endurecidos por impregnações calcíferas, litologicamente constando de argilitos, arenitos e arcóseos (SALAMUNI & STELLFELD, 2001). A geologia da área em estudo está apresentada na figura 3. Alguns autores apresentaram dados mineralógicos sobre o argilito da Formação Guabirotuba mostrando o predomínio de mineral do grupo das esmectitas, possivelmente montmorilonita (MASSAD et al., 1981). Contudo, os solos e sedimentos superficiais intemperizados apresentam características preferencialmente associadas à caulinita (BOSZCZOWSKI, 2001). Em relação à

granulometria, ARCHELA (1986) observou a predominância da fração siltico-argilosa sobre a fração areia.

FIGURA 3 – MAPA GEOLÓGICO DE CURITIBA, PR



De acordo com EMBRAPA (1984), as principais classes de solo existentes na região são: Cambissolo Álico, Latossolo Vermelho Amarelo Álico, Podzólico Vermelho Amarelo e Rubrozem. Na área em estudo, as representações espaciais são: CAMBISSOLO (60%), LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO (17%), ORGANOSSOLO (10,5%), PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO (7,5%) e HIDROMÓRFICO GLEIZADO (5%). O presente trabalho abordou as três primeiras classes.

3.2 SELEÇÃO DAS ÁREAS E AMOSTRAGEM DO SOLO:

Foram selecionadas as classes de solos mais representativas da região de Curitiba. A coleta foi realizada na Fazenda Canguiri, fazenda experimental da UFPR situada no município de Pinhais, PR (Figura 4), de onde foram coletadas amostras de ORGANOSSOLO (horizonte H), LATOSSOLO (horizontes A e B) e CAMBISSOLO (horizontes A, B e C) (Tabela 1).

FIGURA 4 – VISTA DA FAZENDA EXPERIMENTAL DO CANGUIRI



FONTE: CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL - UFPR

TABELA 1 – NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS, CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS⁽¹⁾ E HORIZONTES AMOSTRADOS

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	PROFUNDIDADE (cm)
1	ORGANOSSOLOS FÓLICOS fíbricos típicos	H	0-60
2	LATOSSOLO VERMELHO AMARELO distrófico típico	A	0-30
3	LATOSSOLO VERMELHO AMARELO distrófico típico	B _w	30-220 ⁺
4	CAMBISSOLO HÁPLICO alumínico típico	A	0-34
5	CAMBISSOLO HÁPLICO alumínico típico	B _t	34-99
6	CAMBISSOLO HÁPLICO alumínico típico	C	99-200

(1) EMBRAPA (1999).

Após a coleta, as amostras foram secas ao ar e divididas em duas partes: a primeira, passada em peneira com 2 mm de abertura (Terra Fina Seca ao Ar = TFSA) para caracterização do solo (análises físicas, químicas e mineralógicas e determinação da capacidade máxima de adsorção de Zn⁺² e Pb⁺²), e a segunda, passada por peneira de 3,6 mm de abertura, para incubação com soluções de Pb(NO₃)₂ ou Zn(NO₃)₂ e posterior extração fracionada desses metais pesados.

3.3 ANÁLISES FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO

3.3.1 Análise Textural:

Amostras de TFSA foram submetidas a análise textural pelo Método da Pipeta, segundo EMBRAPA (1997).

3.3.2 Determinação da Capacidade de Campo

A determinação da capacidade de campo foi efetuada segundo metodologia sugerida por JORGENSEN (1995), com modificação. Para determinar a quantidade natural de água na TFSA, foram pesados 10 g de cada amostra, as quais foram submetidas à secagem em estufa a 105 °C por 12 h e esfriadas. A diferença entre a massa inicial de solo e a obtida após a secagem foi considerada como a massa inicial de água. Para determinar a Capacidade de Campo, foram pesados 20 g TFSA de cada amostra e colocados em funis revestidos com papel filtro, sobre frascos previamente tarados. Foram incluídos 2 funis sem solo, como prova em branco. Após adição de 100 g de água deionizada a cada unidade experimental, os funis foram cobertos com papel-alumínio e deixadas em repouso por 24 horas.

Determinou-se a massa de água coletada nos frascos, ou seja, não retida pelo solo.

A capacidade de campo foi obtida pela equação:

$$CC = [(m_2 - m_3) + m_1] \times 100 / m_0$$

Onde:

CC = Capacidade de Campo

m_0 = massa do solo seco

m_1 = massa inicial de água

m_2 = massa de água a partir da prova em branco

m_3 = massa de água não retida pelo solo

3.4 ANÁLISES MINERALÓGICAS

3.4.1 Preparação das Amostras e Separação das Frações para Estudos Mineralógicos

As amostras de terra fina seca ao ar foram tratadas com H_2O_2 a fim de eliminar a matéria orgânica, facilitando a dispersão dos agregados (JACKSON, 1979). Foram colocados 10 g de amostra em béquer de vidro de 200 mL, disposto em banho-maria a 70 °C. Adicionaram-se pequenas quantidades de H_2O_2 (30 v/v), agitando continuamente com bastão de vidro, até o término da efervescência. Após a extração da matéria orgânica, o resíduo foi transferido para frasco de 100 mL, utilizando 50 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹. Os frascos foram fechados e colocados em agitador orbital por duas horas. Após, o material foi passado por peneira de 0,053 mm, onde a fração areia foi retida. As frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1000 mL, e separadas por sedimentação com base na Lei de Stokes (GEE & BAUDER, 1986). Decorrido o tempo necessário para promover a descida da fração silte, a suspensão de argila foi sifonada para um recipiente e o volume da proveta foi completado utilizando água pH 10 (1 g de Na_2CO_3 dissolvido em 10 L de água deionizada). O sifonamento prosseguiu até que a suspensão ficasse clara. Após a decantação de argila, o excesso de água foi eliminado e as frações argila e silte, assim como a fração areia, foram secas em estufa a 70 °C.

3.4.2 Identificação Mineralógica por Difractometria de Raios-X (DRX)

Amostras das frações argila, silte e areia foram moídas em almofariz de ágata e montadas em placa de Koch (amostras não orientadas) para identificação dos minerais por DRX (BESOAIN, 1985). Para facilitar a identificação dos minerais filossilicatados, amostras da fração argila foram montadas também na forma orientada, em lâminas de vidro, utilizando a técnica do esfregaço. Todos os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips modelo PW 1050/70, operado no modo Bragg-Brentano. A velocidade do goniômetro foi de 1° min^{-1} , com varredura de 2 a 65° (2θ). O difratômetro, equipado com tubo de Cu, filtro de Ni e utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, foi operado a 20mA e 40 kV, para todas as análises realizadas.

Para diferenciar os minerais do tipo 2:1, amostras da fração argila foram submetidas aos seguintes tratamentos (WHITTIG & ALLARDICE, 1986):

a) Saturação com Mg e secagem ao ar (para diferenciar minerais do tipo 2:1 expansivos, como vermiculita e montmorilonita, dos não expansivos, como as micas):

Foi colocado cerca de 1,0 g de argila em tubo de centrífuga de vidro com capacidade de 15 mL e adicionado 10 mL de solução de MgCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão foi agitada, centrifugada e o sobrenadante, descartado. A operação foi repetida por mais duas vezes, em um total de três lavagens com solução de MgCl_2 verificado pela ausência de precipitado branco na solução após a adição de algumas gotas de AgNO_3 .

b) Saturação com Mg e etilenoglicol (para identificar a presença de minerais 2:1 expansivos, como esmectita):

Foi adicionado 10 mL de etilenoglicol 30 % (v/v, diluído com álcool etílico) na amostra saturada com Mg contida no tubo de centrífuga. A suspensão foi agitada, centrifugada e descartado o sobrenadante. A operação foi repetida por mais uma vez (total de duas adições de etilenoglicol).

c) Saturação com K (para identificar vermiculita):

Foi colocado cerca de 0,6 g de argila em tubo de centrífuga de vidro e adicionado 10 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} . Foram seguidos os mesmos passos utilizados na saturação da amostra com Mg.

Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro (amostras orientadas) e analisadas por DRX. A amplitude foi de 3 a 15 °2 θ e a velocidade angular do goniômetro, de 1° min⁻¹.

d) Aquecimento da amostra saturada com K (para diferenciar clorita de VHE):

Após a obtenção do difratograma de raios-X da amostra saturada com K, a lâmina foi aquecida a 550 °C por duas horas em uma mufla e deixado esfriar em dessecador com sílica gel. Após esfriamento, a amostra foi novamente analisada por DRX.

A diferenciação dos minerais do tipo 2:1 por DRX em função dos tratamentos é possível pela variação da distância interplanar basal (Tabela 2), refletindo as características estruturais distintas desses minerais.

TABELA 2 - EXPECTATIVA DE COMPORTAMENTO DOS MINERAIS FILOSSILICATADOS, EM RELAÇÃO A SUA DISTÂNCIA d(001), AO SEREM SUBMETIDOS AOS TRATAMENTOS COM Mg, K, Mg MAIS ETILENOGLICOL E AQUECIMENTO A 550 °C

MINERAL	Mg	K	Mg MAIS ETILENOGLICOL	550 °C
Clorita (Cl)	14 Å	14 Å	14 Å	14 Å
Esmectita (Esm)	16 Å	12 - 14 Å	16 - 18 Å	10 Å
VHE	14 Å	14 Å	14 Å	10 - 11 Å
Vermiculita (Vm)	14 Å	10 Å	14 - 16 Å	10 Å
Caulinita (Ct)	12,3 Å	12,3 Å	12,3 Å	12,3 Å

FONTE: CHEN (1977)

3.4.3 Extração de Óxidos de Fe e Al Menos Cristalinos

A extração de Al e óxidos de Fe de baixa cristalinidade foi realizada em amostras de argila sem tratamento, utilizando-se uma extração com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 (OA) (McKEAGUE, 1978). A extração com oxalato, por ser este um agente complexante, retira as formas de alumínio e ferro mal cristalizadas, predominantemente a ferrihidrita (McKEAGUE & DAY, 1966; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Este método também pode extrair minerais aluminossilicatados amorfos (JACKSON et al., 1986).

Foi pesado cerca de 0,4 g de argila de cada amostra (peso inicial) e colocado em tubos de centrifuga revestidos com papel-alumínio, para o reagente não sofrer alteração pela luz (McKEAGUE, 1978). Após a adição de 10 mL da solução de oxalato de amônio, os tubos foram agitados, em agitador orbital, por 2 horas. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante coletado para determinação

dos teores de Al e Fe por espectrofotometria de absorção atômica. O resíduo foi lavado duas vezes, utilizando-se 10 mL de água e 10 mL de etanol. Após a remoção do excesso de sais, as amostras contidas nos tubos de centrífuga foram secas a 105°C por 24 h e pesadas para determinação do peso final. A porcentagem de óxidos de Fe e de Al amorfos foi obtida pela diferença entre o peso seco inicial e final da amostra. A quantidade de água do material amorfo foi calculada pela diferença entre a remoção em peso da amostra e a soma, em porcentagem, dos óxidos (JACKSON, 1979).

3.4.4 Extração de Óxidos de Fe Mais Cristalinos

A extração de óxidos de Fe mais cristalinos foi realizada pelo método do Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB) (MEHRA & JACKSON, 1960), utilizando-se amostras de argila sem tratamento. Este método baseia-se nas ações dos 3 constituintes: (a) o ditionito de sódio, com seu forte poder redutor, promove a dissolução dos minerais; (b) o citrato de sódio acelera a dissolução dos óxidos de Fe devido ao seu efeito complexante de cátions polivalentes e ; (c) o bicarbonato de sódio, com seu poder tampão, tem a finalidade de manter o pH da suspensão durante a extração.

Em tubos de centrífuga com capacidade de 100 mL, adicionou-se 2 g de argila (peso inicial), 40 mL de solução de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹, 5 mL de solução de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹ e 1 g de ditionito de sódio. A mistura foi mantida em banho-maria por 30 minutos a 70 °C, sendo que, após os 15 minutos iniciais, recebeu outra porção de 1 g de ditionito de sódio. Durante a extração, a mistura foi mantida sob contínua agitação. Para evitar a formação de sulfato de ferro, impediu-se que a temperatura ultrapassasse os 75 °C. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante, acondicionado em frascos de 200 mL. A operação foi repetida mais 3 vezes (total de 4 extrações), guardando sempre o extrato no mesmo frasco para a mesma amostra. Os teores de Fe foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Como o DCB extrai também as formas menos cristalinas, os teores finais de Fe₂O₃ cristalino foram obtidos pela diferença entre Fe₂O₃(DCB) e Fe₂O₃ (OA).

Para a remoção do excesso de sais, o resíduo foi lavado utilizando-se solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e posteriormente água deionizada. Após secagem, tomou-se o peso final da amostra. Uma parte do material livre de ferro foi acondicionada para estudos cristalográficos da caulinita e gibbsita por meio de difratometria de Raios-X (DRX) e análises térmica (TA) e termogravimétrica (TG).

3.4.5 Eliminação da Caulinita (Ct) e Gibbsita (Gb) e Concentração dos Óxidos de Fe (Hematita-Hm e Goethita-Gt)

Um grama de argila não tratada de amostra foi colocado em béquer de Teflon de 150 mL na presença de 100 mL de NaOH 5 mol L^{-1} . O béquer foi colocado em banho de areia a 250°C por 1,5 h (NORRISH & TAYLOR, 1961; SINGH & GILKES, 1991). Após esfriar, o conteúdo foi transferido para tubos de centrífuga de 100 mL e a suspensão foi centrifugada, descartando-se o sobrenadante. A sodalita formada $[\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ durante o tratamento com NaOH 5 mol L^{-1} foi removida por duas lavagens com HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de contato de 10 minutos para cada lavagem (SINGH & GILKES, 1991). Durante o tempo de extração da sodalita, a suspensão foi continuamente agitada com bastão de vidro. O excesso de sais foi removido, ao final das extrações, pela lavagem do resíduo 2 vezes com 80 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e uma vez com 80 mL de água deionizada. Este resíduo foi seco em estufa, passado por peneira de 0,2 mm de malha e armazenado em frascos.

Para estudar as características cristalográficas da Hm e Gt foram preparadas lâminas não orientadas (Placa de Koch) do resíduo da extração com NaOH 5 mol L^{-1} e analisadas por DRX numa faixa de 10 a $40^\circ(2\theta)$ e velocidade de varredura 1° min^{-1} . O NaCl (PA) foi usado como padrão interno para correção de distorções instrumentais (posição e largura à meia altura dos picos). A mistura foi obtida triturando cada amostra em almofariz, com adição de NaCl (aproximadamente 10% p/p).

3.4.6 Quantificação Mineralógica por Análise Térmica

Minerais da fração argila contém diferentes quantidades de grupamentos hidroxila que são liberados com aquecimento da amostra, o que causa perda de massa do composto original. Através da plotagem da diferença de peso em função do aumento da temperatura no decorrer do tempo, são obtidas curvas termogravimétricas. Solos de regiões tropicais e subtropicais, por serem mais intemperizados, apresentam suficiente quantidade de grupos hidroxila nos minerais que os compõem. Nesse caso, as curvas de análise termogravimétrica são bastante claras, sendo a identificação de perda de massa perfeitamente satisfatória (RICH & KUNZLE, 1964).

Amostras da fração argila livre de ferro (após DCB) foram submetidas à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) em equipamento Shimadzu modelo DTG-60, Simultaneous DTA-TG APPARATUS, pelo aquecimento de 20 mg de amostra, partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹.

A interpretação qualitativa da Ct e Gb foi feita pela observação das características dos picos endotérmico e exotérmico dos minerais (ATD). Já a quantificação desses minerais foi obtida pela observação da redução de massa das amostras, em decorrência da desidroxilação dos minerais (ATG) (JACKSON, 1979 e TAN et al., 1986). Os teores de Ct e Gb das amostras livre de ferro foram corrigidos descontando a perda de massa com a extração por DCB.

3.4.7 Cálculos Mineralógicos para os Óxidos de Ferro (Hm e Gt), Gb e Ct a partir dos Difratogramas de Raios-X (DRX)

A fim de estudar a influência das características cristalográficas dos principais minerais da fração argila sobre a capacidade de adsorção de Zn⁺² e Pb⁺², foram determinados a cristalinidade, grau de substituição isomórfica e diâmetro médio dos cristais dos óxidos de Fe (Hm e Gt), Ct e Gb por meio da DRX.

Os teores de óxidos de Fe de cada amostra foram obtidos alocando-se os teores de Fe₂O₃-DCB na Gt e Hm, considerando-se a fórmula química, o nível de substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na estrutura destes minerais e a relação

Gt/(Gt + Hm) da fração argila (NETTO, 1996; MELO et al., 2001b). A relação Gt/(Gt + Hm) foi obtida a partir dos difratogramas de raios-x da fração argila, após a extração de Ct, baseando-se na área dos picos dos minerais pela fórmula (TORRENT & CABEDO, 1986):

$R = 0,55 + 0,57 \log [A \text{ Gt } (111) / A \text{ Hm } (110)]$, onde:

A Gt (111) = área da reflexão Gt (111);

A Hm (110) = área de reflexão Hm (110).

A SI nos óxidos de Fe foi calculada pela posição dos picos dos minerais. Para corrigir as distorções do aparelho, a posição do pico de NaCl foi utilizada como referência. Para o cálculo na Gt, utilizou-se a fórmula proposta por SHULZE (1984):

$$SI = (1730 - 572c) \times 10$$

sendo:

$$c = \{[1/d(111)]^2 - [1/d(110)]^2\}^{-0,5}$$

em que:

SI = substituição isomórfica de Fe por Al (mmol mol^{-1});

c = dimensão do eixo c da cela unitária da Gt;

d (111) = espaçamento interplanar para Gt (111) (Å);

d (110) = espaçamento interplanar para Gt (110) (Å).

A SI na Hm foi calculada segundo SCHWERTMANN et al. (1979):

$$SI = (3111,2 - 617,5a) \times 10$$

sendo:

$$a = d(110)/\cos 60^\circ$$

em que:

a = dimensão da cela unitária da Hm;

d(110) = espaçamento interplanar para Hm (110) (Å).

O diâmetro médio do cristal (DMC) da Hm e da Gt foi calculado a partir da largura a meia altura (LMA) das reflexões (104) e (110) da Hm e das reflexões (110), (130) e (111) da Gt, utilizando-se a equação de Scherrer (KLUG & ALEXANDER, 1954):

$$DMC_{hkl} = (K \times \lambda \times 57,3)/\beta \times \cos \theta$$

Onde:

DMC hkl = DMC na direção perpendicular ao plano hkl (nm);

K = 0,9 (constante)

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (0,15405 nm);

θ = ângulo de Bragg;

57,3 = fator de transformação de β de graus para radianos;

β = largura a meia altura corrigida ($^{\circ}2\theta$).

A partir dos dados apresentados por KLUG e ALEXANDER (1954), para ângulos de Bragg ($^{\circ}2\theta$) baixos ou moderados, MELO et al. (2001b) ajustaram a seguinte equação para obter a largura à meia altura corrigida:

$$Y = 1,0005 - 4,3334^{***}X^2 + 4,9618^{***}X^{2,5} - 1,6277^{***}X^3 \quad R^2 = 0,9998$$

Onde:

$Y = \beta/B$;

$X = b/B$.

Em que:

B = largura a meia altura da reflexão em estudo (em $^{\circ}2\theta$);

b = largura a meia altura instrumental (em $^{\circ}2\theta$).

O valor de b foi obtido pela LMA da reflexão principal do NaCl (padrão interno), medido para cada amostra. Este valor variou de 0,099 a 0,197 $^{\circ}2\theta$.

Os valores de superfície específica (SE) para Hm e Gt foram obtidos utilizando o DMC e pressupondo-se a forma geométrica dos minerais com base em dados de literatura.

Para Gt, considerou-se o formato isodimensional (SCHWERTMANN & KÄMPF, 1985; FONTES & WEED, 1991a; MELO et al., 2001a). Assim, utilizou-se no cálculo a forma geométrica da esfera com diâmetro igual a DMC (110).

A superfície específica da esfera foi calculada por:

$$SE = \text{ÁREA}/(\text{Volume} \times \text{densidade}) = 3 \times 10^3/R \times D$$

Onde:

SE = superfície específica da Gt ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$);

R = raio da esfera [DMC (110)/2] (nm);

D = densidade da Gt ($4,37 \text{ g cm}^{-3}$).

Para Hm, foi considerado o formato de placas circulares (FONTES & WEED, 1991; MELO et al., 2001a). Utilizou-se, para o cálculo, a forma geométrica do cilindro, com diâmetro igual a DMC (110) e altura igual a DMC (001), sendo DMC

*** significância a 0,1%

(001) = DMC (104) x cos 38,3°, onde este é o ângulo entre os planos (001) e (104) da Hm (NETTO & FONTES, 1995).

A superfície específica do cilindro foi calculada por:

$$SE = \text{Área}/(\text{Volume} \times \text{densidade}) = (2h + 2R)/(R \times h \times D) \times 10^3$$

Onde:

SE = superfície específica (m² g⁻¹);

R = raio (DMC (110)/2);

h = altura [DMC (001) = DMC (104) x cos 38,3°];

D = densidade (5,26 g cm⁻³).

Para o estudo cristalográfico da Ct e da Gb por meio de DRX, preparou-se lâminas orientadas a partir de amostras livre de ferro (tratadas com DCB). Os DMC da Gb e da Ct foram calculados a partir da LMH (largura a meia altura) das reflexões (002) e (001), respectivamente. Também utilizou-se o NaCl (PA) como padrão interno para obtenção do valor de β . De maneira análoga aos óxidos de ferro, o DMC foi obtido pela equação de Scherrer. O difratograma foi obtido numa amplitude de 3 a 30 °2 θ e a uma velocidade angular de 1° min⁻¹ (MELO et al., 2001b).

O índice de cristalinidade da Ct foi calculado a partir de difratogramas das amostras não orientadas, segundo metodologia apresentada por HUGHES & BROWN (1979).

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO

3.5.1 Determinação dos Teores Trocáveis dos Elementos e Carbono Orgânico

Os solos foram analisados quimicamente (análise de rotina) de acordo com metodologia proposta por PAVAN et al., (1992). Dessa forma, foram determinados os teores de Al⁺³, H⁺, Mg⁺², Ca⁺², K⁺ e carbono orgânico. A partir destes dados foram calculados os valores de CTC Total e Efetiva, Saturação de Bases, Saturação por Al e Atividade da Fração Argila. O pH em água foi determinado segundo metodologia descrita por EMBRAPA (1997).

3.5.2 Determinação da Capacidade Máxima do Solo (CMA) de Adsorção de Zn e Pb

A CMA de Zn^{+2} e Pb^{+2} foi determinada de acordo com a metodologia proposta por PIERANGELI (1999). A determinação foi realizada em pH 5,5 para assegurar maior adsorção de Pb (PIERANGELI, 1999) e de Zn (ROBSON, 1993). As determinações DA CMA de Zn e Pb foram realizadas separadamente. Foram pesados 0,3 g de TFSA dos horizontes estudados e colocados em tubos de centrífuga de 50 mL, aos quais foram adicionados 20 mL de $Ca(NO_3)_2$ 5 mmol L⁻¹. Segundo PIERANGELI (1999), a escolha do sal se deve: (a) o Ca^{+2} tende a ser um dos principais cátions básicos comumente encontrados no complexo sortivo dos solos brasileiros e, (b) o NO_3^- possui uma pequena capacidade de formar par iônico com metais em solução. Em seguida, foram colocadas quantidades necessárias de solução saturada de $Ca(OH)_2$ ou HNO_3 7 mmol L⁻¹ para ajustar o pH das suspensões para 5,5. Após o tempo requerido para que fosse atingido o pH de equilíbrio, foram adicionados, em cada tubo, soluções de $Pb(NO_3)_2$ 0,45 mmol L⁻¹ ou $Zn(NO_3)_2$ 0,45 mmol L⁻¹, ambas preparadas em $Ca(NO_3)_2$ 5 mmol L⁻¹, até completar o volume de 30 mL de solução. As amostras assim permaneceram por 72 horas, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas sob agitação. Após este período, as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para leitura de Zn e Pb por espectrofotometria de absorção atômica. Ao resíduo remanescente foram adicionadas novas soluções, repetindo o procedimento por mais 5 vezes no caso do Zn e 8 vezes no caso do Pb, até que o incremento na adsorção fosse, em média, inferior a 2 % (PIERANGELI, 1999). A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre o Zn e Pb adicionados e os remanescentes na solução de equilíbrio após cada série. A capacidade máxima de adsorção para cada um dos elementos foi determinada pela soma desses teores.

3.5.3 Determinação dos Teores Totais de Zn^{+2} e Pb^{+2}

Para obtenção dos teores totais de Zn^{+2} e de Pb^{+2} na TFSA foi utilizado o método da digestão total com HF, HNO_3 , H_2SO_4 e $HClO_4$ concentrados, apresentado por LIM e JACKSON (1986).

Foi colocado cerca de 0,1 g de amostra em um béquer de Teflon com capacidade de 50 mL. As amostras foram umedecidas com 5 gotas de H_2SO_4 e, em seguida, foram acrescentados 5 mL de HF, 1 mL de HNO_3 e 1 mL de HClO_4 . Os béqueres foram distribuídos em banho de areia a $230\text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceram por aproximadamente 15 minutos, até aparecer a fumaça branca densa do HClO_4 . Logo após, foram retirados do banho de areia e esfriados. Uma nova porção de 5 mL de HF foi adicionada e os béqueres foram mantidos em banho de areia por mais 35 minutos até completa evaporação (formação de resíduo seco). Ao resíduo frio foram adicionados 2 mL de água e 5 gotas de HClO_4 , deixando-se evaporar completamente. Ao final, para dissolução do resíduo, 5 mL de HCl 6 mol L^{-1} e 5 mL de água foram adicionados, deixando os béqueres em banho de areia até início de fervura. Após resfriamento, a solução foi transferida para tubos plásticos e o extrato completado para 15 g utilizando-se água deionizada. O volume do extrato foi determinado com base na densidade da solução. Os teores de Zn e Pb no extrato foram determinados conforme descrito no item 3.5.2.

3.6 MONTAGEM, CONDUÇÃO E ANÁLISE DO EXPERIMENTO

3.6.1 Incubação das Amostras com Sais de Zn^{+2} e Pb^{+2}

As amostras de solo, em triplicata, passadas em peneira de 3,6 mm de malha, foram incubadas, separadamente, com solução de sais de Zn^{+2} e Pb^{+2} nas formas de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. A dose dos metais utilizada (Tabela 3) correspondeu a 40% da capacidade máxima de adsorção de cada solo. O ensaio foi conduzido na Universidade Federal do Paraná, em condições de casa de vegetação, no período de 29 de outubro a 29 de dezembro de 2003. As unidades experimentais corresponderam a sacos plásticos, parcialmente abertos, com volume de solo de $0,1\text{ dm}^3$. Foram adicionados a cada unidade experimental 20 mL da solução de metais e, em seguida, foi acrescentada água deionizada até atingir 100% da capacidade de campo das amostras de solo. As amostras foram submetidas a um tempo de incubação de 60 dias, tempo este que, segundo GOMES et al. (1997), foi suficiente para se atingir o equilíbrio entre as formas de metais nos solos. Durante o período de incubação, a umidade das amostras foi mantida entre 80 e 100% da capacidade

de campo. A condição de maior umidade tem por objetivo favorecer o processo de difusão dos metais nos solos (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

TABELA 3 – DOSES DOS METAIS APLICADAS NAS AMOSTRAS DE SOLO ESTUDADAS⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	Zn ⁺²	Pb ⁺²
			µg cm ⁻³	
1	ORGANOSSOLO	H	9.185	6.957
2	LATOSSOLO	A	10.344	3.356
3	LATOSSOLO	B _w	9.550	2.704
4	CAMBISSOLO	A	11.096	3.201
5	CAMBISSOLO	B _i	9.267	3.088
6	CAMBISSOLO	C	9.378	3.007

(1) Dose de metais correspondente a 40% da capacidade máxima de adsorção.

3.6.2 Fracionamento de Zn⁺² e Pb⁺² nos Diferentes Constituintes do Solo

Após a incubação de Zn e Pb em unidades experimentais separadas e em três repetições, as amostras de solo foram secas ao ar, homogeneizadas, passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e acondicionadas em sacos plásticos.

Para estudar a interação de Zn⁺² e Pb⁺² com os constituintes do solo, utilizou-se o procedimento de extrações químicas seletivas e seqüenciais proposto por MANN & RITCHIE (1993), modificado por GOMES et al. (1997) (Figura 5). Segundo AMARAL SOBRINHO et al. (1997), nos sistemas contaminados por metais pesados, os métodos de extração seqüenciais têm sido usados para identificar as frações (ou formas químicas) nas quais estes elementos se encontram predominantemente associados.

Com a extração dos metais pesados, a concentração dos sais formados entre Pb ou Zn e os ânions das soluções extratoras poderia ser superior à sua respectiva constante do produto de solubilidade (K_{ps}), o que acarretaria a formação de precipitados (RUSSEL, 1994), interferindo em suas determinações. Dessa forma, pela multiplicação das concentrações relativas aos possíveis íons formadores dos sais utilizados nas extrações (Figura 5), se obteve o produto de solubilidade, observando que os valores foram inferiores às respectivas K_{ps} de sais de Zn e Pb com os ânions presentes nas soluções extratoras (Cl⁻ e NO₃⁻), evitando assim a formação de precipitado.

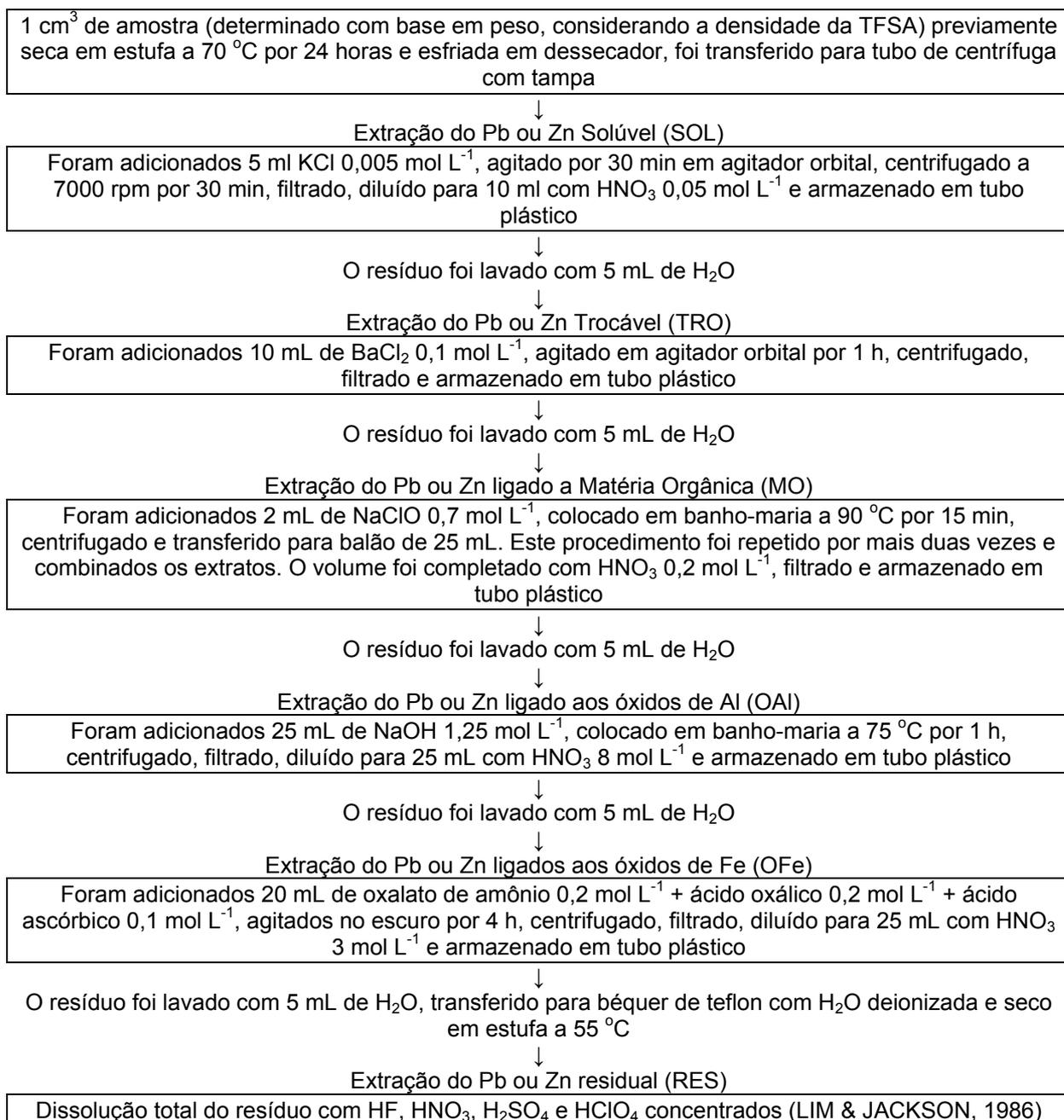
Foram adotadas as seguintes modificações propostas por GOMES et al. (1997): (a) a quantificação das amostras com base em volume (1 cm³ em vez de 1

g), para facilitar a comparação dos resultados, em razão da variação dos valores de densidade aparente da TFSA; (b) diluição do extrato na forma solúvel com solução diluída de ácido nítrico, a fim de facilitar a leitura de Zn^{+2} e Pb^{+2} por espectrofotometria de absorção atômica; (c) alteração da relação solo:solução da forma óxidos de Fe de 1:40 para 1:20, em razão do menor volume dos frascos utilizados na extração; (d) adição de solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio e oxalato de amônio, deduzido de SHUMAN (1985), a fim de possibilitar a dosagem dos metais diretamente no extrato e (e) caracterização dos metais ligados à forma óxidos de Al, por meio de tratamento com NaOH, com base em KÄMPF & SCHWERTMANN (1982).

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados das determinações químicas e mineralógicas foram submetidos a análise de correlação simples (Pearson), utilizando-se o programa SPSS for Windows 10.0. Utilizou-se a seguinte notação para os coeficientes de correlação: *, **, *** - significante aos níveis de 5 %, 1 % e 0,1 %, respectivamente.

FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DE EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL E SELETIVA DE Pb OU Zn NO SOLO



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS

4.1.1 Análise Textural

De maneira geral, a argila é a principal fração dos horizontes, onde os teores variaram de 356 a 669 g kg⁻¹ (Tabela 4). Esse predomínio era esperado, pois os solos estudados provêm de argilito da Formação Guabirota que origina, invariavelmente, solos de textura argilosa a muito argilosa (SANTOS, 2002).

A textura dos horizontes A, B e C do CAMBISSOLO demonstra claramente o decréscimo vertical do grau da intemperização, pois diminui a quantidade de argila (fração mais fina) e aumenta a fração silte (mais grosseira) com a profundidade do solo.

Nas amostras do LATOSSOLO o teor de silte foi considerado elevado, já que são solos altamente intemperizados. Segundo MELO et al. (2000) esse fato pode ser atribuído à ineficiência do processo de dispersão para solos mais intemperizados, em que o silte é constituído por microagregados de minerais da fração argila com alta estabilidade, cimentados por óxidos de Fe e de Al.

TABELA 4 – ANÁLISE TEXTURAL DAS AMOSTRAS DE SOLOS

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	FRAÇÃO ⁽¹⁾					CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL ⁽²⁾
			A	S	AF	AG	AT	
1	ORGANOSSOLO	H	669	252	60	19	79	Muito Argiloso
2	LATOSSOLO	A	457	221	161	161	322	Argiloso
3	LATOSSOLO	B _w	604	174	116	106	222	Muito Argiloso
4	CAMBISSOLO	A	602	90	213	95	308	Muito Argiloso
5	CAMBISSOLO	B _i	488	257	198	57	255	Argiloso
6	CAMBISSOLO	C	356	418	207	19	226	Argiloso

(1) A – Argila; S – Silte; AF – Areia Fina; AG – Areia Grossa; AT – Areia Total.

(2) EMBRAPA (1999).

4.1.2 Características Químicas

Alguns parâmetros químicos refletem diretamente a capacidade dos solos em adsorver metais pesados, destacando-se os valores de CTC, teor de carbono orgânico e atividade da fração argila.

Os solos estudados apresentaram-se todos ácidos, com pH entre 4,3 e 3,4 (Tabela 5). Nesta faixa de pH as reações de adsorção são importantes para definir o comportamento dos metais no solo (ELLIOT et al., 1986). Acompanhando os baixos valores de pH, verificou-se valores de saturação por Al (m%) acima de 50 % no ORGANOSSOLO e CAMBISSOLO. Nas amostras dos horizontes A e B do LATOSSOLO e no horizonte A do CAMBISSOLO, a ação mais intensa do intemperismo fez com que o Al naturalmente presente no material de origem fosse destinado à formação de gibbsita (Gb) (HSU, 1989). A saturação por bases (V%) abaixo de 50% demonstra que todos os solos analisados possuem baixa fertilidade.

Como a fração húmica da matéria orgânica também possui alta densidade de carga superficial negativa, sua presença conferiu ao ORGANOSSOLO valores de CTC Total comparáveis ao CAMBISSOLO (Tabela 5). Este comportamento também pode ser observado nas amostras do LATOSSOLO, onde os valores de CTC decrescem em profundidade. A alta atividade da fração argila dos solos desenvolvidos de argilito da Formação Guabirotuba pode ser evidenciada no horizonte C do CAMBISSOLO, com valores superiores ao limite estabelecido pela EMBRAPA (1999) de $27 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Valores altos para este parâmetro estão associados à presença de minerais filossilicatados do tipo 2:1 na fração argila (vermiculita e esmectita).

Provavelmente, a transformação de minerais com alta CTC (minerais 2:1) em minerais com baixa CTC (Ct, óxidos de Fe e de Al), conseqüência do intemperismo, resultou nos menores valores para esse atributo nas amostras do LATOSSOLO em relação ao CAMBISSOLO (Tabela 5). Dessa maneira, a amostra do horizonte B do LATOSSOLO revela menor CTC Total e conseqüentemente menor atividade da fração argila já que sua CTC é fortemente influenciada pela presença de minerais 1:1, óxidos de Fe e de Al.

TABELA 5 – ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SOLOS ⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	pH H ₂ O	Al ⁺³	H + Al	Ca ⁺² + Mg ⁺²	Ca ⁺²	K ⁺	CTC EFETIVA	CTC TOTAL	V	m	T ⁽²⁾	C
1	ORGANOSSOLO	H	4,3	6,5	26,8	1,1	0,8	0,1	7,7	27,9	4,1	85,2	41,7	93,6
2	LATOSSOLO	A	4,9	1,4	10,5	2,4	1,7	0,1	3,9	13,0	19,2	36,0	28,4	27,5
3	LATOSSOLO	B _w	5,3	0,5	5,0	0,9	0,6	0,0	1,4	5,9	15,1	36,0	9,8	5,7
4	CAMBISSOLO	A	5,2	2,5	13,1	3,2	2,0	0,1	5,8	16,4	20,1	43,2	27,2	35,3
5	CAMBISSOLO	B _i	5,1	5,9	19,0	0,8	0,5	0,1	6,8	19,9	4,4	87,0	40,7	8,8
6	CAMBISSOLO	C	5,4	11,7	25,6	1,9	1,1	0,2	13,8	27,7	7,5	85,0	77,8	3,9

(1) Determinação química segundo procedimentos propostos por PAVAN et al. (1992).

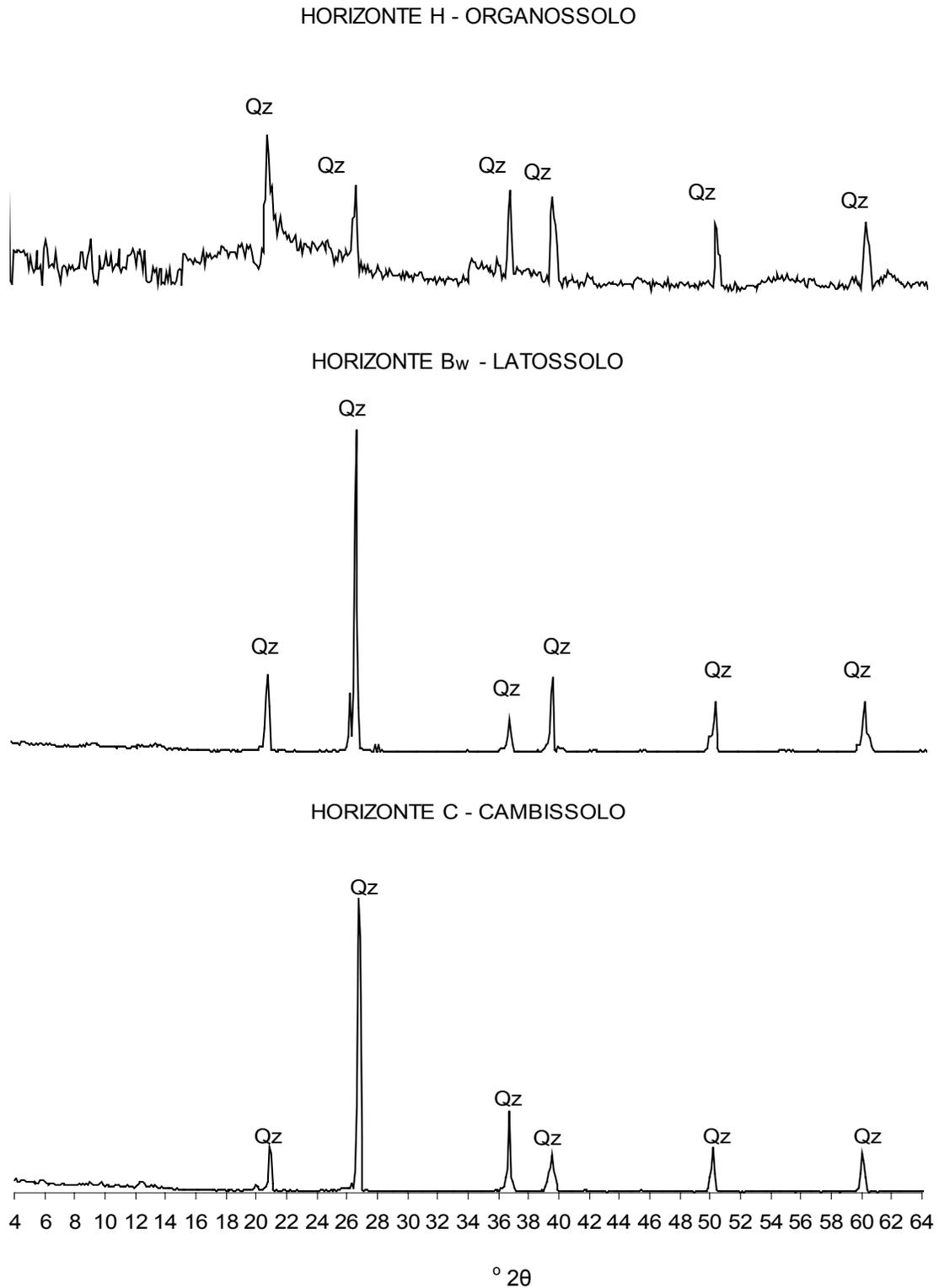
(2) T = Atividade da fração argila: CTC x100 / %argila (EMBRAPA, 1999).

4.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS

4.2.1 Composição Mineralógica das Frações Areia e Silte das Amostras dos Solos

As amostras da fração areia dos solos estudados são constituídas em sua totalidade por grãos de quartzo (Figura 6) devido a sua grande resistência ao intemperismo. O mineral apresenta seu arranjo tridimensional de ligações com forte caráter covalente Si-O-Si (SHULZE, 1989). As reflexões referentes ao mineral, na fração areia das amostras do horizonte H do ORGANOSSOLO, horizonte B do LATOSSOLO e horizonte C do CAMBISSOLO estão representadas na Figura 6.

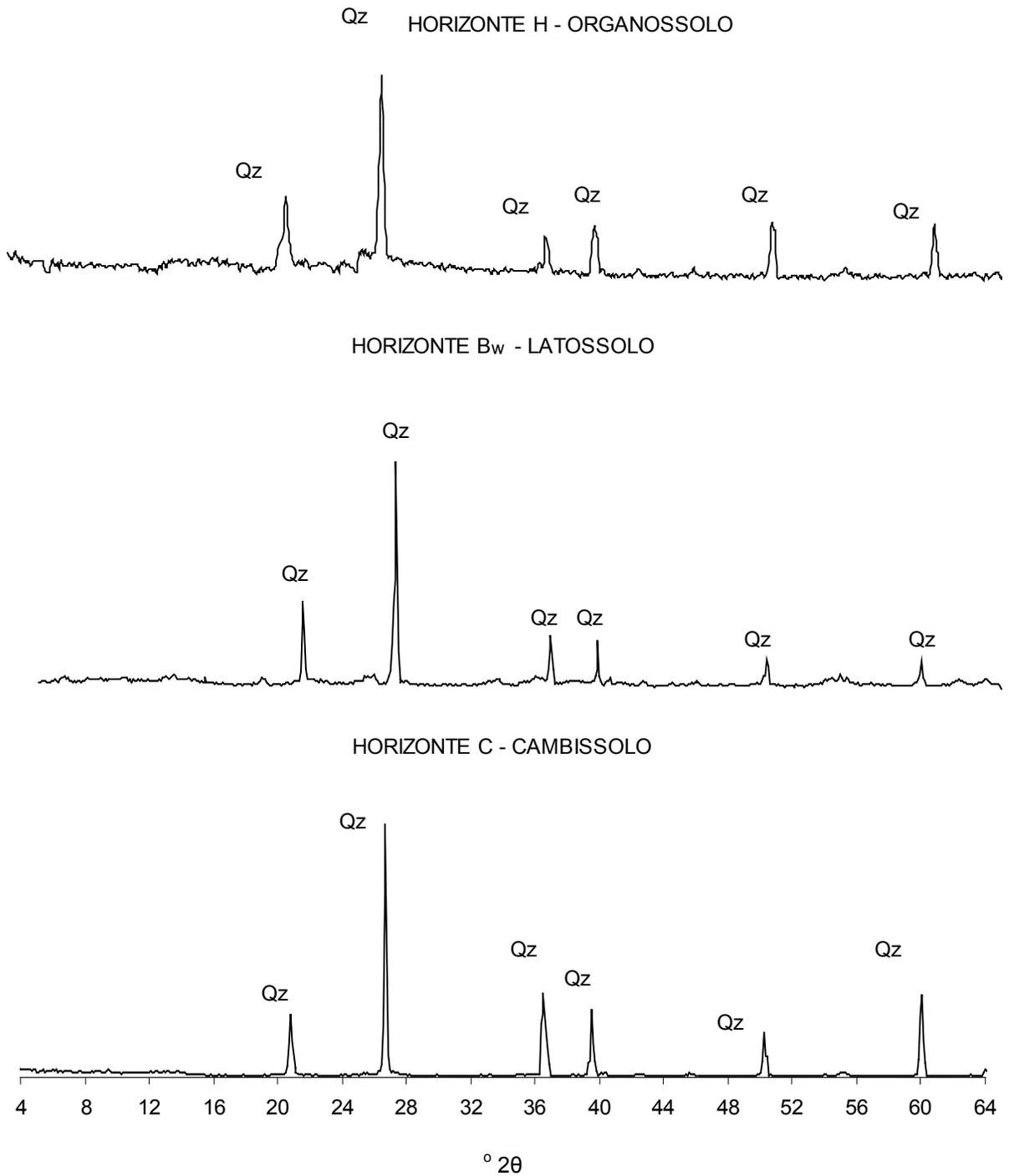
FIGURA 6 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO AREIA DO HORIZONTE H DO ORGANOSSOLO, HORIZONTE B_w DO LATOSSOLO E HORIZONTE C DO CAMBISSOLO: Qz – QUARTZO



Assim como na fração areia, a totalidade das amostras apresentou mineralogia da fração silte dominada por quartzo. As reflexões referentes ao mineral, na fração silte das amostras do horizonte H do ORGANOSSOLO, horizonte B do LATOSSOLO e horizonte C do CAMBISSOLO (Figura 7).

A composição do material de origem tem grande influência nas características mineralógicas do solo originado (MELO et al., 2000). Dessa forma, o predomínio do quartzo nas frações areia e silte dos solos estudados é definido pelos altos teores do mineral no arenito em associação com o argilito (Formação Guabirota), constituído predominantemente por quartzo, com pequena quantidade de minerais primários facilmente intemperizáveis, como feldspatos (SALAMUNI & STELLFELD, 2001).

FIGURA 7 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA NÃO ORIENTADA DA FRAÇÃO SILTE DO HORIZONTE H DO ORGANOSSOLO, HORIZONTE B_w DO LATOSSOLO E HORIZONTE C DO CAMBISSOLO: Qz – QUARTZO



4.2.2 Extração de Óxidos de Fe e de Al Menos Cristalinos (Oxalato de Amônio - OA) e de Óxidos de Fe Mais Cristalinos (Ditionito-Citrato-Bicarbonato - DCB) na Fração Argila das Amostras de Solos

O material extraído pelo OA apresenta muitos sítios de adsorção de íons, por apresentar alta superfície específica e grande número de cargas superficiais dependentes de pH (McKEAQUE & DAY, 1966), conferindo aos horizontes, por exemplo, maior capacidade de fixação de fósforo e adsorção específica de metais pesados. A quantidade de material com menor cristalinidade (menor ordem estrutural) foi menor para as amostras do LATOSSOLO do que para as amostras do CAMBISSOLO, ficando o ORGANOSSOLO em uma posição intermediária (Tabela 6). Observou-se também que, para uma mesma classe de solo, essa quantidade aumenta com a profundidade, sendo a amostra da fração argila do solo menos desenvolvido (horizonte C do CAMBISSOLO) a que apresentou maior teor de material menos cristalino, chegando a 64 g kg^{-1} (Tabela 6). De acordo com MELO et al. (2001b) na fração argila de solos menos desenvolvidos, o tempo não foi suficiente para que os minerais formados atingissem maior grau de cristalinidade.

O material dissolvido foi constituído principalmente por Al (Tabela 6), com menor participação de minerais de ferro. Esse mesmo comportamento foi observado por GHIDIN (2003) e MELO et al. (2004).

A água do material de baixa cristalinidade pode estar sob diversas formas: adsorvida/absorvida entre 105 e 110°C (JACKSON, 1979), e de cristalização ou de constituição, já que a amostra foi seca em estufa a 105°C antes do tratamento. A ferrihidrita, um óxido de Fe hidratado ($2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$), precursor da hematita (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989), apresenta 17% de água estrutural (JACKSON, 1979). A quantidade de água do material amorfo foi calculada pela diferença entre a remoção em peso da amostra e a soma, em percentagem, dos óxidos (JACKSON, 1979) (Tabela 6). De maneira geral, os teores de água do material removido não foram elevados, variando entre 9,0 e 28,3% nas amostras de solos bem drenados. Apenas a amostra do horizonte H do ORGANOSSOLO apresentou teor de água bem superior ao das demais amostras, de 51,0%. MELO et al. (2001b) encontraram teores de água,

para essa classe de mineral, bem superiores, com valores entre 2,7 e 86,8%. Apenas no ORGANOSSOLO o teor de água foi maior que 50%, devido ao alto grau de hidratação dos minerais de baixa cristalinidade da fração argila. Ainda, o CAMBISSOLO apresentou teor de água removido bem superior ao LATOSSOLO, também traduzido pela menor cristalinidade e maior hidratação dos minerais, característica de solos menos desenvolvidos. Entretanto, tanto nas amostras do LATOSSOLO como nas amostras do CAMBISSOLO, o teor de água diminuiu com a profundidade. Com relação aos óxidos, os teores de Al_2O_3 aumentaram no mesmo sentido; já os teores de Fe_2O_3 diminuíram. Dessa forma, os óxidos de alumínio amorfos apresentaram-se menos hidratados que os de ferro.

Os teores de Fe_2O_3 associados com minerais de Fe mais cristalinos (DCB) variaram de 0,5 a 114,1 g kg^{-1} (Tabela 6). Essa amplitude foi causada pela baixa quantidade de óxidos de Fe na forma cristalina do ORGANOSSOLO. Ao isolar os horizontes do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO, em ambos a extração por DCB decresceu com a profundidade, demonstrando que a ação do intemperismo tem influência direta na cristalização dos óxidos de ferro. O menor teor de Fe_2O_3 DCB da amostra do horizonte C do CAMBISSOLO foi atribuído à presença do elemento ainda na estrutura dos minerais primários, à maior parte do Fe total do solo estar nas frações mais grosseiras e a esse horizonte possuir um alto teor de silte (Tabela 4).

Com exceção da amostra do ORGANOSSOLO, os valores encontrados para a relação Fe_2O_3 -OA/ Fe_2O_3 -DCB foram baixos (Tabela 6), indicando o predomínio de formas mais cristalinas (FONTES, 1991b; MELO et al., 2001b). No ORGANOSSOLO, devido a maior quantidade de matéria orgânica (Tabela 5), há maiores teores de Al e Fe amorfos (Tabela 6). Esse resultado também observado por CARVALHO FILHO (1989) e MELO (1994). A fração húmica da matéria orgânica exerce forte efeito inibidor na cristalização dos óxidos de Fe (SCHWERTMANN, 1979). Essa observação é evidenciada pela correlação entre teor de carbono orgânico e relação Fe_2O_3 -OA/ Fe_2O_3 -DCB ($r=0,93^{**}$). Este comportamento também pôde ser verificado com a diminuição para essa relação com a profundidade do solo (Tabela 6). Outro fator que limitou a

cristalização dos óxidos de Fe e de Al no horizonte H do ORGANOSSOLO foi a condição de hidromorfismo (WOWK, 2003).

TABELA 6 – TEORES DE ÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO DE BAIXA CRISTALINIDADE (EXTRAÇÃO COM OXALATO DE AMÔNIO – OA) E TEORES DE FERRO MAIS CRISTALINO (EXTRAÇÃO COM DITIONITO-CITRATO-BICARBONATO – DCB) DAS AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	Fe ₂ O ₃ OA	Al ₂ O ₃ OA	TOTAL OA ⁽¹⁾	REMOÇÃO ⁽²⁾	H ₂ O ⁽³⁾	RELAÇÃO OA TOTAL ⁽⁴⁾		Fe ₂ O ₃ DCB	RELAÇÃO Fe ₂ O ₃ OA/Fe ₂ O ₃ DCB
								Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
					g kg ⁻¹	%		g kg ⁻¹			
1	ORGANOSSOLO	H	1,0	16,9	17,9	36,5	51,0	5,3	94,7	0,5	2,111
2	LATOSSOLO	A	1,5	2,3	3,8	4,2	9,0	39,8	60,2	99,0	0,015
3	LATOSSOLO	B _w	0,9	10,3	11,2	12,3	8,9	7,7	92,3	90,6	0,009
4	CAMBISSOLO	A	2,1	3,2	5,4	7,5	28,3	39,8	60,2	114,1	0,019
5	CAMBISSOLO	B _i	0,9	40,1	41,0	57,0	28,1	2,2	97,8	103,9	0,009
6	CAMBISSOLO	C	0,7	48,2	48,9	64,0	23,6	1,4	98,6	51,2	0,013

(1) Total = soma dos óxidos amorfos (Fe₂O₃ + Al₂O₃).

(2) Remoção = redução em peso da amostra pelo tratamento com OA [(peso inicial – peso final)/peso inicial x 1000].

(3) H₂O = [(remoção em peso (OA) - soma dos óxidos)/remoção em peso (OA)] x 100.

(4) Participação de Fe₂O₃ e Al₂O₃ em relação ao total (soma dos óxidos).

4.2.3 Composição Mineralógica da Fração Argila

A Ct foi o principal mineral da fração argila dos solos (Figura 8), onde seus teores variaram de 661,7 g kg⁻¹ a 820,8 mg kg⁻¹ (Tabela 7). Assim, mesmo apresentando baixa CTC (McBRIDE, 1994), processos físico-químicos importantes nos solos, como as reações de adsorção, formação e estabilização de agregados, dinâmica de água no perfil, entre outros, são fortemente influenciados por este mineral, cuja carga é dependente de pH (FONTES et al., 2001). De acordo com MELO (1998), o ponto de carga zero (PCZ) da Ct situa-se entre 3 e 4. Como o pH em água para as amostras em estudo está em torno de 5 (Tabela 5), observa-se que em condições naturais tem-se predomínio de cargas negativas superficiais neste mineral, favorecendo a adsorção de metais.

O processo de desenvolvimento dos solos acarreta perda de Si, de forma que os minerais com maiores teores de Si (2:1) tornam-se instáveis e, por meio do intemperismo, formam minerais mais equilibrados com as condições do meio (Ct e Gb). Como resultado destas transformações, o envelhecimento do solo resulta em uma redução da CTC do solo (r entre teor de Gb e CTC Total = -0,80*). Analisando as condições extremas, o maior teor de Gb foi encontrado no horizonte A do LATOSSOLO (219,6 g kg⁻¹) e o menor, no horizonte C do CAMBISSOLO (81,0 g kg⁻¹) (Tabela 7). A relação inversa entre teor de Si e de Gb no solo também foi reportada por LINDSAY (1979); CURI & FRANZMEIER (1984); REBERTUS et al. (1986); HSU (1989) e MELO et al. (2001b).

A quantidade de óxidos de Fe mais cristalinos (hematita-Hm e goethita-Gt) obtida foi baixa (Tabela 7) quando comparada a solos derivados de material de origem rico em ferro, como o basalto (GHIDIN, 2003). Na amostra do horizonte H do ORGANOSSOLO, devido a elevada redução do Fe causada pelo ambiente anaeróbico, a quantidade de Fe na forma oxidada foi extremamente baixa, suficiente apenas para a formação de Gt, e mesmo assim em quantidade muito reduzida no solo. Nas demais amostras, os teores de Hm foram inferiores aos de Gt, devido à pobreza do material de origem em Fe, associado à ação complexante da matéria orgânica, o que favorece a

formação de Gt em detrimento da Hm (KAMPF & SCHWERTMANN, 1982; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). O clima frio e úmido da região também influenciou na relação entre tais óxidos, pois as baixas temperaturas e alta umidade prejudicam a cristalização e desidratação da ferrihidrita, processo essencial para a formação da Hm (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). A amostra do horizonte C do CAMBISSOLO foi, entre os solos bem drenados, a que apresentou menor teor de Hm e Gt, pois seu baixo estágio de desenvolvimento implica tempo insuficiente para intemperismo de minerais primários e cristalização dos óxidos de Fe. Observou-se, no entanto, alto valor de coeficiente de correlação entre os teores de Hm e Gt no solo ($r = 0,98^{**}$), mostrando associação na formação de óxidos de Fe cristalinos.

Associados à Ct, os óxidos de Fe (Gt e Hm) e de Al (Gb) promovem um incremento no potencial de adsorção específica de metais pesados, fortemente influenciada pelo pH, devido ao tipo de carga presente nesses minerais (FONTES et al., 2001). Assim, na faixa de pH encontrada para os solos em estudo, no que diz respeito aos óxidos de Fe e de Al, há predominância de cargas positivas na superfície dos minerais, já que eles possuem PCZ na faixa de 8 a 10 (McBRIDE, 1989; FONTES et al., 2001), o que se traduz em prejuízo à adsorção de cátions, pois boa parte dos sítios de adsorção está ocupada por H^+ .

A cristalização dos óxidos é um processo diretamente proporcional ao estágio de desenvolvimento dos solos. Dessa maneira, as amostras do CAMBISSOLO estudadas, considerando um mesmo horizonte, apresentam maior quantidade de material amorfo que as do LATOSSOLO, confirmando estudos realizados por MELO et al. (2001b).

A vermiculita em solo ácido pode dar origem a vermiculita com hidróxi entre lamelas (VHE) pela polimerização do Al e preenchimento parcial das entrelamelas do mineral 2:1 (HARRIS et al., 1988; BARNHISEL & BERTSH, 1989; COMERFORD et al., 1990). A presença de Al-hidróxi pode dar estabilidade aos minerais 2:1 (MELO, 1998), fazendo com que, em sistemas naturais, Ct, Gb e VHE sejam encontrados juntos na fração argila dos solos (HARRIS et al. 1988). Portanto, no presente estudo, a formação de VHE (Tabela 7) foi favorecida pela alta concentração de Al nos horizontes dos solos

(Tabela 5). A ocorrência de VHE, principalmente em solos altamente intemperizados é importante, pois o mineral possui grande capacidade de adsorção, devido à sua alta superfície específica e alta CTC (SPARKS, 1987).

A presença de VHE só não foi observada nos horizontes mais jovens do CAMBISSOLO (Tabela 7). Por outro lado, nestas amostras verificou-se a presença de vermiculita em fase separada, indicando que o processo pedogenético não foi suficiente para permitir a formação das ilhas de Al-hidroxi nas entrelamelas do mineral. Segundo DOUGLAS (1989) a vermiculita pode ser encontrada em solos com baixo estágio de desenvolvimento. Com os tratamentos realizados na fração argila (WHITTIG & ALLRDICE, 1986) verificou-se também a ocorrência de esmectita nos horizontes B e C do CAMBISSOLO (Figura 8). A diferença entre 1000 Kg e a soma dos teores dos minerais no horizonte C foi de $106,7 \text{ g Kg}^{-1}$ (Tabela 7). Considerando que grande parte desta diferença pode ser atribuída devido a vermiculita e esmectita (apenas análise quantitativa por DRX - Figura 8), confirma dados de outros autores (MASSAD et al., 1981), em que a atividade destes minerais é responsável pela expansão e contração dos horizontes mais jovens originados de argilito da formação Guabirota.

Nas amostras dos horizontes B e C do CAMBISSOLO, a presença de minerais de argila do tipo 2:1 (vermiculita) e, nas amostras do LATOSSOLO, ORGANOSSOLO e horizonte A do CAMBISSOLO, a presença de outros minerais de argila de alta CTC como VHE, determinam processos de adsorção não específica de metais pesados (atração eletrostática). Já a presença de minerais de argila do tipo 1: 1 e óxidos de Fe e de Al determinam adsorção mais estável (adsorção específica), com formação de ligação com caráter covalente entre o grupo funcional de superfície e o metal pesado (SPARKS, 1995; CAMARGO et al., 2001; RIBEIRO FILHO, 2003).

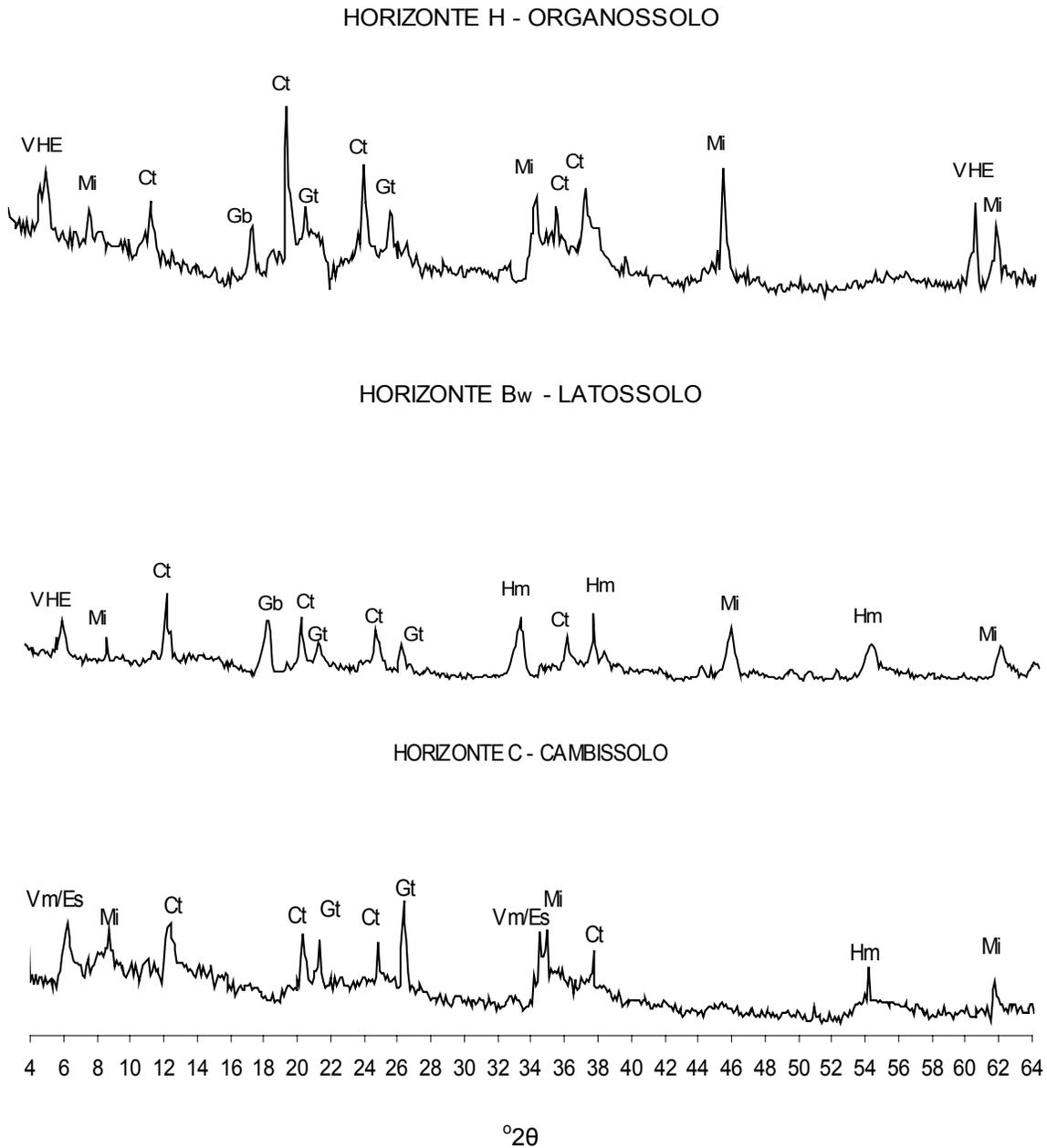
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS ⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	Ct	Gb	Gt	Hm	MATERIAL AMORFO	TOTAL	VHE	Mica	Esmectita	Vermiculita
			g kg ⁻¹									
1	ORGANOSSOLO	H	820,8	112,8	4,0	*	36,5	974,1	nq	nq	*	*
2	LATOSSOLO	A	661,7	219,6	75,0	38,0	4,2	998,5	nq	nq	*	*
3	LATOSSOLO	B _w	671,3	211,5	68,0	34,0	12,3	997,1	nq	nq	*	*
4	CAMBISSOLO	A	684,3	156,7	89,0	55,0	7,5	992,5	nq	*	*	*
5	CAMBISSOLO	B _i	722,5	85,7	85,0	37,0	57,0	987,2	*	nq	nq	nq
6	CAMBISSOLO	C	719,3	81,0	19,0	10,0	64,0	893,3	*	nq	nq	nq

(1) Ct (Caulinita) e Gb (Gibbsita) determinadas com base na perda de massa da amostra de argila por meio de análise termo gravimétrica (JACKSON, 1979); Hm (Hematita) e Gt (Goethita) quantificadas com base no teor de Fe₂O₃ extraído pelo Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB) e características obtidas por difratograma de raios-x (DRX) (MELO et al., 2001b); Material amorfo, determinado pela redução em peso da amostra pelo tratamento com oxalato de amônio (MELO et al., 2001b).

VHE, vermiculita com hidróxi entre camadas; * , Mineral ausente; nq – mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa)

FIGURA 8 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA ORIENTADA DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DO HORIZONTE H DO ORGANOSSOLO, DO HORIZONTE B_w DO LATOSSOLO E DO HORIZONTE C DO CAMBISSOLO: Qz – QUARTZO, Ct – CAULINITA, Mi – MICA, VHE – VERMICULITA COM HIDROXI ENTRE CAMADAS, Vm – VERMICULITA, Es - ESMECTITA, Gb - GIBBSITA, Gt – GOETHITA, Hm - HEMATITA



4.2.4 Estudo das Características Cristalográficas da Hm e Gt por Difractometria de Raios-X (DRX)

Além do teor (Tabela 4) e composição mineralógica (Tabela 7) da fração argila, a natureza e as características cristalográficas dos minerais são importantes para definir as características físico-químicas dos solos. Maior atividade no solo (maior capacidades de adsorção, retenção de água, etc.) está relacionada a minerais com maior superfície específica (definida pelo tamanho e pela forma), maior densidade de cargas elétricas superficiais e menor grau de cristalinidade. Assim, os óxidos de Fe foram estudados por DRX em amostras de argila ferro-concentradas (resíduo da extração de Ct com NaOH 0,5 mol L⁻¹). Para obter dados quanto ao tamanho do mineral, foram determinados o diâmetro médio do cristal (DMC), distância interplanar (d), em diferentes direções, e superfície específica (SE). A distância interplanar (d) dos óxidos de Fe foi corrigida usando-se NaCl como padrão interno (Tabela 8). Houve maior dificuldade para medir a posição exata dos picos para Gt (130) e para Hm (104), devido à proximidade entre essas reflexões. Adicionalmente, houve limitação na determinação dos valores de DMC referentes a Gt (130) na amostra do horizonte C do CAMBISSOLO, devido à baixa cristalinidade dos óxidos em estágio inicial de formação. O DMC da Gt nas direções (110) e (111) e da Hm nas direções (104) e (110) foi similar para a maioria das amostras (relações entre os valores de DMC próximas a 1,0 – Tabela 8), indicando o formato isodimensional desses minerais sob condições tropicais úmidas (SCHWERTMANN & KAMPF, 1985; FONTES & WEED, 1991 e MELO et al., 2001b).

Os valores da relação Gt/(Gt + Hm) foram maiores que 0,60, evidenciando o predomínio de Gt (Tabela 8). Não foi detectada a presença de Hm na amostra do horizonte H do ORGANOSSOLO, e o baixo teor de Gt (Tabela 7) evidencia as condições impostas pelo hidromorfismo na formação dos óxidos de Fe.

Em minerais com tendência a formatos esféricos, como a Hm e Gt, um aumento no volume do mineral resulta em redução da área exposta por unidade de massa, ou seja, diminuição da SE. De acordo com CURI & FRANZMEIER (1984), SCHWERTMANN & KAMPF (1985) e MELO et al. (2001b) a Gt possui maior SE, conseqüentemente maior atividade e capacidade de adsorção que a Hm. De uma

maneira geral, os valores de DMC encontrados para a Hm na direção (110) foram maiores que os verificados para Gt, o que resultou em menor SE para Hm (Tabela 8). Assim, os solos estudados tendem a um aumento na capacidade de adsorção, no que se refere ao tipo predominante de óxido de Fe na forma cristalina, pelos maiores teores de Gt.

Os valores de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na Gt variaram de 70,5 a 141,9 mmol mol⁻¹ (Tabela 8), com média de 100,6 mmol mol⁻¹. Já para a Hm, como esperado (SCHWERTMANN & KÄMPF, 1985) os valores de SI foram menores, ficando entre 6,3 e 96,2 mmol mol⁻¹ (Tabela 8), com média de 58,8 mmol mol⁻¹. Os valores ficaram dentro dos limites determinados por SCHWERTMANN et al. (1979) e SCHWERTMANN (1985). Observou-se que o coeficiente de correlação entre SI na Gt e na Hm foi significativo ($r=0,95^{**}$), demonstrando que a SI ocorre de forma associativa entre esses dois óxidos (mesmas condições pedoambientais na formação da Gt e Hm). Resultados semelhantes foram obtidos por SCHWERTMANN & KÄMPF (1985) e SINGH & GILKES (1992b). Em razão do menor raio iônico do Al em relação ao Fe, o tamanho da cela unitária, principalmente na direção do eixo Z (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989) e o grau de cristalinidade do mineral são reduzidos com a SI.

Para indicar o grau de cristalinidade da Gt, é usada a largura à meia altura (LMH) na direção (111): menores valores de LMH demonstram maior grau de cristalinidade, com menor presença de Al na estrutura (menor SI) (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982). Acompanhando os valores de SI, os menores valores para a LMH da Gt (111) foram observados para os horizontes B e C do CAMBISSOLO (Tabela 8). Desta forma, horizontes não hidromórficos mais jovens desenvolvidos de argilito da Formação Guabirota (região de Curitiba) apresentaram menores teores de argila (Tabela 4), maiores teores de óxidos de Fe e de Al de baixa cristalinidade (extração com OA – Tabela 6), menores teores de óxidos de Fe mais cristalinos (extração com DCB – Tabela 6) e partículas de Gt com menor SI e maior grau de cristalinidade (Tabela).

Nas amostras dos horizontes A e B do LATOSSOLO, foram detectados os maiores teores de Gb (Tabela 7). Nesses mesmos horizontes, verificou-se maior ocorrência de SI na Gt e na Hm (Tabela 8), já que tanto a formação de Gb quanto a SI são favorecidas pela ação do intemperismo nos solos, o que foi demonstrado pela correlação positiva e significativa entre teor de Gb e SI na Gt e Hm ($r=0,94^{***}$ e $0,82^*$, respectivamente). Esta relação estreita também foi observada por outros autores (SCHWERTMANN & KAMPF, 1985; SINGH & GILKES, 1992b e MELO et al., 2001b).

TABELA 8 – DISTÂNCIA INTERPLANAR (d) CORRIGIDA, RELAÇÃO Gt/(Gt + Hm), DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTAL (DMC), SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE Fe POR Al (SI) NA GOETHITA (Gt) E HEMATITA (Hm), SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (SE), LARGURA A MEIA ALTURA E RELAÇÕES ENTRE OS DMC PARA A FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS ⁽¹⁾

AM.	HORIZ	d-corrigido					Gt/(Gt+ Hm)	DMC				SI		SE		LMH	RELAÇÃO DMC ⁽²⁾	
		Gt	Gt	Gt	Hm	Hm		Gt	Gt	Hm	Hm	Gt	Hm	Gt	Hm	Gt		
		(110)	(111)	(130)	(104)	(110)		(110)	(111)	(104)	(110)	Gt	Hm	Gt	Hm	(111)	A	B
		nm						nm				mmolmol ⁻¹		m ² g ⁻¹		°2θ		
1	H	0,413	0,245	*	*	*	1,0	1,7	2,4	*	*	310	138	78,9	nd	0,35	0,7	nd
2	A	0,414	0,243	0,265	0,269	0,251	0,7	1,3	1,6	1,8	2,1	254	113	105,5	63,6	0,51	0,8	0,9
3	B _w	0,415	0,246	0,266	0,267	0,252	0,6	3,5	3,6	4,7	2,4	197	39	39,2	41,4	0,23	1,0	1,9
4	A	0,419	0,246	0,266	0,269	0,252	0,6	1,1	2,1	2,1	2,1	260	100	129,5	59,2	0,34	0,5	1,0
5	B _i	0,419	0,246	0,267	0,268	0,252	0,7	1,6	2,1	1,3	2,1	197	150	85,3	74,7	0,17	0,8	0,8
6	C	0,412	0,244	*	0,268	0,252	0,7	2,3	2,4	2,4	2,1	140	76	59,4	57,6	0,17	1,0	1,1

(1) Largura a meia altura e distância interplanar corrigidas usando NaCl como padrão interno. Relação Gt/(Hm + Gt), DMC, SE e SI calculados com base nos difratogramas de raios-X, segundo metodologias apresentadas por Melo et al. (2001b); * mineral ausente; nd = não determinado devido à baixa intensidade da reflexão.

(2) Relação com base nos valores de DMC: A=DMC Gt(110)/DMC Gt(111) e B=DMC Hm(104)/DMC Hm(110).

4.2.5 Estudo das Características Cristalográficas Ct e Gb por Difractometria de Raios-X (DRX)

Para corrigir as distorções devidas ao aparelho de DRX sobre as distâncias interplanares (d) e largura à meia altura (LMH) da Ct (Tabela 9) e da Gb (Tabela 10), também foi utilizado NaCl como padrão interno.

Para a Ct, os valores de $d(001)$ variaram de 0,716 a 0,728 nm, onde o menor valor foi verificado no horizonte A do LATOSSOLO e o maior, no horizonte A do CAMBISSOLO (Tabela 9). De acordo com TRUNZ (1976) e KOPPI & SKJEMSTAD (1981), as variações nos valores de $d(001)$ são promovidas, normalmente, pela entrada de Fe e outros elementos na estrutura (Si do Al na camada octaédrica) e estão relacionadas com o tamanho da Ct onde partículas menores tendem a apresentar maiores valores de $d(001)$.

A temperatura de desidroxilação (TD) da Ct, determinada por análise térmica diferencial (ATD), variou de 493 a 504°C, com média de 497,8°C. Esse valor foi superior ao encontrado por SINGH & GILKES (1992), de 488°C para a Ct da fração argila de solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas, mas foi inferior ao da Ct padrão (mina de caulim da Geórgia), de 540°C. Segundo os mesmos autores, as variações nos valores de TD estão associadas ao tamanho e grau de desordem estrutural da Ct e condições experimentais.

O menor valor para o índice de cristalinidade de Hughes & Brown para a Ct (ICHB) foi observado no horizonte C do CAMBISSOLO, contrastando com a amostra mais superficial do LATOSSOLO. MELO et al. (2001a) encontraram correlação positiva e significativa entre estágio de intemperismo do solo, grau de cristalinidade (ICHB), tamanho de partícula (DMC) e temperatura de desidroxilação para a Ct. No presente estudo, o coeficiente de correlação entre ICHB e DMC para a Ct foi igual a 0,81*.

TABELA 9 – CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS DA CAULINITA COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X E TEMPERATURA DE DESIDROXILAÇÃO DO MINERAL DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS ⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	d (001)	LMH	DMC	TD	NMC	ICHB
			nm	(001) ° 2θ	(001) nm	° C		
1	ORGANOSSOLO	H	0,719	0,56	14,1	496	19,4	8,1
2	LATOSSOLO	A	0,716	0,43	18,7	493	25,6	12,5
3	LATOSSOLO	B _w	0,723	0,49	16,0	497	22,1	9,2
4	CAMBISSOLO	A	0,728	0,97	8,2	499	11,3	7,2
5	CAMBISSOLO	B _i	0,719	1,08	7,3	504	10,0	7,9
6	CAMBISSOLO	C	0,717	0,77	10,3	498	14,3	6,1

(1) d= distância interplanar; LMH = largura a meia altura corrigidas usando o NaCl como padrão interno; DMC = diâmetro médio do cristal; NMC = número médio de camadas [DMC (001)/d(001)]; ICHB = Índice de cristalinidade de Hughes & Brown (HUGHES & BROWN, 1979); TD = temperatura de desidroxilação obtida por análise térmica

Para a Gb, o DMC encontrado variou entre 9,5 e 55,7 nm (Tabela 10). O valor menor de DMC foi encontrado na amostra do horizonte C do CAMBISSOLO, onde a Gb se encontra nos estágios iniciais de formação. Comportamento oposto foi verificado para as amostras do LATOSSOLO. Portanto, a maior intensidade dos fatores pedogenéticos favoreceu o aumento no teor e no tamanho das partículas do mineral (r entre teor e DMC de Gb = 0,84*).

A correlação não significativa entre DMC e TD para a Gb (r = -0,30) indica que a desidroxilação do mineral independe do tamanho das partículas, concordando com resultados obtidos por MELO (1998).

Ao se comparar com os óxidos de Fe, a Gb apresentou, de uma maneira geral, maior DMC, confirmando resultados encontrados por NETTO (1996) e FONTES (1988). Essa observação demonstra que os óxidos de Fe possuem maior capacidade de adsorção de metais que a Gb, visto que um menor DMC implica maior SE.

TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRAFICAS DA GIBBSITA COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DE AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA E TEMPERATURA DE DESIDROXILAÇÃO DO MINERAL DA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	d (002)	LMH (002)	DMC (002)	TD
			nm	$^{\circ} 2\theta$	nm	$^{\circ} C$
1	ORGANOSSOLO	H	0,483	0,29	27,7	274
2	LATOSSOLO	A	0,481	0,22	36,8	283
3	LATOSSOLO	B _w	0,484	0,14	55,7	285
4	CAMBISSOLO	A	0,483	0,43	18,7	277
5	CAMBISSOLO	B _i	0,483	0,29	27,8	278
6	CAMBISSOLO	C	0,483	0,84	9,5	291

(1) d = distância interplanar Gb(002) ; LMH = largura a meia altura corrigidas usando o NaCl como padrão interno; LMH (002) da Gb; DMC diâmetro médio do cristal, DMC (002) da Gb; TD = temperatura de desidroxilação obtida pela análise térmica

4.3 CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO (CMA) DE Zn⁺² E Pb⁺²

Nas determinações da capacidade máxima de adsorção (CMA) de Zn⁺² e Pb⁺², deve-se levar em consideração que anteriormente à adição dos metais pesados, o solo já apresentava Zn e Pb provenientes do material de origem ou deposições externas. Assim, é necessário considerar os teores naturais de Zn e Pb das amostras (Tabela 11). Os teores foram inferiores aos apresentados por DAVIES (1980) e MELO (1998)

em solos originados de diferente material de origem. O horizonte H do ORGANOSSOLO apresentou maiores teores de Zn e de Pb devido ao alto potencial de adsorção da matéria orgânica. Nas amostras do LATOSSOLO, os teores de Zn e Pb aumentaram com a profundidade, indicando que seu conteúdo está mais associado ao material de origem do que a deposições atmosféricas ou de fontes antropogênicas.

Devido aos baixos teores naturais de Zn e Pb dos solos (Tabela 11), não se espera interferência significativa na determinação da capacidade máxima de adsorção destes metais. Outro fator importante é que grande parte dos teores totais de Zn e Pb encontra-se na estrutura dos minerais, portanto fora do complexo sortivo do solo.

TABELA 11 – TEORES TOTAIS DE Zn E Pb DAS AMOSTRAS DOS SOLOS EM CONDIÇÕES NATURAIS (SEM INCUBAÇÃO COM OS METAIS)⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	mg kg ⁻¹	
			Zn	Pb
1	ORGANOSSOLO	H	6,3	2,1
2	LATOSSOLO	A	4,1	0,6
3	LATOSSOLO	B _w	6,6	1,1
4	CAMBISSOLO	A	5,4	1,2
5	CAMBISSOLO	B _i	4,3	0,8
6	CAMBISSOLO	C	5,7	0,6

(1) Digestão total segundo LIM & JACKSON (1986).

Os valores de CMA de Zn⁺² e Pb⁺² variaram de 20.081 a 29.242 mg kg⁻¹ e de 6.439 a 22.148 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 12). O menor valor foi encontrado para a amostra do horizonte C do CAMBISSOLO e o maior, para a amostra do horizonte H do ORGANOSSOLO. Por outro lado, observou-se alta capacidade de adsorção de metais no horizonte H do ORGANOSSOLO. HARTER (1979) encontrou valores para capacidade máxima de adsorção de Pb em solos dos EUA entre 1.450 e 52.629 mg kg⁻¹. Já ZIMDAHL & SKOGERBOE (1977) observaram que a CMA de Pb de solos de várias regiões dos EUA variou entre 3.108 e 29.008 mg kg⁻¹. Para solos brasileiros, PIERANGELI (1999) encontrou valores entre 2.115 e 19.465 mg kg⁻¹.

A quantidade de matéria orgânica nas amostras (Tabela 5) foi determinante na CMA dos metais, onde os maiores valores foram obtidos no ORGANOSSOLO. O

mesmo pode se observar nas duas outras classes, pois os valores de CMA foram mais altos nos horizontes superficiais, e foram decrescendo em profundidade.

TABELA 12 – CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Zn^{+2} E Pb^{+2} DOS SOLOS

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	CMA Zn^{+2} e Pb^{+2}	
			Zn^{+2}	Pb^{+2}
			mg kg ⁻¹	
1	ORGANOSSOLO	H	29.242	22.148
2	LATOSSOLO	A	25.951	8.420
3	LATOSSOLO	B _w	25.599	7.248
4	CAMBISSOLO	A	28.718	8.286
5	CAMBISSOLO	B _i	21.126	7.041
6	CAMBISSOLO	C	20.081	6.439

Contudo, quando se considera o conjunto das amostras, teor de argila foi o único parâmetro que apresentou correlação significativa e positiva com a CMA de Zn ($r=0,83^*$), refletindo a importância desta fração nas reações físico-químicas que ocorrem no solo (WUTKE & CAMARGO, 1972, BRADY & BUCKMANN, 1983). Mesmo não sendo significativo, obteve-se o valor do coeficiente de correlação entre CMA de Zn e teor de carbono orgânico igual a 0,75.

Apesar de os óxidos de Fe e de Al estarem diretamente relacionados com o aumento na adsorção de íons (PIERANGELI, 1991 e FONTES, 1991a), não houve correlações significativas da CMA de Zn com teores e características da Hm, Gt e Gb, teor de Fe_2O_3 -DCB e relação Fe_2O_3 -OA/ Fe_2O_3 -DCB. Entretanto, segundo HIEMSTRA et al. (1989), McBRIDE (1994) e PIERANGELI (1991), vários importantes óxidos/hidróxidos exibem faces de cristal que não desenvolvem cargas, devido à presença de grupos que não são reativos em uma larga faixa de pH ou devido à presença de dois grupos superficiais carregados que interagem entre si, um anulando a carga do outro. Assim, como o PCZ dos óxidos e hidróxidos de Fe e de Al situa-se em faixa de pH entre 8 e 10 (FONTES et al. 2001), a adsorção de Zn foi prejudicada pelo fato de, durante a determinação da CMA, o pH da solução ter sido mantido em 5,5, onde parte dos sítios de adsorção já estaria ocupado por H^+ .

Já para o Pb^{+2} , o maior coeficiente de correlação foi verificado entre CMA e teor de carbono orgânico ($r=0,96^{***}$), atribuído a grande afinidade entre o metal e a fração

húmica da matéria orgânica, comportamento observado por MALAVOLTA (1967) e GOMES et al. (1997).

Com relação a mineralogia da fração argila, o aumento nos teores de Ct resultou em uma maior capacidade de adsorção de Pb no solo ($r=0,80^*$). Da mesma forma, considerando apenas as amostras do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO (5 amostras), verificou-se correlação positiva entre CMA de Pb e teores de Fe_2O_3 -DCB, que representa a quantidade total de Gt e Hm na amostra ($r=0,76$). Devido a grande área superficial dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade e maior quantidade de sítios de adsorção (McKEAGUE & DAY, 1966), o aumento na relação Fe_2O_3 -OA/ Fe_2O_3 -DCB implicou no incremento da CMA de Pb das amostras ($r=0,99^{***}$). Outro parâmetro que demonstra a relação inversa entre cristalinidade e adsorção de Pb foi a correlação significativa e positiva da CMA do metal com a largura à meia altura (LMH) da Gt(111) ($r=0,90^*$). Quanto maior o valor de LMH, menor a cristalinidade, maior a superfície específica e, conseqüentemente, maior a CMA de Pb.

No presente trabalho, foram estudados solos em diferentes estágios de desenvolvimento e oriundos de diferentes condições ambientais. Nesse caso, segundo SPOSITO (1989) é difícil distinguir a contribuição de cada um de seus componentes na adsorção de cátions metálicos. Também, segundo PIERANGELI (1999), mesmo em se tratando de minerais puros, a capacidade de adsorção de um determinado óxido depende do seu grau de cristalinidade, que é extremamente variável com a idade e condições ambientais de sua formação.

4.4 TEORES DE Zn^{+2} e Pb^{+2} OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES FRACIONADAS DAS AMOSTRAS DOS SOLOS

Após o período de incubação (separadamente) de sais de Zn^{+2} e Pb^{+2} com as amostras de solo, procedeu-se a extração seqüencial e seletiva dos metais visando complementar a informação da CMA das mesmas. Maiores riscos de poluição do nível freático estão associados ao predomínio de sítios não específicos de adsorção.

4.4.1 Zinco

A primeira fração extraída foi o Zn na SOLUÇÃO DO SOLO, com teores entre 4.301,9 e 4.657,0 $\mu g\ cm^{-3}$ (Tabela 13). O Zn em solução encontra-se prontamente disponível para ser lixiviado.

Na fração TROCÁVEL, foi extraído o Zn retido por forças eletrostáticas (adsorção não específica) presentes nas cargas negativas das argilas por meio de reações de troca. O cátion trocador utilizado foi o Ba^{+2} . Nessa fase foi observada grande diminuição do teor de Zn^{+2} extraído (Tabela 13). O potencial de contaminação dessa forma de Zn no solo pode aumentar com a utilização agrícola, pois a aplicação de nutrientes catiônicos pode promover a troca do Zn adsorvido, liberando o metal para a solução do solo.

A maior parte do Zn extraído nos diferentes tratamentos seqüenciais ficou entre as primeiras formas (solúvel e trocável) em todas as amostras (Figura 9). Conforme descrito por ANDRÉ et al. (2003), o Zn é um elemento relativamente móvel, portanto é encontrado predominantemente nas frações solúvel e trocável. Estes resultados estão de acordo com estudos realizados por NASCIMENTO (2002), onde o Zn em ensaios de longa duração (5-20 anos) encontrava-se predominantemente ligado a óxidos de Fe e de Al, enquanto o mais recentemente adicionado (30 a 360 dias) apresentava maiores teores nas formas mais reativas (solúvel e trocável). A redução da solubilidade do Zn^{+2} em função do tempo também foi observada por AMARAL SOBRINHO (1997).

Conforme esperado, na amostra do ORGANOSSOLO e nas amostras do horizonte A do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO, foi extraído maior teor de Zn pelo NaClO (Zn^{+2} ligado a matéria orgânica (Zn-MO)), em relação aos demais horizontes.

O Zn^{+2} ligado aos hidróxidos de Al (Zn-OAl) foi extraído utilizando solução de NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 5). Nas amostras do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO, os teores de Zn-OAl apresentaram decréscimo com a profundidade (Tabela 13), acompanhando a diminuição dos teores de Gb. Entretanto, os coeficientes de correlação de Pearson entre a forma Zn-OAl e teor e DMC da Gb não foram significativos ($r=0,10$ e $0,30$ respectivamente). Assim, outras particularidades da Gb, como cristalinidade e forma, devem ter interferido na adsorção de Zn^{+2} pelos óxidos de Al.

Os extratores oxalato de amônio e ácido oxálico foram empregados para a extração do Zn^{+2} ligado, principalmente, aos óxidos de Fe e Mn amorfos, por meio de reações de complexação; já o ácido ascórbico extrai preferencialmente o Zn^{+2} adsorvido aos óxidos de Fe mais cristalinos (Gt e Hm) (SHUMAN, 1985). O mais alto teor de Zn-OFe foi obtido no horizonte C do CAMBISSOLO, o qual também apresentou maior teor de óxidos de Fe de baixa cristalinidade, demonstrando a maior capacidade de adsorção deste tipo de mineral. As correlações significativas e negativas entre Zn-OFe e SI na Gt e SI na Hm ($r= -0,90^*$ e $-0,87^*$, respectivamente), podem indicar que os extratores não foram eficientes na liberação do Zn^{+2} fortemente ligado às cargas negativas dos óxidos de Fe com alta SE. A fração ligada aos óxidos de Fe foi, entre as formas de adsorção específica, a que mais reteve o metal (Tabela 13 e Figura 9).

O baixo teor de Zn^{+2} encontrado nas formas Zn-OAl e Zn-OFe também pode ser atribuído, além do tempo insuficiente para maior adsorção, ao pH do solo onde foi realizada a incubação (pH natural das amostras de solo – Tabela 5). Conforme visto anteriormente, a adsorção a estas 3 frações é realizada em função de cargas dependentes de pH (FONTES et al. 2001). A faixa de pH onde foi realizada a incubação (pH em torno de 5,0) é inferior aos PCZ dos óxidos de Fe e de Al (acima de 8,0) e, dessa forma, houve diminuição na disponibilidade de sítios de adsorção de Zn^{+2} .

As formas de Zn que resistiram a todas as extrações prévias foram determinadas por digestão total das amostras (Zn – RESIDUAL). As possíveis fontes do metal nessa fase são: (a) Zn herdado do material de origem, encontrado na estrutura de minerais silicatados e óxidos de Fe e de Al nas diferentes frações do solo; (b) Zn retido

fortemente na superfície dos componentes da fração húmica e dos óxidos de Fe e de Al cristalinos. A extração desses constituintes foi apenas parcial, devido à natureza dos tratamentos usados (Figura 5). Por exemplo, a extração completa dos óxidos de ferro é obtida apenas com a utilização de agentes redutores mais fortes, como ditionito de sódio (DCB); e (c) Zn adsorvido especificamente à borda hidroxilada da camada octaédrica da Ct. Na análise seqüencial proposta por MANN & RITCHIE (1993), com adaptações propostas por GOMES et al. (1997), não havia método específico para a remoção deste mineral.

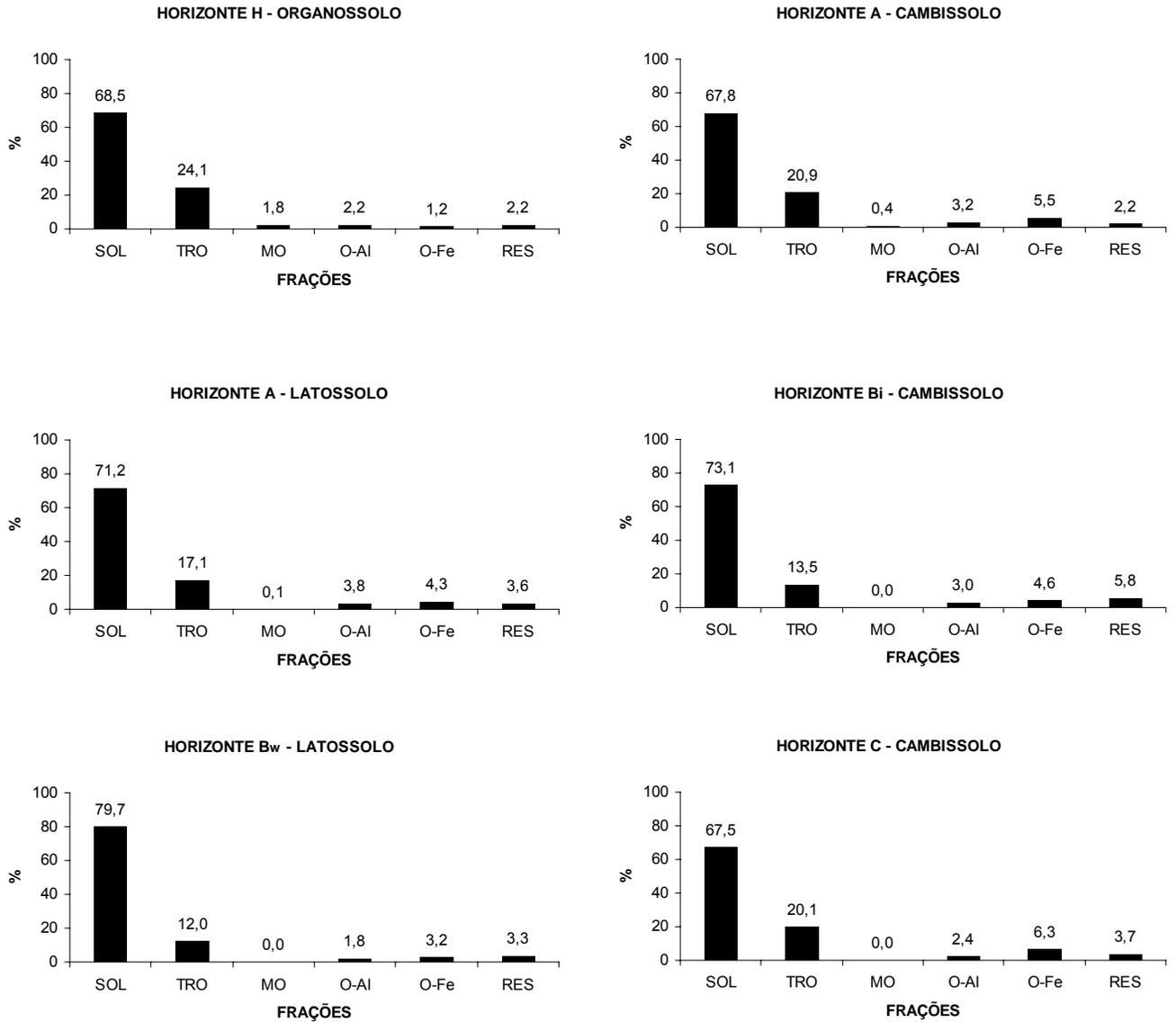
TABELA 13 - TEORES DE Zn OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES SEQÜENCIAIS NAS AMOSTRAS DOS SOLOS⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	FRAÇÕES					
			SOLÚVEL	TROCÁVEL	MATERIA ORGÂNICA	HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO	ÓXIDOS DE FERRO	RESIDUAL
			$\mu\text{g cm}^{-3}$					
1	ORGANOSSOLO	H	4.393,9	1.543,7	113,1	142,7	75,0	138,9
2	LATOSSOLO	A	4.657,0	1.122,8	6,0	246,1	278,6	232,5
3	LATOSSOLO	B _w	4.492,6	674,4	*	100,8	180,7	188,5
4	CAMBISSOLO	A	4.400,5	1.359,5	29,0	205,0	355,1	143,1
5	CAMBISSOLO	B _i	4.547,4	838,9	*	188,5	285,1	362,3
6	CAMBISSOLO	C	4.301,9	1.282,8	*	155,6	400,8	228,2

(1) Extração seqüencial descrita por MANN & RITCHIE (1993), com modificações apresentadas por GOMES et al., (1997).

* valores não determinados devido à sensibilidade do aparelho (espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite - limite de detecção = $0,01 \mu\text{g cm}^{-3}$).

FIGURA 9 - PORCENTAGEM DE Zn^{+2} SOLÚVEL (SOL), TROCÁVEL (TRO), MATÉRIA ORGÂNICA (MO), HÍDRÓXIDOS DE Al (OAl), ÓXIDOS DE Fe (OFe) E RESIDUAL (RES), EM RELAÇÃO AO TOTAL EXTRAÍDO NAS ANÁLISES SEQUENCIAIS, NAS AMOSTRAS DOS SOLOS



4.4.2 Chumbo

Os teores de Pb^{+2} na SOLUÇÃO DO SOLO (Pb-SOL) variaram de $140,9 \mu\text{g cm}^{-3}$, para o horizonte A do CAMBISSOLO a $613,1 \mu\text{g cm}^{-3}$, para o horizonte B do LATOSSOLO (Tabela 14). Os menores teores do metal na solução do solo são resultados da maior capacidade adsortiva dos colóides do solo, onde se deve levar em conta o teor e a qualidade das frações argila e húmica. O efeito mais pronunciado foi que o aumento da SE da Gt implicou na redução do teor de Pb na solução do solo ($r=0,94^{**}$).

Na fração Pb^{+2} – TROCÁVEL (Pb-TRO), o teor do metal extraído oscilou entre $468,0 \mu\text{g cm}^{-3}$, para a amostra do horizonte B do LATOSSOLO e $1.086,0 \mu\text{g cm}^{-3}$, para a amostra do horizonte H do ORGANOSSOLO. Salienta-se também o alto teor de Pb-TROCÁVEL de $1.044,7 \mu\text{g cm}^{-3}$ obtido no horizonte C do CAMBISSOLO (Tabela 14). Como resultado, verificou-se estreita correlação entre a forma Pb-TROCÁVEL e os valores de atividade da fração argila e CTC Total ($r=0,82^*$ e $0,99^{***}$, respectivamente). No CAMBISSOLO, a adsorção na forma TROCÁVEL aumentou com a profundidade, pois os horizontes inferiores, por serem menos intemperizados, apresentam maiores valores de CTC Total (Tabela 5), associados a presença de mineral do tipo 2:1 com alta atividade (vermiculita) (Tabela 7). O Pb-TRO também apresentou correlação significativa com DMC da Gt (111) ($r=0,84^*$), pois um aumento no DMC do óxido de Fe diminui a adsorção específica, favorecendo a adsorção não específica.

Assim como observado para Zn-MO, foi extraído maior teor de Pb na fração ligada à matéria orgânica (Pb-MO) na amostra do ORGANOSSOLO e nas amostras do horizonte A do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO (r entre Pb-MO e teor de carbono orgânico = $0,99^{***}$). Dessa forma, foi demonstrado o diferencial da presença desse componente na adsorção de metais pelo solo. Foram encontrados maiores teores de Pb-MO (Tabela 14) do que Zn-MO (Tabela 13) devido à maior afinidade de Pb pela matéria orgânica, também observada por SILVA (1999).

O maior teor para a forma Pb ligado aos hidróxidos de Al (Pb-OAl) foi verificado para o horizonte H do ORGANOSSOLO (Tabela 14). Provavelmente, as condições de

hidromorfismo favoreceram a presença de formas menos cristalinas de óxidos de Al, com maiores área superficial e capacidade de adsorção. Desta forma, não se verificou correlação entre Gb (óxido de Al cristalino) e a forma Pb-OAl ($r=-0,18$).

Maiores teores de Pb-OfFe foram extraídos das amostras do horizonte B do LATOSSOLO e horizonte C do CAMBISSOLO (Tabela 14). Ao se observar as correlações entre Pb-OfFe e teor de carbono orgânico ($r=-0,94$) e entre Pb-OfFe e Pb-MO ($r= -0,82^*$), conclui-se há uma competição entre matéria orgânica e óxidos de Fe pela adsorção do metal. Apesar de não terem sido encontradas correlações entre Pb-OfFe e teores e características dos óxidos de Fe mais cristalinos, houve correlação significativa entre Pb-TRO e SI na Gt e Hm ($r = -0,90^*$ e $-0,98^{**}$, respectivamente). Dessa maneira, ao aumentar a SI na Gt e Hm, diminui seu tamanho e também sua cristalinidade, aumentando a sua superfície específica e conseqüentemente a adsorção específica aos óxidos de Fe, diminuindo o teor adsorvido de forma não específica.

As formas de Pb que resistiram a todas as extrações prévias foram determinadas por digestão total das amostras (Pb – RESIDUAL). Provavelmente, grande parte da fração residual foi proveniente da fração húmica que resistiu a extração com NaClO, já que houve correlação significativa entre Pb-RES e teor de carbono orgânico ($r=0,94^{**}$), e os maiores teores de Pb-RES foram observados para o horizonte H do ORGANOSSOLO e horizonte A do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO (Tabela 14).

Conforme descrito em ANDRÉ et al. (2003), o Pb^{+2} é um elemento de baixa mobilidade, sendo adsorvido, principalmente, nas frações óxidos de Fe, matéria orgânica e residual. Esta maior estabilidade e interação mais forte do Pb^{+2} com os componentes orgânicos e minerais ficam evidentes quando se considera a contribuição de cada forma do metal no total extraído nas análises seqüenciais e seletivas (Figura 10), diferenciando do comportamento do Zn^{+2} (Figura 9). No ORGANOSSOLO, a maior parte do Pb^{+2} foi adsorvida pelos hidróxidos de Al, dificultando a troca do metal com outros cátions polivalentes (adsorção específica).

De maneira geral, a adsorção de Pb^{+2} no LATOSSOLO foi mais estável que no CAMBISSOLO (Figura 10), devido ao predomínio do metal na formas matéria orgânica, óxidos de Fé e de Al e residual na primeira classe de solo. Nesta última classe de solo,

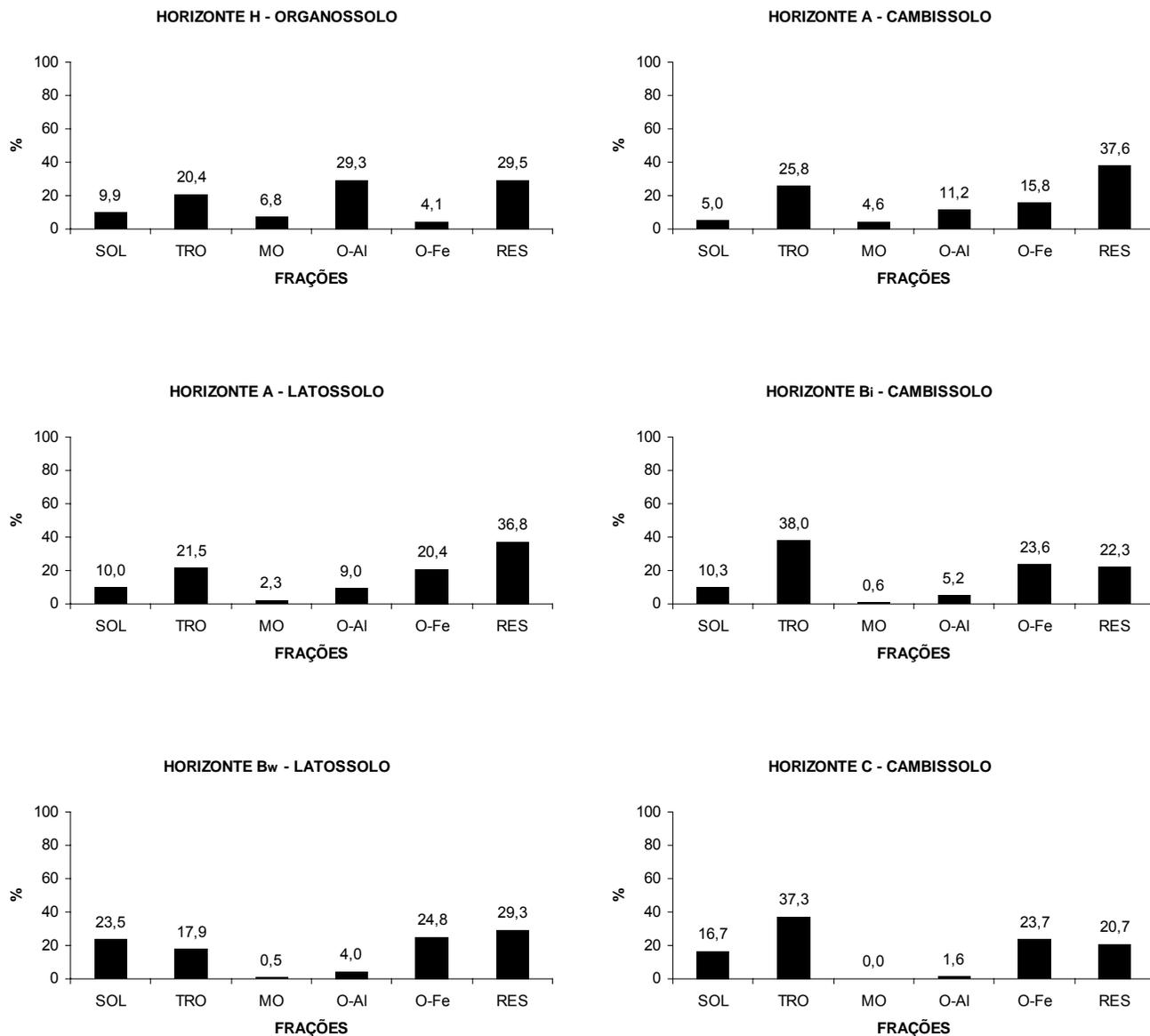
maiores teores de Pb^{+2} adsorvido nas formas TROCÁVEL e SOLÚVEL foram relacionados com a CTC dos minerais 2:1, principalmente para os horizontes subsuperficiais. Apenas o horizonte A do CAMBISSOLO, mais intemperizado, apresentou menos Pb^{+2} ligado às formas de adsorção não específica. Este comportamento é acompanhado pela distribuição de minerais na fração argila, onde se verificou um decréscimo consistente nos teores de óxidos de Fe (Gt e Hm) e de Gb com a profundidade do solo (Tabela 7).

TABELA 14 - TEORES DE Pb OBTIDOS NAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS ⁽¹⁾ NA FRAÇÃO ARGILA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS⁽¹⁾

AMOSTRA	CLASSE	HORIZONTE	FRAÇÕES					
			SOLÚVEL	TROCÁVEL	MATÉRIA ORGÂNICA	HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO	ÓXIDOS DE FERRO	RESIDUAL
			$\mu\text{g cm}^{-3}$					
1	ORGANOSSOLO	H	525,0	1.086,0	362,7	1562,7	217,0	1.571,9
2	LATOSSOLO	A	291,2	621,2	66,1	259,3	590,2	1.067,4
3	LATOSSOLO	B _w	613,1	468,0	13,4	103,8	646,7	765,0
4	CAMBISSOLO	A	140,9	730,8	130,8	316,3	446,5	1.062,3
5	CAMBISSOLO	B _i	234,4	863,4	12,9	118,1	537,5	508,6
6	CAMBISSOLO	C	468,0	1.044,7	1,3	45,0	664,4	581,4

(1) Extração sequencial descrita por MANN & RITCHIE (1993), com modificações apresentadas por GOMES et al., (1997).

FIGURA 10 - PORCENTAGEM DE Pb^{+2} SOLÚVEL (SOL), TROCÁVEL (TRO), MATÉRIA ORGÂNICA (MO), HIDRÓXIDOS DE Al (OAI), ÓXIDOS DE Fe (OFe) E RESIDUAL (RES), EM RELAÇÃO AO TOTAL EXTRAÍDO NAS ANÁLISES SEQUENCIAIS, NAS AMOSTRAS DOS SOLOS



5 CONCLUSÃO

A fração argila foi predominante na textura dos solos, onde os teores variaram de 356 a 669 g kg⁻¹. Esse predomínio já era esperado em função de o argilito da Formação Guabirotuba originar, invariavelmente, solos de textura argilosa a muito argilosa. Ao observar-se o aumento da fração silte com a profundidade no CAMBISSOLO, verificou-se claramente o decréscimo vertical do grau de intemperização do solo.

Os solos estudados apresentaram-se todos ácidos, com pH entre 4,3 e 3,4. Verificou-se valores de saturação por Al acima de 50 % nas camadas subsuperficiais do CAMBISSOLO e no ORGANOSSOLO, entretanto, no LATOSSOLO e no horizonte A do CAMBISSOLO, a ação mais intensa do intemperismo fez com que o Al naturalmente presente no material de origem fosse destinado à formação de gibbsita (Gb).

O quartzo foi o único mineral identificado nas frações areia e silte, devido a sua grande resistência ao intemperismo. Na fração argila, verificou-se o predomínio de caulinita (Ct), com teores variando de 661,7 a 820,8 g kg⁻¹. Dessa forma, processos físico-químicos importantes nos solos foram fortemente influenciados por esse mineral, cuja carga é dependente de pH. A Gb também foi um importante constituinte dos horizontes mais intemperizados, e seu teor variou entre 81,0 e 219,6 g kg⁻¹. Entretanto, foi observado que os horizontes mais desenvolvidos apresentaram maior teor do mineral que os menos desenvolvidos.

A quantidade de material com menor cristalinidade foi menor para o LATOSSOLO e maior para o CAMBISSOLO, ficando o ORGANOSSOLO em uma posição intermediária. Esse material foi constituído principalmente por Al, com menor participação de minerais de Fe. Observou-se que, para uma mesma classe de solo, a quantidade de material menos cristalino aumentou com a profundidade, sendo que a amostra que apresentou maior teor desse material foi a do horizonte C do CAMBISSOLO. Os teores de Fe₂O₃ associados com minerais de Fe mais cristalinos variaram de 0,5 a 114,1 g kg⁻¹, e essa amplitude foi causada pela baixa quantidade de óxidos de Fe na forma cristalina do ORGANOSSOLO. Entretanto,

com exceção da amostra do ORGANOSSOLO, onde a maior quantidade de matéria orgânica determinou maiores teores de material menos cristalino, houve predomínio das formas mais cristalinas dos óxidos de Fe e Al.

A quantidade de hematita (Hm) e goethita (Gt) obtida nos solos foi baixa, quando comparada a solos derivados de material de origem rico em ferro. Devido a elevada redução do Fe, causada pelo ambiente anaeróbico, a quantidade de Fe na forma oxidada foi extremamente baixa no ORGANOSSOLO, suficiente apenas para a formação de pequenas quantidades de Gt. Nas demais amostras, os teores de Hm foram inferiores aos de Gt, devido a pobreza do material de origem associado ao clima frio e úmido. A amostra do horizonte C do CAMBISSOLO foi, entre os solos bem drenados, a que apresentou menores teores de Hm e Gt, pois seu baixo estágio de desenvolvimento implicou tempo insuficiente para intemperismo dos minerais primários e cristalização dos óxidos de Fe.

A alta concentração de Al nos horizontes dos solos favoreceu a formação de vermiculita com hidróxi entre camadas (VHE) nos solos mais intemperizados, o que tornou-se importante para os processos físico-químicos, pois o mineral apresenta altas CTC e superfície específica (SE). Já nos horizontes B e C do CAMBISSOLO, o processo pedogenético foi suficiente apenas para formação de vermiculita em fase separada, sem permitir a formação das ilhas de Al-hidróxi nas entrecamadas do mineral. Nesses mesmos solos, verificou-se reflexões de alta intensidade de vermiculita/esmectita, justificando a alta capacidade de expansão e contração normalmente observada nestas camadas de solo;

Através do estudo das características cristalográficas da Hm e Gt por DRX, observou-se que os valores da relação $Gt/(Gt + Hm)$ foram maiores que 0,60, evidenciando o predomínio da Gt. No ORGANOSSOLO, o baixo teor de Fe e o hidromorfismo determinaram a ausência de Hm. Em relação ao tamanho desses minerais, observou-se que as partículas de Hm foram maiores que as de Gt, além de apresentarem menor grau de substituição isomórfica (SI) de Si por Al, o que resultou em menor SE para a Hm. Já a Gb apresentou maior tamanho em relação aos óxidos de Fe, principalmente, nos horizontes mais intemperizados (alta correlação entre teor e tamanho do mineral).

Nas amostras dos horizontes mais intemperizados foram detectados maiores teores de Gb; nesses mesmos horizontes, verificou-se maior ocorrência de SI na Gt e Hm, o que mostra uma relação estreita entre presença de Gb e SI.

As amostras do LATOSSOLO apresentaram cristais de Ct com maior tamanho que as do CAMBISSOLO, o que leva à conclusão de que o maior intemperismo favoreceu a formação de Ct. Os solos mais jovens apresentaram menores valores de ICHB devido ao fato de o mineral apresentar maior nível de desordem estrutural quanto menor for o seu estágio de desenvolvimento.

Em relação a Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) de Zn^{+2} e Pb^{+2} , o menor valor foi encontrado no horizonte C do CAMBISSOLO e o maior, para o ORGANOSSOLO. Salientou-se assim a alta capacidade de adsorção de metais no ORGANOSSOLO. Os solos apresentaram maior capacidade de retenção de Zn^{+2} , sendo a fração argila o constituinte mais importante na adsorção do metal. Já a retenção de Pb^{+2} , também medida pela CMA, foi definida pelo teor de matéria orgânica e óxidos de Fe e de Al de baixa cristalinidade.

Observou-se que a matéria orgânica foi fator diferencial na adsorção de metais pesados, sendo observada no ORGANOSSOLO maior capacidade máxima de adsorção de Zn^{+2} e Pb^{+2} . Salientou-se também que no ORGANOSSOLO e no horizonte A do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO foram extraídos os maiores teores de Zn e Pb ligados à matéria orgânica.

A maior parte do Zn^{+2} extraído nos diferentes tratamentos seqüenciais ficou entre as formas menos estáveis (solúvel e trocável) em todas as amostras, demonstrando a tendência do elemento em apresentar-se nas formas mais reativas no solo quando em ensaios de curta duração. Nas amostras do LATOSSOLO e do CAMBISSOLO, houve decréscimo do Zn^{+2} ligado aos óxidos de Al com a profundidade, acompanhando a diminuição nos teores de Gb. Em relação ao Zn^{+2} ligado aos óxidos de Fe, o mais alto teor foi obtido no horizonte C do CAMBISSOLO, o qual também apresentou maior teor deste mineral com baixa cristalinidade, demonstrando a maior capacidade de adsorção deste tipo de mineral. Os óxidos de Fe foram os que mais retiveram o metal, dentre as formas de adsorção específica.

As possíveis fontes de Zn^{+2} na forma RESIDUAL são: (a) Zn herdado do material de origem, encontrado na estrutura de minerais silicatados e óxidos de Fe e de Al nas diferentes frações do solo; (b) Zn retido fortemente na superfície dos componentes da fração húmica e dos óxidos de Fe e de Al cristalinos e (c) Zn adsorvido especificamente à borda hidroxulada da camada octaédrica da Ct.

A quantidade de Pb^{+2} na solução do solo foi bem menor do que a de Zn^{+2} , resultado da maior capacidade adsortiva dos colóides do solo a esse elemento. O efeito mais pronunciado foi que o aumento da SE da Gt implicou na redução do Pb nessa fase.

Salientou-se o alto teor de Pb-TROCÁVEL obtido no horizonte C do CAMBISSOLO, demonstrando estreita correlação entre essa forma e os valores de atividade da fração argila e CTC Total, o que foi confirmado pelo fato de, ainda no CAMBISSOLO, a adsorção na forma TROCÁVEL ter aumentado com a profundidade. Essa mesma forma de adsorção também apresentou correlação significativa e positiva com o diâmetro médio do cristal (DMC) da Gt, já que o aumento no DMC do óxido de Fe favorece a adsorção não específica.

O maior teor de Pb^{+2} ligado aos hidróxidos de Al foi obtido no ORGANOSSOLO, relacionado com o fato de as condições de hidromorfismo terem provavelmente favorecido a presença de formas menos cristalinas de óxidos de Al, com maiores área superficial e capacidade de adsorção do metal.

Os maiores teores de Pb ligado aos óxidos de Fe (Pb-OFe) foram encontrados nas amostras do horizonte B do LATOSSOLO e horizonte C do CAMBISSOLO. Também observou-se competição entre matéria orgânica e óxidos de Fe pela adsorção do Pb^{+2} , já que as correlações de Pb-OFe com teor de carbono orgânico e Pb^{+2} adsorvido pela matéria orgânica foram significativas e negativas. Apesar de não terem sido encontradas correlações entre Pb-OFe e teores e características dos óxidos de Fe mais cristalinos, o aumento da SI na Gt e Hm causou aumento na sua SE, tendo como consequência aumento na capacidade de adsorção de Pb^{+2} .

De maneira geral, a adsorção de Pb^{+2} no LATOSSOLO foi mais estável que no CAMBISSOLO, devido ao predomínio do metal nas formas matéria

orgânica, óxidos de Fe e Al e residual na primeira classe de solo. Nesta última classe, os maiores teores de Pb^{+2} nas formas TROCÁVEL e SOLÚVEL foram relacionados com a CTC dos minerais 2:1.

As extrações seqüenciais e seletivas evidenciaram comportamento distinto na adsorção dos metais. A retenção do Zn^{+2} foi preferencialmente de forma não específica e a adsorção de Pb^{+2} foi mais estável devido a ligação com a matéria orgânica e óxidos de Fe e Al (adsorção específica). Assim, verificou-se a seguinte seqüência decrescente da capacidade dos solos de reter Pb^{+2} , aumentado, assim, o potencial de lixiviação do metal: Organossolo > Latossolo > Cambissolo. Com relação a retenção de Zn^{+2} , os solos tiveram comportamentos semelhantes.

GLOSSÁRIO

C/N = relação carbono/nitrogênio

CC = capacidade de campo

CMA = capacidade máxima de adsorção

$\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ = centimol de carga por kilograma

Ct = caulinita

CTA = capacidade de troca de ânions

CTC = capacidade de troca de cátions

DCB = ditonito de sódio - citrato de sódio - bicarbonato de sódio

DMC = diâmetro médio do cristal

Gb = gibbsita

Gt = goethita

Hm = hematita

ICHB = índice de cristalinidade de Hugues & Brown

LMH = largura à meia altura

Minerais 1:1 = minerais filossilicatados, formados por uma folha de tetraedros de silício sobreposta a uma folha de octaedros de alumínio

Minerais 2:1 = minerais filossilicatados, constituídos por duas folhas de tetraedros de silício intermeadas por uma folha de octaedros de alumínio

NMC = número médio de camadas

OA = oxalato de amônio

PCZ = ponto de carga zero

SE = superfície específica

SI = substituição isomórfica

ATD = análise térmica diferencial

TD = temperatura de desidroxilação

TFSA = terra fina seca ao ar

ATG= análise termo-gravimétrica

VHE = vermiculita com hidróxi entre lamelas

DRX = difratometria de raios-X

6. REFERÊNCIAS

ALLEN, B.L. & HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds). **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 199-264, 1989.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley, 1990. 339p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, p. 9-16, 1997.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 345-353, 1998.

ANDRÉ, E.M.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; PALMA, L.A.S. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.3, 2003.

ARCHELA, E. **Faciologia e ambiente de sedimentação**. São Paulo. Projeto de pesquisa - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Inédito. 1986.

BARNHISEL, R.I. & BERTSC, P.M. Chlorites and hidroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds). **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 729-788, 1989.

BESOAIN, E. **Mineralogía de arcillas de suelos**. San José: Instituto Interamericano de Cooperativas para la Agricultura, 1985. 1205 p.

BIGARELLA, J.J. & SALAMUNI, R. **Caracteres texturais dos sedimentos da Bacia de Curitiba**. Geologia. Boletim da UFPR. Curitiba, N. 7:1-164, 1962.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds). **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 675-728, 1989.

BOSZCZOWSKI, R.B. **Avaliação da tensão lateral de campo de argilas sobreadensadas: ensaios de laboratório com um solo da Formação Guabirotuba**. Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2001. 286 p. (Tese de Mestrado).

BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7^a. ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989.

BRADY, N.C. & BUCKMAN, H.O. **Natureza e propriedades dos solos**. 6^a. ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983.

CAMARGO, O.A. Reações e interações de micronutrientes no solo. Em: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P (Eds). **Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1., Jaboticabal, 1988**. Anais. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. Em: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Eds) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, p.89-124, 2001.

CARVALHO FILHO, A. **Caracterização mineralógica, química e física de solos de suas unidades de paisagem do planalto de Viçosa – MG**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1989. 114 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1989.

CHEN, P.Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. **Department of natural resources geological survey, occasional paper 21**. State of Indiana. Bloomington, Indiana, 1977.

CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **J. Env. Quality**, 25:69-79, 1996.

COMERFORD, N.B., HARRIS, W.G., LUCAS, D. Release of nonexchangeable potassium from a highly weathered, forested Quartzipsamment. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.54, p. 1421-1426, 1990.

COOK, N. & HENDERSHOT, W.H. The problem of establishing ecologically based soil quality criteria: The case of lead. **Can. J. Soil Sci.**, 76:335-342, 1996.

CURI, N. & FRANZEMEIER, D.P. Toposequense of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 48:341-346, 1984.

DAVIES, B.E. (Ed). **Applied Soil Trace Elements**. Wiley, Chichester, 1980. 424p.

DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley, p.177-193 1990.

DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds). **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 729-788, 1989.

DOUGLAS, L.A. Vermiculites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds). **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 635-674, 1989.

ELLIS, B.G. & KNEZEK, B.D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: DINAUER, R.C. (Ed.) **Micronutrients in Agriculture**, SSA, Madison, 1977. 556p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, 1997. não paginado.

EMBRAPA. SNLCS. **Levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Paraná**. Londrina:IAPAR: Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNCLS, 1984.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1999. 412 p.

FASSBENDER, H.W. **Química de suelos**. Turrialba, IICA, 1982. 398p.

FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, 27:335-347, 1982.

FONTES, M.P.F. **Iron oxides mineralogy in some Brazilian oxisols**. Raleigh, North Carolina Stat University, 1988. 175p. (PhD Thesis).

FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols. I. Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 55:1143-1149, 1991a.

FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols. II. Mössbaun studies. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 55:1150-1155, 1991b.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v.58, n.3, p.627-646, jul./set, 2001.

GARCIA, O. Casa tóxica. **Super Interessante**, ano 14, n. 10, p. 94-97, 2000.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. 2 ed. Madison: American Society of Agronomy, p. 383-412, 1986.

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

GHIDIN, A. **Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2003. (Tese de Mestrado).

GHROHMANN, F. Superfície específica. In: MONIZ, A.C. **Elementos de pedologia**. São Paulo, Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.

GRIM, R.E. **Clay mineralogy**. New York: McGraw-Hill, 1968. 596p.

HARRIS, W.G., HOLLIEN, K.A., YAN, T.L., BATES, S.R., ACREE, W.A. Nonexchangeable potassium associated with hidroxy-interlayered vermiculite from Coastal Plain Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.52, p. 1489-1492, 1988.

HARTER, R.D. Adsorption of cooper and lead by Ap and B2 horizons of several Northeastern United States soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.43, p.679-683, 1979.

HARTER, B. **Building the phyllosilicates**. Soil Science 702/802, Chemistry of Soils. University of New Hampshire, 2004

HIEMSTRA, T.; DE WIT, J.C.; VAN RIEMSDIJK, H. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interfaces of (hydr)oxides: a new approach. II: Application to various important (hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interfaces Science**, San Diego, v.133, n.1, p.105-117, 1989.

HSU, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America Journal, p.331-378, 1989.

HUGHES, J.C. & BROWN, G. A cristallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **J. Soil Sci.**, v 30:557-563, 1979.

IPPUC. **Histórico de dados do Município de Curitiba**. Curitiba, 1991. 163p.

JACKSON, M.L. Chemical composition of soils. In: Bear, F.E. (Ed.) **Chemistry of the soil**. New York: Reinhold Publishing Corporation, p.71-141, 1965.

JACKSON, M.L. **Soil Chemical Analysis – Advanced Course**. Madison, Prentice Hall, 1979. 895p.

JACKSON, M.L.; LIM, C.H; ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides and aluminosilicates. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, p.101-150, 1986.

JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomedia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and models applications**. San Diego: Academic Press, chap. 1, p. 173-199.

JORGE, J.A. Matéria orgânica. In: MONIZ, A.C. **Elementos de pedologia**. São Paulo, Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.

JORGENSEN, R.G. The fumigation incubation method (soil preparation). In: KASSEN, A. & NANNIPIERI, P. **Methods in applied soil microbiology and biochemistry**. San Diego: Academic Press, chap. 8, p. 376, 1995.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 2ed. CRC Press, Boca Raton, 1992. 365p.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climate-sequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, 29:27-39. 1982.

KARASTHANASIS, A.D. & WELLS, K.L. A comparison of minerals weathering trends between two management systems on a Catena of loess-derived soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.53, p.5823-588, 1989.

KIRKLAND, D.L. & HAJEK, B.F. Formula derivation of Al-interlayered vermiculite in selected soil clays. **Soil Sci.**, v.114, p.317-322, 1972.

KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York, John Wiley Sons, 1954. 179p.

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Tokyo, Japan. Scientific Society Press: Elsevier, 1987.

LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 2: Chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, p.1-12, 1986.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York, John Wiley Sons, p.328-342, 1979.

MAACK, R. **Geografia Física do Estado do Paraná**. Curitiba, CODEPAR, 1969. 350p.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. 2^a. ed. São Paulo, Editora Agronômica Ceres, 1967. 528p.

MALAVOLTA, E.; BOARETTO, A.E.; PAULINO, V.T. Micronutrientes - uma visão geral. Em: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P (Eds). **Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1., Jaboticabal, 1988**. Anais. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991

MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west Australian soils. **Aust. J. Soil Res.**, 31:255-270, 1993.

MASSAD, F.; ROCHA, J.L.R., YASSUDA, A.J. Algumas características geotécnicas de solos da Formação Guabirotuba. **Simpósio Brasileiro de Solos Tropicais em Engenharia**. Anais. Rio de Janeiro: ABMS, pp.706-723, 1981.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.

McBRIDE, M.B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2. ed. **Madison: Soil Science Society of America**, p. 35-84, 1989.

McKEAGUE, J.A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa Canadian: Society of Soil Science, 1978. 212p.

McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, v.46, p. 13-22, 1966.

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. **Ironoxide removal from soils and clays by a ditionite-citrate system buffered with sodiumbicarbonate**. *Clays Clay Miner.*, v.7, Washington, D.C. 1958, Proc. New York, Pergamon Press, p. 317-327. 1960.

MELLO, F.A.F.; SOBRINHO, M.O.C.B.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; NETTO, A.C.; KIEHL, J.C. **Fertilidade do Solo**. 4a. ed. São Paulo, Nobel, 1983. 400p.

MELO, V.F. **Relação entre a reserva de solos e a produção de nutrientes em povoamentos de *Eucalyptus saligna* Smith, no Rio Grande do Sul**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1994. 145p. (Tese de Mestrado).

MELO, V.F. **Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da Ct com formas não trocáveis destes nutrientes**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 205p. (Tese de Doutorado).

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F.; SCHAEFER, C.E.G.R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.24, p.269-284, 2000.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – Rich Brazilian soils. **Soil Science Society American Journal**. Madison, v.65 p.1324-1333, 2001a.

MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de Fe e de Al de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.25, p.19-32, 2001b.

MONIZ, A.C. Composição química e estrutura dos minerais de argila. In: MONIZ, A.C. **Elementos de pedologia**. São Paulo, Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.

NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos **R. Bras. Ci. Solo**. Viçosa. V. 26, p. 599-606, 2002.

NETTO, A.R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 144p. (Tese de Mestrado)

NETTO, A.R. & FONTES, M.P.F. Processo do cálculo do ângulo entre os planos hkl de Hm e Gt. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 25. 1995. Viçosa. **Resumos expandidos**. Viçosa: SBCS, V. 1 P.277-279, 1995.

NWADIALO, B.E. & LIETZKE, D.A. Mineralogy and weathering of soils in the Tennessee Copper basin. **Soil Science**, v.147, p.16-2173, 1989.

NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal Soil Science. London**, v.12, p. 294-306, 1961.

OADES, J.M. An introduction to organic matter in mineral soils. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 35-84, 1989.

PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPUSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. IAPAR. Circular n. 76, 1992.

PIERANGELI, M.A.P. **Pb em latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito do pH e força iônica**. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999. 108p. (Tese de Mestrado).

PREVEDELLO, C.L. **Física do solo com problemas resolvidos**. Curitiba, SAEFAFS, 1996. 446p.

REBERTUS, R.A.; WEED, S.B.; BUOL, S.W. Transformations of biotite to kaolinite during saprolite-soil weathering. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50, p.810-819, 1986.

RIBEIRO FILHO, M.R. **Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de Zn**. 45p. Lavras: UFLA, 1997 (Tese de Mestrado).

RIBEIRO FILHO, M.R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O.; MOTTA, P.E.F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de Zn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, p.453-464, 1999.

RIBEIRO FILHO, M.R. **Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxidez de metais pesados no solo**. Lavras: UFLA, 2003. 102p. (Tese de Doutorado).

RICH, O. & KUNZE, G.W. **Soil clay mineralogy: a symposium**. Chapel Hill, University of North Carolina Press, 1964. 330p.

ROBSON, A.D. **Zinc in soils and plants**. A.D. Robson (Ed), Doordrecht, Kluwer Academic, 1993. 208p.

ROSA, I.V. Funções no metabolismo e conseqüências de carências e excessos. Em: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P (Eds). **Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1., Jaboticabal, 1988**. Anais. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991

RUSSEL, J.B. **Química geral**. 2 ed. São Paulo, Makron Books. 1929p.

SALAMUNI, E. & STELLFELD, M.C. Banco de dados geológicos georeferenciados da Bacia Sedimentar de Curitiba (PR) como base de sistema de informação geográfica (SIG). **Boletim Paranaense de Geociências**. UFPR, Geologia. Curitiba, N. 49, p. 21-32, 2001.

SANTOS, M.D. **Construção com terra crua: viabilidade tecnológica e energética em habitações sociais**. Curitiba, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Brasil, 2002. (Tese de Mestrado).

SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII – unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. Boulder: **Clays Clay Miner**. V. 32, p.36-44, 1984.

SCHULZE, D.G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds.) Minerals in soil environments. 2. ed. **Madison: Soil Science Society of America**, p. 11-34, 1989.

SCHWERTMANN, U. The effects of pedogenic environments on iron oxides minerals. **Advances in Soil Science**, New York, v. 1. p.171-200, 1985.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematite. **Clays Clay Miner.**, v. 29, p. 269-276, 1979.

SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Sci.**, v. 139, p. 344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U. & LATHAM, M. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and central Brazil. **Soil Sci.**, 139:344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p.380-427, 1989.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, 140:11:22, 1985.

SILVA, F.A.M. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais para o feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) em solos tratados com pó de forno de aciaria elétrica.** Lavras, UFLA, 1999. 75p. (Tese de Mestrado).

SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Miner.**, v. 26 p. 463-477, 1991.

SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. **J. Soil Sci.**, 43:77-98, 1992a.

SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. **J. Soil Sci.**, 43:645-667, 1992b.

SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: I. Influência da matéria orgânica no tempo de equilíbrio para determinação das curvas de titulação potenciométrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.43, p.7-11, 1990.

SPARKS, D.L. **Potassium dynamic in soils**. New York, Springer-Verlag, 1987. 63p. (Advances in Soil Science, 6).

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 234p.

STEVENSON, F.J. & FITCH, A. **Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics**. In: HUANG, P.M.; SCHNITZER, M.; ADAMS, Jr. R.S.; SPOSITO, G.; WHITE, J.L. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. 11 ed. Madison, **Soil Sci. Soc. Am.**, p. 29-58, 1986.

SWIFT, R.S. & McLAREN, R.G. **Micronutrient adsorption by soil and soil colloids**. In: BOLT, F.H.; DeBOOT, M.F.; HAYES, M.H.B.; McBRIDE, M.B. (Eds). Interactions at the soil colloid soil solution interface. 1 ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, p. 257-292, 1991.

TAIT, J.M.; VIOLANTE, A.; VIOLANTE, P. Coprecipitation of gibbsite and bayerite with nordstrandite. **Clay Miner.**, 18:95-99, 1983.

TAN, K. B. **Principles of soil chemistry**. 2 ed. Marcell Dekker, Inc., 1993. 362p.

TAN, K.B.; HAJEK, B.F.; BARSHAD, I. **Thermal analysis techniques**. In: KLUTE, A. (Ed.) *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison: American Society of Agronomy, p. 151-183, 1986.

TAYLOR, R.M. **Non silicate-oxides and hydroxides**. In: NEWMANN, A.C.D., ed. *Chemistry of clays and clay minerals*. London, Mineralogical Society, p. 129-201, 1987.

TORRENT, J. & CABEDO A. Sources of iron oxides in reddish Brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. **Geoderma**. Amsterdam, v.37, p.5766, 1986.

TRUNZ, V. The influence of crystallite size on the apparent basal spacing of kaolinite. *Bouler: Clays Clay Miner*, v. 24, p.84-87, 1976.

VALADARES, J.M.A.S. Microelementos. In: MONIZ, A.C. **Elementos de pedologia**. São Paulo, Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.

VAN RAIJ, B.V. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba, Instituto da Potassa e Fosfato: Instituto Internacional da Potassa, 1981. 142p.

VAN RAIJ, B. Geoquímica de micronutrientes. Em: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P (Eds). **Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1., Jaboticabal, 1988**. Anais. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991.

VIEIRA, L.S. **Manual da ciência do solo: com ênfase aos Solos Tropicais**. São Paulo, ED. Agronômica Ceres, 1988. 464p.

WITTHIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. **X-ray diffraction techniques**. In: KLUTE, A. (Ed.) *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison: American Society of Agronomy, p. 331-362, 1986.

WOWK, G.I.T. **Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente da reciclagem de sucatas de baterias em área de várzea no município de Paula Freitas (PR)**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2003. 205p. (Tese de Mestrado).

WUTKE, A.C.P. & CAMARGO, O.A. Adsorção e troca iônica. In: MONIZ, A.C. **Elementos de pedologia**. São Paulo, Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.

WYPYCH, F. Clay Surfaces - Fundamentals and applications. In: Wypych, F & Satyanarayana, K.G. (Eds). **Interface Science and Technology**. vol 1. Elsevier, Netherlands, p. 6, 2004.

ZIMDAHL, R.L. & SKOGERBOE, R.D. Behavior of lead in soil. **Environmental Science and Technology**, New York, v.11, p.1200-1207, 1977.