



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CRYSYIAN GONÇALVES ROCHA

**COMPORTAMENTO DE METAIS EM SOLO ÁCIDO DE
DIFERENTES FRAGMENTOS FLORESTAIS**

Londrina
2007

CRYSTIAN GONÇALVES ROCHA

**COMPORTAMENTO DE METAIS EM SOLO ÁCIDO DE
DIFERENTES FRAGMENTOS FLORESTAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina
2007

Ficha Catalográfica

Gonçalves Rocha, Crystian

Comportamento de Metais em Solo Ácido de Diferentes Fragmentos Florestais. Londrina, 2007. 44 p.

Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Londrina. Departamento de Química.

1. Adsorção. 2. Metais. 3. Solo. 4. Isoterma.

I. Universidade Estadual de Londrina. Departamento de Química.

II. Química dos Recursos Naturais

CRYSTIAN GONÇALVES ROCHA

**COMPORTAMENTO DE METAIS EM SOLO ÁCIDO DE
DIFERENTES FRAGMENTOS FLORESTAIS**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Elisabeth de Oliveria

Profa. Josefa Sanytos Yabe

Profa. Sonia Maria Nobre Gimenez

Londrina, 02 de abril de 2007.

*“Aos meus pais e irmãos dedico este trabalho com a mais profunda admiração,
respeito e gratidão.”*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade concedida e por manifestar-se na perfeição de suas obras.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, pela dedicação, estímulo e por repartir seus conhecimentos.

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira pela grande gentileza em ceder o ICP-OAS do Instituto de Química da USP, para que pudéssemos dar andamento ao trabalho.

Aos meus queridos amigos Simone e Rogério que sempre estiveram ao meu lado.

Aos colegas de faculdade Renata, Fernanda, Luiz, Leandro, Fábio, Marcela, Dani, Luciana, Ivanira entre muitos outros que sempre estiveram prontos a me ajudar em todos os momentos.

À Universidade Estadual de Londrina e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento

– CNPq, pelo apoio financeiro.

Àqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

ROCHA, Crystian Gonçalves. **Comportamento de metais em solo ácido de diferentes fragmentos florestais**. 2007. 62f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

Foram estudados 08 reflorestamentos diferentes em uma área com o mesmo tipo de solo, para avaliar o comportamento de metais com relação à matéria orgânica. A matéria orgânica dissolvida (MOD) em soluções de solo representa um papel importante no transporte de espécies químicas através de solos ácidos em florestas tropicais e as relações com os metais podem ser utilizadas para avaliar sua mobilidade. Considerando a MOD e os demais atributos do solo, as plantações de espécies nativas mostraram excelente restabelecimento das condições originais do solo, cujos resultados são iguais e até superiores quando comparados à mata remanescente. Dentre as áreas de plantações exóticas, *Grevílea robusta*, *Pinus elliotti* e *Eucaliptus grandis/citrodora*, foram, respectivamente, as que mostraram melhores condições de solo. Os solos sob *Pinus elliotti* e *Grevílea robusta* foram os mais capazes de complexar o alumínio trocável. O estudo da adsorção de Cu, Ni e Zn mostrou um pH ótimo (5, 0) para a capacidade de adsorção máxima. O processo de sorção desses metais no solo estudado mostrou cinética de reações rápidas seguidas de reações mais lentas. Baseado nos valores de K_d para a cinética de adsorção foi possível estimar uma seqüência de afinidade dos metais para o solo estudado: $Cu > Ni > Zn$. A isoterma de adsorção Freundlich ofereceu índices de adsorção diferenciados para solo com e sem MO. Os maiores valores de n para o solo com MO foram associados a sítios de ligação de alta energia e de maior heterogeneidade. Reflorestamentos envolvendo espécies nativas em consórcio com exóticas podem vir a ser um sistema interessante. A escolha das espécies mais adequadas pode trazer benefícios tanto ambientais quanto produtivos.

Palavras-chave: Química de superfície. Adsorção. Solos. Absorção e adsorção

ROCHA, Crystian Gonçalves. **Comportamento de metais em solo ácido de diferentes fragmentos florestais**. 2007. 62f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

In a same area and same type of soil 08 reforestations were chosen to evaluate the metal behavior regarding the organic matter. The dissolved organic matter (DOM) in soil solutions represents an important role in the chemical species transport through acid soils in tropical forests and the relationships can be used to evaluate the metal mobility. Considering the MOD and other soil attributes, the plantations of native species showed excellent recovering of the soil original conditions, whose results are equal or even superiors when compared to the remaining forest. Among exotic plantations, the *Grevilea robusta*, *Pinus elliotti* and *Eucaliptus grandis/citrodora*, were, respectively, the ones that showed better soil conditions. The exchangeable aluminum was more complexed in the soils under *Grevilea robusta* and *Pinus elliotti*. All areas, except *Mimosa scabrella*, provided decrease in exchangeable aluminum, keeping the soil less toxic. The adsorption study of Cu, Ni and Zn showed that changes in pH can strongly modify the metal behavior in the soil, and exist a edge pH (5, 0), inside of a pH range, in which the adsorption capacity is maximum. The process of sorption of these metals in the studied soil shows kinetics with fast reactions following by slower reactions. Based in the K_d values for the adsorption kinetics it was possible to estimate a metal affinity sequence for the studied soil: $Cu > Ni > Zn$. The Freundlich adsorption isotherm offered differentiated adsorption indexes for soil with and without organic matter. The higher values of n for soil with OM were associated to high energy binding and to larger heterogeneity sites. Reforestations involving native species in consortium with exotic can be an interesting system. The choice of the most appropriate species can bring benefits so environmental as productive.

Keywords: Surface chemistry. Adsorption. Soil. Absorption and adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Foto de satélite Fazenda Solana.....	20
Figura 3.1 – Similaridade entre as propriedades edáficas.....	31
Figura 3.2 – Componentes principais 1 e 2 – dispersão das amostras das áreas de floresta estudadas.....	32
Figura 3.3 – Componentes principais 1 e 3 – dispersão das amostras das áreas de floresta estudadas.....	32
Figura 3.4 – Componentes principais 2 e 3 – dispersão das amostras das áreas de floresta estudadas.....	33
Figura 3.5 – Similaridade entre as profundidades das áreas estudadas	33
Figura 3.6 – Extração pseudo-total de metais, P e S e outros elementos nos diferentes fragmentos florestais.....	36
Figura 3.7 – Adsorção de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solo ácido, em função do pH	37
Figura 3.8 – Adsorção de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solo ácido (sem MO), em função do tempo	39
Figura 3.9 – Comportamento de metais em solo com MO com adição de íons Cu^{2+}	41
Figura 3.10 – Comportamento de metais em solo sem MO com adição de íons Cu^{2+}	43
Figura 3.11 – Comportamento de metais em solo com MO com adição de íons Ni^{2+}	44
Figura 3.12 – Comportamento de metais em solo sem MO com adição de íons Ni^{2+}	45
Figura 3.13 – Comportamento de metais em solo com MO com adição de íons Zn^{2+}	45
Figura 3.14 – Comportamento de metais em solo sem MO com adição de íons Zn^{2+}	46
Figura 3.15 – Isoterma de adsorção de íons Cu^{2+} no solo em pH 5,0 (com e sem MO)	47
Figura 3.16 – Relação entre Cu-dessorvido e Cu-retido.....	50
Figura 3.17 – Adsorção competitiva entre íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}	51
Figura 3.18 – Espectro de Infravermelho do solo – Mata Nativa Remanescente (10cm).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Características do solo	30
Tabela 3.2 – Correlação entre as propriedades edáficas.....	31
Tabela 3.3 – Coeficientes de distribuição (K_d).....	40
Tabela 3.4 – Parâmetros obtidos pela Isotherma de Freundlich para Mata Nativa Remanescente(R).....	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 INTRODUÇÃO	11
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Geral	18
1.2.2 Específicos.....	18
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
2.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	19
2.2 COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO	20
2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS	20
2.4 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO.....	21
2.4.1 Determinação do pH.....	21
2.4.2 Determinação da Acidez Potencial.....	21
2.4.3 Determinação da Acidez Trocável	22
2.4.4 Determinação de Carbono	22
2.4.5 Determinação de Cálcio e Magnésio	22
2.4.6 Determinação de Potássio e Fósforo	23
2.5 DIGESTÃO DO SOLO	23
2.6 CALCINAÇÃO DO SOLO	24
2.7 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	24
2.7.1 Adsorção com Variação do pH.....	25
2.7.2 Adsorção com Variação do Tempo	25
2.7.3 Adsorção nos Diferentes Fragmentos Florestais	26
2.7.4 Isoterma de Adsorção para íons cobre.....	26
2.7.5 Adsorção Competitiva	27
2.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DO SOLO	27
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
3.1 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SOLO	28
3.2 CALCINAÇÃO DO SOLO.....	35
3.3 EXTRAÇÃO.....	35
3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	37

3.4.1 Dependência do pH	37
3.4.2 Dependência do tempo	38
3.4.3 Coeficientes de distribuição (K_d).....	39
3.4.4 Adsorção nos diferentes fragmentos florestais.....	40
3.4.5 Isoterma de adsorção para íons cobre.....	47
3.4.6 Competição.....	51
3.5 INFRAVERMELHO	53
4 CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Em função dos sucessivos ciclos de uso do solo, grande parte das regiões tropicais apresenta sua cobertura florestal nativa altamente fragmentada e/ou restrita a pequenas porções de terra onde a expansão agropecuária ou urbana não foi possível. Nesses processos de degradação, em alguns locais, não foram poupadas nem mesmo as áreas ciliares ou de preservação permanente, sendo que a agricultura sempre foi o principal fator causador de degradação desses ecossistemas.

Além da expansão agropecuária, as matas ciliares sofrem pressão antrópica por uma série de fatores: são as áreas diretamente mais afetadas na construção de hidrelétricas. Nas regiões com topografia acidentada, são as áreas preferenciais para a abertura de estradas, implantação de culturas agrícolas e de pastagens. Para os pecuaristas, representam obstáculos de acesso do gado ao curso d'água. As matas ciliares exercem importante papel na proteção dos cursos d'água contra o assoreamento e a contaminação por defensivos agrícolas, além de, em muitos casos, se constituírem nos únicos remanescentes florestais das propriedades rurais sendo, portanto, essenciais para a conservação da fauna.

Nenhum outro tipo de cobertura vegetal é tão eficiente quanto as florestas para proteção dos solos contra a erosão provocada pelas chuvas e ventos. Outro importante papel das florestas é a conservação e manutenção das nascentes e rios, fazendo com que as águas das chuvas cheguem lentamente ao solo e daí aos lençóis freáticos, que abastecem nascentes e rios, minimizando a contaminação. Por influenciar na umidade, precipitação, escoamento superficial e temperatura, entre outros fatores, os ecossistemas florestais agem como importantes reguladores do clima, com influência na movimentação dos ventos e na formação de nuvens, exercendo importante papel no equilíbrio do clima.

Além disso, as florestas contribuem com o processo de fertilização, trazendo nutrientes do subsolo para a superfície, e na formação do material húmico, resultado da queda de folhas e galhos degradados com a ajuda da micro-fauna do solo: seres vivos, na maioria das vezes microrganismos, que transformam todo o material orgânico em nutrientes para a floresta.

São importantes também como corredores ecológicos, ligando fragmentos florestais e, portanto, facilitando o deslocamento da fauna e o fluxo gênico entre as populações de espécies animais e vegetais. Estas peculiaridades conferem às matas ciliares um grande aparato de leis, decretos e resoluções visando sua preservação.

Mudanças no padrão de uso do solo através do desmatamento têm efeitos sobre a hidrologia regional, o ciclo de carbono, a taxa de evapotranspiração, a biodiversidade, a probabilidade de fogo, e uma possível diminuição na chuva (UHL; BUSCHBACHER; SERRAO, 1998; UHL; KAUFFMAN, 1990; NOBRE; SELLERS; SHUKLA, 1991; BIERREGAARD et al., 1992; WRIGHT et al., 1992).

Do ponto de vista da química do solo, o desmatamento reflete na quantidade de matéria orgânica, na fertilidade e altera o regime de umidade do solo, embora momentaneamente a matéria orgânica possa aumentar com a introdução da biomassa morta (CHIDUNMAYO; KMIBISA, 2003).

As extensas áreas que necessitam ser restauradas e rededicadas à conservação ou preservação permanente têm gerado esforços significativos na compreensão da dinâmica florestal e no desenvolvimento de metodologias que permitam não só o restabelecimento da vegetação regional, mas principalmente dos processos ecológicos nas áreas a serem restauradas (VIANI, 2005).

A regeneração florestal proporciona, além dos benefícios de ordem econômico-financeira (madeira, lenha, celulose, látex, cortiça, resinas, óleos essenciais, entre outros.), benefícios indiretos como: a regularização da vazão dos cursos d' água; controle da erosão; ativação e proteção da fauna e flora do solo e da floresta; regulação da temperatura pelo clima e a fertilização das camadas superficiais do solo, principalmente matéria orgânica e nutrientes. Sua qualidade e quantidade são variáveis, dependendo, principalmente, das espécies que compõem a formação florestal e a fertilidade do solo (CUERVAS; MEDINA, 1986).

Diversos estudos demonstraram consistentemente o efeito positivo da presença de árvores sobre a fertilidade do solo (DACCARET; BLYDENSTEIN, 1968; JOFFRE; VACHER; LANOS, 1988; BELSKY; AMUNDSON; DIXBURY, 1989). O aumento da matéria orgânica é o efeito mais amplamente constatado através da deposição de serapilheira e decomposição de raízes, com consequente aumento de sua capacidade de troca de cátions e de retenção de nutrientes (YOUNG, 1997).

Diversos pesquisadores evidenciam a viabilidade do uso de reflorestamentos com espécies de rápido crescimento para a recuperação de áreas degradadas

(EMBRAPA/URPFCS, 1981; POGGIANI, 1981; CARPANEZZI, 1997). Essas espécies dão origem, em poucos anos, a um novo ecossistema onde solo, plantas e animais interagem criando novos nichos ecológicos. Por outro lado, as raízes que penetram no solo tornam-no menos susceptível à erosão, enquanto que a matéria orgânica depositada em muito contribui para melhorar suas características físicas e químicas.

O solo pode ser definido como o produto residual do intemperismo de rochas e minerais, e seu processo de formação é conhecido como pedogênese, sendo fatores responsáveis por esse processo: o clima, o relevo, o tempo e os microorganismos que, agindo sobre a rocha matriz dão origem ao solo. Os latossolos são solos envelhecidos e, em sua maioria, são ácidos a fortemente ácidos (JORDAO et al., 2000).

Sendo um dos principais compartimentos para o ecossistema terrestre, o solo oferece nutrientes para a vegetação e é de grande importância para degradação e transferência de biomassa. Pode ser definido como uma mistura de materiais inorgânicos e orgânicos, formados a partir de uma série de processos operantes na superfície terrestre que ocasionam a decomposição de rochas e minerais primários, graças à ação de agentes atmosféricos, físicos, químicos e biológicos. Este conjunto de processos é denominado intemperismo.

É um meio heterogêneo complexo, que consiste de fase sólida (a matriz do solo) contendo minerais e matéria orgânica e fase fluída - solução do solo. Ambas as fases interagem entre si, e com os íons introduzidos no sistema solo (BRADL, 2004).

Uma das propriedades mais importantes do solo é a de reter íons na interface sólido/solução do solo. Esta propriedade, quando se trata da troca de cátions, é denominada capacidade de troca catiônica (CTC). O conhecimento de sua magnitude é de grande relevância tanto do ponto de vista agrícola quanto ambiental (SAMBATTI et al., 2003).

A característica dos solos de reter íons deve-se à existência de cargas (negativas ou positivas) em suas partículas. Isso acontece nas partículas com propriedades coloidais (os colóides), que são os óxidos de Fe e Al e minerais alumino-silicatados de mesma granulometria da argila e da matéria orgânica humificada.

Tais cargas podem atrair moléculas (H_2O , N_2 , O_2 , CO_2 , NH_3 , SO_2) e íons. A atração molecular é importante no caso da água por interferir na dinâmica no solo. Ao contrário a adsorção de íons é de grande relevância nas reações do solo, processos de formação do solo, na disponibilidade de nutrientes e na estruturação.

As cargas existentes nessas partículas podem ser positivas ou negativas. Em quase todos os solos há larga predominância das cargas negativas. Os solos com carga líquida positiva são mais raros e de baixa fertilidade. No Brasil, ocorrem em certas áreas do Planalto Central (TOME, 1997).

A importância da troca iônica para a mobilidade dos metais está na reversibilidade. Íons adsorvidos podem ser trocados por outros íons em quantidades eletronicamente equivalentes. Assim, $6K^+$ podem ser trocados por $3Ca^{2+}$ ou $1SO_4^{2-}$ pode ser substituído por $2H_2PO_4$, por exemplo.

Como a troca ocorre entre a fase sólida e a fase líquida (solução do solo), à medida que a raiz absorve os íons presentes na solução, eles serão repostos por outros que estavam adsorvidos. Por outro lado quando são adicionados íons em quantidades maiores do que a planta pode absorver de imediato, parte deles poderão ser adsorvidos para aproveitamento posterior (TOME, 1997).

A capacidade de troca iônica do solo representa portanto a graduação da liberação de vários nutrientes, favorecendo a manutenção da fertilidade por um prolongado período de tempo e reduzindo ou evitando a ocorrência de efeitos tóxicos da aplicação de sais fertilizantes (TOME, 1997).

As muitas espécies metálicas existentes no solo, dissolvidas na interface solo/solução, podem ocupar sítios de troca nos constituintes inorgânicos; estar adsorvidas especificamente nos constituintes inorgânicos; estar associadas à matéria orgânica insolúvel do solo, formar precipitados como sólidos puros ou misturas; estar presentes na estrutura de minerais primários e secundários ou complexadas com espécies orgânicas ou inorgânicas da fase aquosa (WANG; BRUSSEAU; ARTIOLA, 1997).

A disponibilidade dos íons metálicos, entre eles os nutrientes, na solução do solo depende de uma série de fatores, tais como: pH, CTC, temperatura, quantidade de matéria orgânica, textura e composição argilosa do solo, aeração, competição por outros cátions pelos sítios de adsorção, entre outros (PIGOZZO et al., 2004).

O pH é uma variável bastante importante no estudo dos solos. É caracterizado como um índice que fornece o grau de acidez ou alcalinidade de um extrato aquoso do solo. A redução ou um aumento no pH pode ser significativo na disponibilidade de metais em solo (PIGOZZO et al., 2004).

Os mecanismos de sorção de metais em solos são diferentes para cada valor de pH e a habilidade do solo em reter esses cátions metálicos depende da resistência do mesmo a mudanças de pH (capacidade tamponante).

Segundo Sodré et al. (SODRE; LENZI; COSTA, 2001), ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH dependentes (oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

A dinâmica da acidificação do solo depende das seguintes características: grau de intemperismo, capacidade de adsorção de sulfato e capacidade de troca catiônica. A acidificação conduz ao aumento da concentração de alumínio na solução do solo e, conseqüentemente, aumenta o risco de dano à vegetação, além de provocar mudanças na disponibilidade de nutrientes (magnésio e fosfato) e em suas espécies (nitrato e amônio). Estas mudanças influem na fertilidade do solo podendo ser impactantes sobre a estrutura e função da vegetação (FLUES; HAMA, 2003).

A matéria orgânica do solo é constituída por uma variedade de resíduos da flora e fauna formadas no solo ou adicionados ao mesmo, parcial ou totalmente decompostos. São resíduos em contínua decomposição pela intensa atividade dos organismos do solo, sendo considerada um dos materiais mais complexos existentes na natureza. Certamente, é a parte mais ativa do solo, apesar do seu peso reduzido, representa 0,5 a 3% em peso dos solos, mas exerce grande influência nas propriedades físico-químicas do solo e no crescimento vegetal.

A presença de sítios ativos atribui à matéria orgânica a capacidade de ligar e trocar íons. Esta característica está relacionada a grupos carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, alcoólicos, amínicos, entre outros, que se encontram entre esses sítios, cuja presença é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica (PIGOZZO et al., 2004).

A matéria orgânica contém compostos que podem ser convenientemente agrupados em substâncias não húmicas e substâncias húmicas (SH). As substâncias não húmicas incluem aquelas com características químicas definidas, tais como carboidratos, proteínas, aminoácidos, gorduras e ácidos orgânicos de baixa massa molecular, substâncias que são facilmente degradadas e têm vida relativamente curta. As SH não exibem características físicas e químicas definidas, possuem alta massa molecular e causam coloração escura nos solos e nas águas. São subdivididas em ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina, sendo fracionadas por diferença de pH. O AH é a fração solúvel em meio alcalino, o AF é a fração solúvel em meio ácido e alcalino e a humina é a fração insolúvel nos dois meios. Estruturalmente, as três frações húmicas são semelhantes, diferindo na massa molecular e na quantidade de grupos funcionais (FALONE; VIEIRA, 2004).

De acordo com Falone e Vieira (2004), as SH desempenham um papel importante no ambiente, regulando quase todos os processos que ocorrem no solo, como abastecimento de elementos nutritivos pela mineralização, em particular a liberação de oxigênio, fósforo, enxofre e micronutrientes; estabilização do pH e disponibilidade de nutrientes. A matéria orgânica dissolvida na solução do solo age como um carreador para vários componentes, desde nutrientes e elementos traço até substâncias tóxicas como pesticidas (KALBITZ et al., 2005). Portanto, as propriedades físico-químicas de solos são, em grande medida, controladas pelas substâncias húmicas.

Dentre os processos envolvidos no comportamento e disponibilidade de metais nos solos, os relacionados à sorção dos metais da fase líquida na fase sólida são de grande importância. Segundo Bradl (2004), o termo sorção refere-se à perda do metal da fase aquosa para a fase sólida e consiste em três importantes processos: adsorção, precipitação superficial e fixação.

O processo de adsorção de íons metálicos no solo é influenciado por diversos fatores como a quantidade de óxidos e hidróxidos metálicos, a superfície específica e a mineralogia (DIAS et al., 2001). Na fração argila, os óxidos e os grupos funcionais da matéria orgânica são as superfícies reativas mais importantes. A matéria orgânica do solo liga-se fortemente aos íons metálicos por meio da formação de complexos, envolvendo vários grupos funcionais das substâncias húmicas (JORDAO et al., 2000).

Frequentemente a adsorção de metais é descrita na literatura em termos de dois mecanismos básicos: adsorção específica, caracterizada por ser mais seletiva e por reações menos reversíveis incluindo quimiosorção de complexos de esfera interna, e adsorção não específica (ou troca iônica), que envolve complexos de esfera externa, caracterizados por interações mais fracas e menos seletivas.

A adsorção específica está relacionada a ligações fortes e irreversíveis dos íons metálicos com matéria orgânica e minerais de carga variável enquanto a adsorção não-específica é um fenômeno eletrostático em que cátions da água intersticial são trocados por cátions próximos à superfície (BRADL, 2004).

Ambos os mecanismos estão envolvidos na formação e/ou ruptura de ligações químicas e processos de transporte semelhantes a deslocamentos de soluto e sorvatos na fase líquida, sólida ou na interface (ECHEVERRIA et al., 1998).

O emprego de isotermas para medir a capacidade adsorptiva de solos vem sendo utilizado desde longa data. Uma isoterma de adsorção é um equilíbrio físico/químico quantidade do composto adsorvido contra a concentração de equilíbrio do composto a uma

temperatura fixa, pressão e solução química, por exemplo, pH e força iônica (ESSINGTON, 2003).

Inicialmente tais isotermas eram utilizadas para descrever a adsorção de ânions, principalmente fosfato e estes modelos têm sido muito utilizados quando há necessidade de reduzir as variáveis e selecionar qual a concentração mais adequada. A utilização de modelos que descrevem a adsorção em solos possibilita expressar as propriedades do solo numericamente e permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção. Dentre os modelos utilizados para descrever a adsorção de elementos no solo encontram-se o linear, o de Freundlich (exponencial), o de Temkin (logarítmico) e o de Langmuir (ALCANTARA; CAMARGO, 2001).

A teoria de Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido.

Em soluções iônicas, a validade de seu uso prende-se mais ao fato de constituir uma boa equação empírica, do que atender as condições físicas pré-determinadas. O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e, quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo. A teoria de Temkin considera que há diferenciação na estabilidade dos centros de adsorção e que os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados pelos sítios em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção (SODRE; LENZI; COSTA, 2001).

Cada solo possui uma capacidade adsortiva própria. Se essa capacidade for superada, o metal fica potencialmente disponível para ser lixiviado. Portanto a adsorção de metais ao solo reveste-se de especial importância em estudos de movimentação de solutos.

A partir das propriedades adsortivas do solo e o seu importante papel no controle de cátions metálicos no ambiente, foi proposto nesse trabalho um estudo das propriedades químicas e físicas do solo que ajudassem a compreender a mobilidade e a disponibilidade de metais (Cu, Ni e Zn) em solo ácido de diferentes fragmentos florestais, avaliando as possíveis diferenças com relação ao tipo de vegetação e à fixação desses metais em ambiente subterrâneo, principalmente com relação à presença da matéria orgânica e à dinâmica de sorção desses metais quando adicionados separadamente ou juntos. Um estudo dessa natureza pode auxiliar na orientação de implantação de florestas para recuperação ambiental.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Determinar a distribuição e a mobilidade de metais em solo de área de reflorestamento, considerando a influência do pH, para avaliar os processos de sorção e relacionar com a recuperação ambiental.

1.2.2 Específicos

- Caracterizar o solo amostrado com relação às suas propriedades físico-químicas: pH, bases trocáveis, CTC, matéria orgânica, concentração de metais.
- Estudar os processos de sorção em solo ácido e discutir possíveis variações com o pH.
- Estudar o efeito de alguns metais nos processos de sorção.
- Determinar as características de interação metal-solo e metal-matéria orgânica por FTIR.
- Determinar metais livres em solução por métodos espectrométricos.
- Elucidar os mecanismos básicos envolvidos durante os processos de sorção metal-solo.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As áreas de estudo se encontram na fazenda da empresa Solana Agropecuária, localizada no município de Arapongas, norte do estado do Paraná. As primeiras áreas reflorestadas começaram em 1988, com *Eucaliptus citrodora*. No período de 1993 a 1998, novos reflorestamentos foram feitos, sendo implantados 80 hectares de espécies nativas e exóticas, em áreas de pastagens e agricultáveis. Os reflorestamentos, figura 2.1, consistem em plantações de *Pinus elliotti* (P), conhecida como Pinus, plantado em 1994, área de 2,00 ha; *Eucaliptus grandis/citrodora* (E), conhecido como Eucalipto, plantado em 1988, área de 2,68 ha; *Grevilea robusta* (G), conhecida como Grevilha, plantada em 1992, área de 3,48 ha; *Mimosa scabrella* (B), conhecida como Bracatinga, plantada entre janeiro e fevereiro de 2004, área de 10 ha; e três áreas com espécies nativas, plantadas respectivamente em 1993 (M), 8,04 ha, 1994 (J), 8,00 ha e 1995 (A), 8,07 ha, além de uma área de mata nativa remanescente (R).

As restaurações não sofreram fertilização química. Apenas a área de *Eucalipto grandis/citrodora* passou por manejo, recentemente, com a retirada de algumas árvores. A Fazenda Solana ainda possui uma área de mata nativa remanescente, de 40,80 hectares onde nenhum tipo de manejo foi empregado.

O clima da região, segundo a classificação de Koeppen, é do tipo Cfa, (clima pluvial quente temperado) e a vegetação é do tipo Floresta Estacional Semidecidual (VELOSO; FILHO, 1982).

A precipitação anual comum na região é 1605 mm. Normalmente janeiro e dezembro são os meses mais chuvosos, com média de 200mm, e os mais secos são julho e agosto, com média de 60mm (IAPAR, 2004). A região apresenta altitudes entre 650 e 350m acima do nível do mar.

Os declives não passam de 10% nessa área. O solo da região é originado de rochas basálticas, apresentando diferenças de acordo com a intensidade do intemperismo. Sendo classificado como Latossolo Vermelho Distroférrico. Latossolos são solos muito profundos, geralmente com mais de 2m, moderadamente drenados e com sequência de horizontes A, B e C pouco diferenciados. Apresentam avançado estágio de intemperização e são praticamente destituídos de minerais primários facilmente intemperizáveis.

O Latossolo Vermelho Distroférico da região é caracterizado quimicamente pela baixa saturação de bases ($V\% < 50\%$), deficiência de P, quantidades elevadas de matéria orgânica e alumínio.



Figura 2.1 – Foto de sat´elite Fazenda Solana.

2.2 COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Foram coletadas três amostras por área, nos intervalos de 0–10cm, 10–20cm e de 20–30cm (camada superficial de profundidade por meio de tradagens de 10 cm de diâmetro por 10 cm de altura. A amostragem foi realizada em agosto de 2005.

2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras coletadas foram devidamente identificadas, secas ao ar, destorroadas e tamisadas em peneiras de aço inox com malha de 2mm de diâmetro, homogeneizadas e estocadas. Todos os objetos de vidro usados em diluição, estocagem e

experimentos foram descontaminados em solução de HNO_3 10% durante a noite e lavados com água Milli-Q antes do uso. Todas as amostras dos experimentos químicos foram armazenadas em frascos de polietileno a fim de minimizar a possível adsorção dos metais nas paredes dos mesmos.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

2.4.1 Determinação do pH

As determinações de pH foram feitas por método potenciométrico (pH em CaCl_2 0,01 mol L^{-1}) (IAPAR, 1992). Por este método, em um béquer de 50mL, adiciona-se 25 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} a 10 g de solo. Essa mistura deve ser deixada em repouso por 30 minutos. Em seguida, agita-se a mistura por 15 minutos, em agitador magnético, a 250 rpm. Após a agitação, a mistura é deixada em repouso novamente por mais 30 minutos e, após isso, mergulham-se os eletrodos do potenciômetro na suspensão homogeneizada e procede-se a leitura do pH. O potenciômetro deve estar aferido com soluções tampão pH 7,0 e 4,0 antes da utilização.

2.4.2 Determinação da Acidez Potencial

Ao material utilizado para determinação do pH em CaCl_2 adicionaram-se 5,0 mL da solução SMP (IAPAR, 1992). Essa mistura foi agitada por 20 min a 250 ciclos por minuto em agitador magnético horizontal e, em seguida, mantida em repouso por 16 h. Após isso, agitou-se a mistura novamente por mais 10 min seguido de repouso de 30 min e efetuou-se a leitura do pH na suspensão. Os dados obtidos foram convertidos em acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) a partir de valores tabelados.

2.4.3 Determinação da Acidez Trocável

Para a medida da acidez trocável ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) transferiram-se 10 g de solo para um erlenmeyer de 125 mL, adicionaram-se 50 mL da solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, agitando-se por 15 min e deixando em repouso por 16 h. Em seguida transferiu-se 15 mL do sobrenadante para outro erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de água e 3 gotas do indicador azul de bromotimol. As medidas consistiram na titulação dessas amostras com uma solução de NaOH $0,015 \text{ mol L}^{-1}$.

2.4.4 Determinação de Carbono

Para a matéria orgânica juntou-se em erlenmeyer de 250 mL, 0,5 g de solo, 10 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 mol L^{-1} e 10 mL de H_2SO_4 concentrado. Após agitação e repouso por 30 min, adicionou-se 50 mL de água destilada, 3 mL de H_3PO_4 concentrado e 0,5 mL de solução indicadora de difenilamina a 1%(m/v). A mistura foi titulada com solução de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol L^{-1} e utilizou-se o fator 1,724 para a obtenção dos percentuais da matéria orgânica do solo.

2.4.5 Determinação de Cálcio e Magnésio

Para fazer a troca destes metais do solo para a solução transferiram-se 5,0g de solo e 50 mL de solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para erlenmeyer de 125 mL de capacidade. Agitou-se a mistura por 15 min e, em seguida, a mesma foi mantida em repouso por 16h. Para as medidas, juntou-se 0,1mL do sobrenadante e 4,9 mL de água em recipiente apropriado e fez-se as leituras de Mg^{2+} e Ca^{2+} em um espectrômetro de absorção atômica Shimadzu 6000 AA, em chama acetileno-óxido nitroso.

2.4.6 Determinação de Potássio e Fósforo

Para as determinações de potássio e fósforo transferiram-se 5 g do solo para um erlenmeyer de 125 mL e adicionaram-se 50,0 mL da solução de Mehlich 1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). Agitou-se por 5 min e deixou-se em repouso por 16h. Transferiu-se 20 mL do sobrenadante para outro recipiente, para a leitura de K, em um fotômetro de chama Micronal B262. Para a leitura de P, em um erlenmeyer de 125 mL foram misturados 5,0 mL do sobrenadante, 10,0 mL de solução de molibdato de amônio 2% e 50 mL de uma solução $0,284 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico.

Essa mistura foi deixada em repouso por 30 minutos e após isso foram feitas leituras das amostras em espectrofotômetro Femto 600 plus, em 630 nm.

2.5 DIGESTÃO DO SOLO

A determinação de metais pseudo-totais foi realizada por extração em água-régia (SASTRE et al., 2002). Neste procedimento transfere-se aproximadamente 3,0 g de solo para erlenmeyers de 125 mL, aos quais foram adicionados 28 mL de uma mistura de 37% HCl:70% HNO_3 (3:1). Após 16 h de repouso à temperatura ambiente, caracterizada como pré-digestão, digeriu-se a amostra a 130°C por duas horas, em uma chapa aquecedora. Após esfriar, as amostras foram filtradas em papel comum, transferidas para balões volumétricos de 100 mL e diluídas com solução de $\text{HNO}_3 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até completar o volume.

As amostras, em seguida, foram transferidas para tubos de polietileno e estocadas em geladeira a 4°C para posterior análise. Todas as extrações foram feitas em triplicata e nas 3 profundidades, para todos os pontos. Para as leituras de Fe, Mn e Al, foi necessária a diluição das amostras, pois estas se encontravam em concentrações mais elevadas que o limite de linearização do equipamento.

2.6 CALCINAÇÃO DO SOLO

Devido a importância da matéria orgânica dos solos na retenção/sorção de diversas espécies dissolvidas e particuladas, a exemplo dos metais (JESUS et al., 2004), todos os experimentos de adsorção, com exceção das curvas de pH e cinética, foram realizados em solo calcinado.

Para a calcinação do solo foi feita a perda de voláteis por aquecimento das amostras em mufla por 2h, até massa constante, a 650°C (MAROSITS; POLYAK; HLAVAY, 2000).

2.7 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram conduzidos utilizando o método da batelada com força iônica constante de 0,01 mol L⁻¹ NaNO₃ e temperatura ambiente controlada (23°C±2°C) (FLOGEAC; GUILLON; APLINCOURT, 2005; SRIVASTAVA; SINGH; ANGOVE, 2006). As soluções dos cátions metálicos, utilizadas nos experimentos, foram obtidas a partir dos sais de nitrato dos respectivos metais. Os experimentos foram conduzidos em um agitador magnético horizontal (Tecnal-TE 140) a 220 rpm pelo tempo necessário para atingir o equilíbrio. Ao término da reação as amostras foram centrifugadas (centrífuga Fanem-Excelsa II, modelo 206 MP) e o pH medido no sobrenadante.

Após a leitura, as amostras foram filtradas em membranas 0,45 µm de tamanho de poro e 47 mm de diâmetro (Millipore filters) (HATJE et al., 2003), acidificadas, para conservação, transferidas para frascos de polietileno e estocadas em geladeira a 4°C. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Com exceção dos experimentos de adsorção em função do pH e do tempo, os demais experimentos foram feitos utilizando-se solos com e sem matéria orgânica.

As determinações dos metais nas soluções analíticas foram realizadas através da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-OES) (Ciros CCD). A concentração dos metais adsorvidos pelas partículas do solo foi assumida como a diferença entre a quantidade inicial do metal na solução e a quantidade remanescente no final do período da reação.

2.7.1 Adsorção com Variação do pH

Para o estudo de adsorção em função do pH, foram adicionados em erlenmeyer de 125 mL amostras de $1,0000 \pm 0,0002$ g de solo e 50 mL de solução do metal (Cu, Ni ou Zn) de concentração 100 mg L^{-1} . Esse sistema foi repetido para cada valor de pH estudado, no intervalo de 3,0 a 9,0, com variação de 0,5 unidade em cada valor. O pH das amostras foi ajustado utilizando soluções diluídas de HNO_3 e NaOH . A suspensão foi equilibrada para a adsorção do metal por 24 h e após isso as amostras foram centrifugadas por 5 min a 4000rpm. O pH do sobrenadante foi medido e em seguida, as amostras foram filtradas, acidificadas e estocadas em frascos de polietileno.

O solo utilizado nesse experimento consistiu em uma mistura das três profundidades do ponto correspondente à Mata Nativa Antiga (R, 0–30 cm).

2.7.2 Adsorção com Variação do Tempo

Os experimentos de cinética foram propostos para determinar o tempo de equilíbrio da reação de adsorção entre Cu, Ni e Zn e as amostras de solo. A cinética de adsorção de cada metal foi estudada pela variação do tempo de contato de 15 min a 30h, sendo que, na primeira hora amostras foram retiradas a cada 15 minutos e nas duas horas seguintes a cada 30 min. A partir desta até 6 horas de reação, amostras foram retiradas em intervalos de duas horas. Na sequência, mais duas amostras foram retiradas a cada 12h de reação.

Nesse experimento adicionou-se em erlenmeyer de 125 mL amostras de $1,0000 \pm 0,0002$ g de solo e 50 mL de solução do respectivo metal (Cu, Ni ou Zn) de concentração 100 mg L^{-1} . Os erlenmeyers foram deixados em agitação a 220 rpm. A cada intervalo de tempo proposto três erlenmeyers foram retirados, correspondendo à triplicata de um ponto da curva. Após centrifugação, o pH dos sobrenadantes foi medido e em seguida, as amostras foram filtradas, acidificadas e estocadas em frascos de polietileno. O solo utilizado nesse experimento consistiu em uma mistura das três profundidades do ponto correspondente a Mata Nativa Antiga (R, 0–30 cm). Esse experimento utilizou soluções dos cátions metálicos

com o valor do pH ajustado em um pH "ótimo", no qual a adsorção foi maior para cada metal, de acordo com o estudo da adsorção com variação do pH.

2.7.3 Adsorção nos Diferentes Fragmentos Florestais

Nesse experimento adicionou-se em erlenmeyer de 125 mL amostras de $1,0000 \pm 0,0002$ g de solo e 50 mL de solução do respectivo metal (Cu, Ni ou Zn) de concentração 100 mg L^{-1} .

Os erlenmeyers foram deixados em agitação a 220 rpm. Foram estudados todos os fragmentos florestais e nas três profundidades. Ao final de 6 horas, tempo determinado como necessário para atingir o equilíbrio a partir do experimento de cinética de adsorção, as amostras foram centrifugadas, o pH dos sobrenadantes foi medido e em seguida, as amostras foram filtradas, acidificadas e estocadas em frascos de polietileno para determinação posterior dos metais.

2.7.4 Isoterma de Adsorção para íons cobre

Frações de $1,0000 \pm 0,0002$ g de cada solo, em triplicata, foram pesadas e transferidas a tubos de ensaio contendo 50 mL de solução de cobre com concentrações variando entre 0, 5, 15, 25, 35 e 50 mg L^{-1} . Utilizou-se no experimento o solo sob a Mata Nativa Remanescente (MR) nas três profundidades. Os tubos foram submetidos a agitação durante 6 horas em agitador horizontal a 220 rpm. Neste período de contato, as reações de sorção alcançaram o equilíbrio. A concentração de cobre foi determinada no sobrenadante após centrifugação e filtração. Imediatamente após o experimento de adsorção de cobre, o resíduo centrifugado foi pesado para determinar a quantidade de solução retida pelo solo, em seguida, esse solo foi resuspenso em 50 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e deixado em agitação por 16 horas. A suspensão foi novamente centrifugada, filtrada e após isso foi feita a leitura de cobre no sobrenadante que foi caracterizado como o metal desorvido.

2.7.5 Adsorção Competitiva

Neste experimento juntou-se em erlenmeyer de 125mL amostras de 1,0000 \pm 0,0002 g de solo e 50 mL de solução do metal apropriado (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), contendo somente um elemento ou uma mistura dos demais elementos utilizando-se uma concentração de 50 mg L⁻¹ do metal.

Utilizou-se no experimento seis soluções: A (sem metal adicionado), B (Cu e Ni), C (Cu e Zn), D (Ni e Zn), E (Cu, Ni e Zn) e R (Cu, Ni ou Zn). Utilizou-se no experimento o solo sob a Mata Nativa Remanescente (R) nas três profundidades. A concentração dos metais foi determinada no sobrenadante após centrifugação e filtração.

2.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DO SOLO

O espectro de infra vermelho foi registrado com um FTIR 8300 Shimadzu usando discos de KBr prensados e resolução espectral de 4 cm⁻¹, e cada espectro foi obtido após aquisição de 80 espectros. As análises foram feitas em amostras de solo com e sem matéria orgânica e na presença e ausência dos metais estudados.

Em torno de 10 mg de amostra de solo e 200 mg de KBr foram misturados com a ajuda de um pistilo em um almofariz de ágata até a mistura se tornar homogênea. Com o auxílio de uma prensa discos foram preparados para a leitura no espectro. O registro espectral foi feito de 400 a 4000 cm⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SOLO

Os parâmetros de fertilidade do solo utilizados foram os adotados pela EMATER-PR (1995) para solos agricultáveis do Paraná. Os resultados das análises químicas do solo se encontram na tabela 3.1.

A análise granulométrica do solo dessa região, segundo Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da Embrapa (BOGNOLA et al., 2002), para a fração de terra fina <2 mm revela: 17% de areia grossa, 9% de areia fina, 15% de silte e 59% de argila.

A quantidade de matéria orgânica encontrada em todas as áreas (entre 66,03 g Kg⁻¹, na Bracatinga-B e 112,3 g kg⁻¹ na R) é elevada, atingindo valores maiores do que quatro vezes o considerado alto (>24 g kg⁻¹), principalmente nos primeiros 10 cm de solo. Os valores de matéria orgânica na camada de 0–20 cm estão relacionados ao acúmulo de restos vegetais na superfície do solo (LEITE, 1996), bem como pela natureza superficial das raízes da maioria dos vegetais (SANCHEZ, 1981).

O decréscimo dos valores de CTC com a profundidade, na maioria dos casos, evidencia a contribuição da matéria orgânica e sua influência na concentração dos macronutrientes, que estão em maior quantidade na camada superior, assim como citado por Sartori (SARTORI, 2001). Os valores de pH são considerados baixos. Diferem nos fragmentos de Bracatinga-B (muito baixo), Grevilha-G e Pinus-P (médios). Porém, as quantidades de alumínio trocável (Al³⁺) e porcentagem de saturação por alumínio (m%) são considerados, respectivamente, baixos e muito baixos em todas as áreas, exceto na Bracatinga, elevado. Devido à alta quantidade de matéria orgânica, esse efeito pode ser atribuído à formação dos complexos matéria orgânica-alumínio, como citado por Barros (BARROS; NOVAIS; NEVES, 1990).

O aumento do pH acompanha acréscimos da saturação de bases (V%), efeito também observado por Blosser e Jenny (1971), não havendo associação covalente dos íons H⁺ com o complexo de troca, aumentando as cargas negativas disponíveis (PRATT, 1961).

As quantidades de cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺) foram consideradas elevadas, maiores que 2,0 e 0,8 cmolc dm⁻³ respectivamente, exceto o Ca²⁺ para Bracatinga, na fração de 0–10 cm e Eucalipto, na fração de 10–20 cm (valores médios). A maioria das

áreas apresentou maiores quantidades de Ca^{2+} e Mg^{2+} , na primeira parcela do solo, decrescendo com a profundidade. Este fato é decorrente da lixiviação de Ca^{2+} e Mg^{2+} para as camadas inferiores, provenientes da especificidade da reciclagem de cada cobertura vegetal ou mesmo da decomposição do sistema radicular da mata primitiva. Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} são as bases em maior concentração, contribuindo diretamente com a soma das bases (SB).

As quantidades de potássio (K^+) estão compreendidas entre médias e altas, nas três profundidades, exceto Pinus (baixo, 10–20 cm), atingindo maior e menor valor nas áreas de Eucalipto ($0,59 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, 0–10 cm) e Pinus ($0,05 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, 10–20 cm), respectivamente. O solo das matas nativas apresentou $0,25 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $0,34 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de K^+ , porém, não contribuiu diretamente com a SB.

Este padrão de concentração das bases ($\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$) corresponde ao observado por Cunha et al. (CUNHA; RODRIGUES; YABE, 2003) para a análise química de solo com florestas nativas da mesma região. As quantidades de fósforo disponíveis podem ser consideradas baixas, variando de $1,26$ a $3,77 \text{ mg kg}^{-1}$, com o maior valor para o solo sob a bracatinga, mesmo sendo este o plantio mais recente.

A análise estatística multivariada, com estudo de similaridade entre as variáveis (Figura 3.1), separou um grupo com Ca^{2+} , Mg^{2+} e SB, em similaridade com CTC e ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) (HAl). A SB está relacionada aos cátions trocáveis Ca^{2+} e Mg^{2+} demonstrando a contribuição destes elementos na CTC efetiva do solo. A CTC medida neste experimento refere-se à CTC total (SB+HAl), o que justifica a similaridade entre estas variáveis. É formado um segundo grupo associando MO à saturação por bases (V%) e pH. Esta similaridade pode ser justificada por variações no pH resultando em maior ou menor disponibilidade de cátions no solo por processos de lixiviação. A presença da matéria orgânica auxilia na fixação de cátions presentes na solução do solo por processos de sorção. A alteração na quantidade de cátions trocáveis modifica a CTC, e conseqüentemente, a saturação por bases, representado na similaridade entre estas variáveis. Um terceiro grupo associa K^+ e P com Al^{3+} e saturação por alumínio (m%). A presença de alumínio na superfície da fase sólida do solo influencia na disponibilização de K e P, entre outros, por efeito estérico (CRITTER; AIROLDI, 2003).

A tabela 3.2 apresenta a correlação entre as variáveis. A MO tem boa correlação com CTC, SB, Ca^{2+} e Mg^{2+} , demonstrando sua importância na disponibilidade das bases e conseqüente contribuição para a fertilização do solo.

As variáveis com maior similaridade descrevem a dispersão das amostras, apresentada nas figuras 3.2, 3.3 e 3.4. As variáveis de componentes principais 1 e 2

explicaram 66,1% da variância do conjunto de dados (figura 3.2). As amostras provenientes dos reflorestamentos nativos, pinus e grevilha mais superficiais (10 e 20 cm) separaram-se em um grupo por influência maior de SB, V%, Ca^{2+} , Mg^{2+} , CTC, HAl e MO na componente

Tabela 3.1 – Características do solo.

Ref	Prof.	MO	pH	P	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	SB	CTC	V%	m%
	cm	%	CaCl ₂	ppm	cmol _c dm ⁻³								%
E	0-10	7,33 [†] ±8,89	4,71 ±0,30	2,91 ±1,23	0,59 ±0,13	6,95 ±2,96	2,28 ±0,58	0,26 ±0,18	8,03 ±1,44	9,81 ±3,38	17,84 ±1,91	53,97 ±13,95	2,58 ±3,48
	10-20	6,33 ±25,58	4,40 ±1,63	2,15 ±1,10	0,34 ±0,09	3,98 ±1,70	1,36 ±0,42	0,46 ±0,22	9,75 ±1,30	5,69 ±2,09	15,45 ±2,60	36,13 ±9,10	7,47 ±7,00
	20-30	6,55 ±0,34	5,10 ±0,71	0,18 ±0,01	0,73 ±0,01	2,11 ±0,11	0,92 ±0,19	0,14 ±0,02	2,69 ±1,05	3,75 ±0,30	6,44 ±0,82	59,13 ±10,50	3,53 ±0,56
P	0-10	7,83 ±12,69	5,28 ±0,10	2,21 ±0,70	0,11 ±0,04	6,52 ±0,39	3,32 ±0,14	0,03 ±0,02	6,70 ±0,50	9,96 ±0,33	16,66 ±0,59	59,80 ±1,99	0,30 ±0,21
	10-20	6,47 ±1,58	5,08 ±0,06	1,26 ±0,47	0,05 ±0,00	5,09 ±0,42	2,57 ±0,18	0,07 ±0,03	7,06 ±0,78	7,72 ±0,58	14,78 ±1,34	52,30 ±1,30	0,90 ±0,36
	20-30	6,95 ±0,43	4,90 ±0,09	1,42 ±0,21	0,09 ±0,01	1,70 ±0,08	1,16 ±0,08	0,22 ±0,02	2,22 ±0,77	2,94 ±0,06	5,15 ±0,73	57,81 ±8,62	6,87 ±0,35
G	0-10	6,60 ±1,58	5,27 ±0,08	1,85 ±0,26	0,31 ±0,02	7,54 ±0,45	1,60 ±0,30	0,05 ±0,03	5,62 ±0,24	9,45 ±0,77	15,08 ±3,12	62,64 ±2,37	0,53 ±0,24
	10-20	4,64 ±3,61	4,71 ±0,03	1,56 ±0,21	0,19 ±0,05	5,70 ±0,67	1,12 ±0,06	0,09 ±0,03	6,91 ±1,03	7,01 ±0,64	13,92 ±3,06	50,51 ±3,32	1,27 ±0,38
	20-30	7,53 ±0,20	4,65 ±0,08	1,21 ±0,03	0,18 ±0,02	1,21 ±0,14	0,66 ±0,01	0,23 ±0,01	2,52 ±0,35	2,05 ±0,13	4,57 ±0,44	45,01 ±2,69	9,98 ±0,78
B	0-10	7,47 ±2,09	4,19 ±0,09	3,77 ±0,45	0,40 ±0,11	3,35 ±0,67	0,99 ±0,36	0,94 ±0,19	9,62 ±3,92	4,74 ±0,87	14,36 ±3,24	35,04 ±13,95	16,55 ±5,77
	10-20	6,69 ±2,37	4,42 ±0,11	3,10 ±0,57	0,43 ±0,12	4,54 ±0,80	1,11 ±0,23	0,31 ±0,07	10,20 ±0,43	6,09 ±1,08	16,29 ±0,69	37,23 ±5,96	4,84 ±1,77
	20-30	8,91 ±0,26	4,77 ±0,20	3,83 ±1,40	0,46 ±0,03	1,58 ±0,11	0,75 ±0,03	0,19 ±0,02	1,39 ±0,18	2,79 ±0,10	4,18 ±0,19	66,82 ±3,05	6,49 ±0,90
M	0-10	11,20 ±2,73	5,09 ±0,13	2,75 ±0,66	0,34 ±0,08	7,54 ±0,69	3,23 ±0,11	0,07 ±0,03	8,03 ±1,44	11,12 ±0,61	19,15 ±1,03	58,21 ±5,34	0,63 ±0,25
	10-20	9,93 ±4,39	4,81 ±0,14	2,26 ±0,82	0,26 ±0,04	5,58 ±0,89	3,06 ±0,43	0,11 ±0,05	8,86 ±1,41	8,90 ±1,36	17,76 ±0,34	50,14 ±7,66	1,22 ±0,77
	20-30	6,26 ±0,36	4,59 ±0,22	0,07 ±0,01	0,23 ±0,03	1,96 ±0,06	1,38 ±0,18	0,37 ±0,07	2,13 ±0,90	2,97 ±0,17	5,10 ±1,00	59,46 ±10,06	11,14 ±1,65
J	0-10	9,92 ±4,39	4,81 ±0,14	2,26 ±0,82	0,26 ±0,04	6,20 ±2,75	1,80 ±0,21	0,11 ±0,05	8,86 ±1,41	8,26 ±2,78	17,12 ±2,43	47,58 ±10,31	1,31 ±0,75
	10-20	7,83 ±13,68	4,70 ±0,29	1,72 ±0,32	0,14 ±0,04	8,25 ±1,17	2,32 ±0,35	0,16 ±0,13	8,61 ±0,99	10,72 ±0,86	19,32 ±1,44	55,49 ±10,16	1,47 ±1,12
	20-30	8,10 ±0,17	4,88 ±0,01	0,14 ±0,01	0,17 ±0,03	1,73 ±0,03	1,25 ±0,64	0,17 ±0,03	2,42 ±0,68	3,15 ±0,65	5,57 ±1,24	56,85 ±5,42	5,08 ±0,93
A	0-10	10,0 ±7,01	4,97 ±0,29	4,34 ±1,59	0,25 ±0,03	7,66 ±0,36	1,71 ±0,16	0,11 ±0,02	8,39 ±2,27	9,62 ±0,27	18,00 ±2,44	54,04 ±7,02	1,13 ±0,18
	10-20	8,42 ±2,08	4,62 ±0,25	2,40 ±0,58	0,19 ±0,06	7,47 ±0,31	3,04 ±0,54	0,18 ±0,07	10,28 ±1,64	10,69 ±0,91	20,97 ±1,00	51,13 ±5,80	1,66 ±0,77
	20-30	4,41 ±0,17	4,15 ±0,28	0,06 ±0,01	0,11 ±0,03	0,89 ±0,34	0,79 ±0,32	0,67 ±0,03	5,46 ±1,58	1,80 ±0,64	7,26 ±1,09	25,73 ±11,33	28,65 ±7,72
R	0-10	8,20 ±7,54	4,53 ±0,31	2,90 ±0,60	0,24 ±0,11	6,97 ±0,35	2,50 ±0,29	0,29 ±0,09	8,80 ±1,55	9,71 ±0,89	18,15 ±1,26	56,16 ±5,69	2,90 ±0,52
	10-20	8,02 ±5,08	4,45 ±0,28	2,00 ±0,58	0,21 ±0,08	5,56 ±0,75	1,82 ±0,35	0,37 ±0,05	9,70 ±1,88	7,59 ±1,10	17,29 ±2,01	43,90 ±8,42	4,65 ±0,29
	20-30	3,79 ±0,17	4,57 ±0,24	0,06 ±0,01	0,19 ±0,05	2,32 ±0,22	0,83 ±0,13	0,45 ±0,02	3,84 ±0,40	3,33 ±0,35	7,17 ±0,24	46,49 ±5,00	11,98 ±1,53

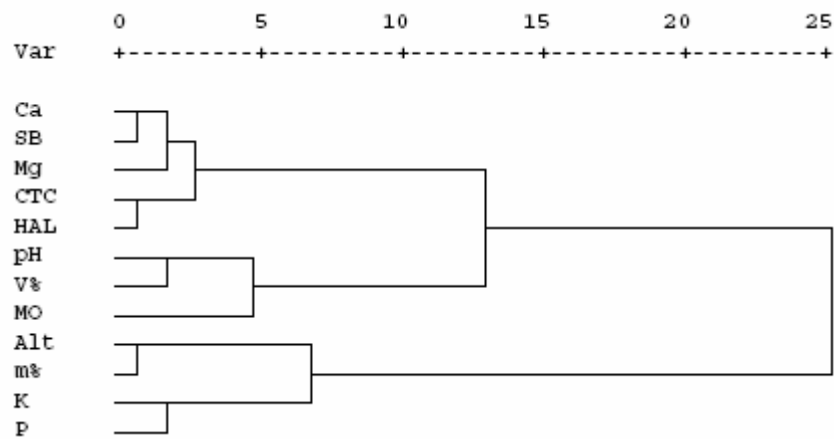


Figura 3.1 – Similaridade entre as propriedades edáficas.

Tabela 3.2 – Correlação entre as propriedades edáficas.

	Al ³⁺	Ca ²⁺	CTC	(H ⁺ +Al ³⁺)	K ⁺	m%	Mg ²⁺	MO	P	pH	SB	V%
Al ³⁺	1,000											
Ca ²⁺	-0,421	1,000										
CTC	-0,212	0,921	1,000									
(H ⁺ +Al ³⁺)	0,0654	-0,688	0,907	1,000								
K ⁺	0,446	0,044	0,044	0,032	1,000							
m%	0,864	-0,777	-0,638	-0,380	0,291	1,000						
Mg ²⁺	-0,447	0,765	0,751	0,502	-0,141	-0,677	1,000					
MO	-0,071	0,411	0,401	0,251	-0,182	-0,210	0,537	1,000				
P	0,354	0,060	0,011	-0,064	0,688	0,258	0,009	0,362	1,000			
pH	-0,501	0,389	0,010	-0,270	0,052	-0,450	0,448	0,338	0,267	1,000		
SB	-0,425	0,985	0,921	0,671	0,047	-0,772	0,859	0,475	0,079	0,427	1,000	
V%	-0,385	0,290	-0,031	-0,411	0,136	-0,3445	0,353	0,374	0,2958	0,800	0,328	1,000

principal 1 e por pH, V% e P na componente principal 2. Para estas amostras, as características do solo refletem a quantidade de MO e consequente mobilização de cátions básicos, favorecendo o desenvolvimento da vegetação e melhorando as condições do solo. As amostras dos reflorestamentos de eucalipto e bracinga foram destacadas por H⁺+Al³⁺, Al³⁺ e m%, demonstrando o efeito do alumínio nas amostras mais superficiais. As amostras da Bracinga (0–10 cm e 10–20 cm) e de Eucalipto (10–20 cm) tem apresentado influência do alumínio, tanto na forma trocável, como na potencial. Apesar da quantidade elevada de MO, o solo aparentemente não respondeu com relação aos processos de disponibilização de bases trocáveis. Os fragmentos de Pinus e Grevilha responderam bem com relação a Ca²⁺, Mg²⁺, SB e V%. Mas a adição de matéria orgânica bem como a CTC não são variáveis que oferecem um diferencial na condição dos solos sob essas plantações.

Aparentemente o P, associado a um pH mais elevado (5,3), tem sido deslocado para a parte mais profunda do solo (30 cm), como pode ser observado na formação

de um grupo com influência maior de V%, P e pH. Este resultado é diferente do que se discute em relação ao comportamento do solo, quando o P tende a diminuir com a profundidade (MEURER, 2000). Mas em áreas reflorestadas, a associação com V%, ligada à disponibilidade efetiva de cátions básicos, pode estar demonstrando uma tendência na formação de precipitados.

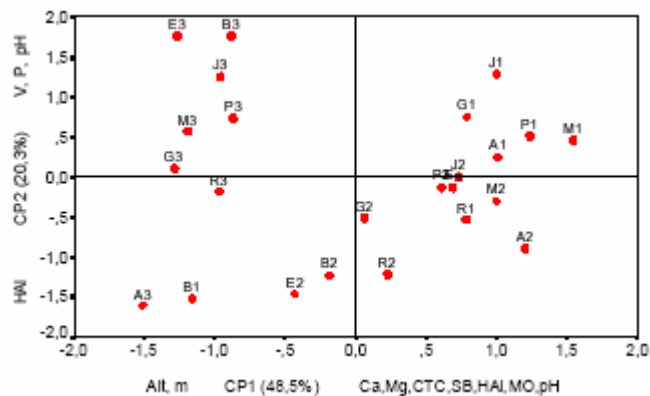


Figura 3.2 – Componentes principais 1 e 2 – dispersão das amostras das áreas de floresta estudadas.

A figura 3.3 apresenta a dispersão das amostras nas componentes principais 1 e 3, com destaque para as variáveis K e P principalmente nos primeiros 10 e 20 cm do solo. As amostras da Bracatinga e Eucalipto apresentaram influência de Al trocável e ($H^+ + Al^{3+}$) junto de P e K, associando quantidades mais elevadas destes nutrientes.

A figura 3.4, dispersão das amostras nas componentes 2 e 3, mostra a forte influência de P e K nas áreas de Eucalipto, Bracatinga, Grevilha, e algumas matas nativas, nas profundidades de 0–10 e 10–20 cm.

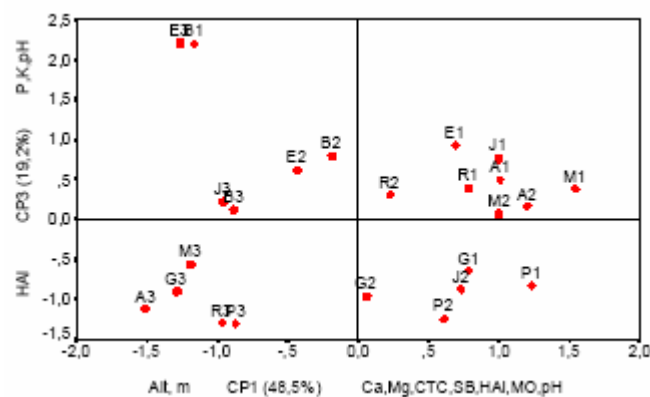


Figura 3.3 – Componentes principais 1 e 3 – dispersão das amostras das áreas de floresta estudadas.

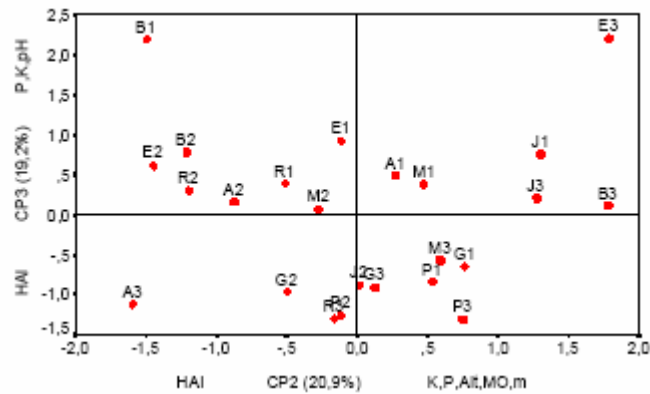


Figura 3.4 – Componentes principais 2 e 3 – dispersão das amostras das áreas de floresta estudadas.

A similaridade entre as amostras dos fragmentos estudados (Figura 3.5) mostra três grupos: o primeiro com as amostras de Mata Nativa (exceto J) e Eucalipto (0–10 cm), outro com as amostras de Bracatinga e Eucalipto (10–20 cm), e um terceiro com as amostras dos fragmentos de Grevilha, Pinus e Mata Nativa J.

A fertilidade do solo nas áreas de plantações nativas (M, J e A) foi, de modo geral, superior à do solo sob as plantações exóticas, apresentando quantidades elevadas de fósforo disponível ($6,13 \text{ mg kg}^{-1}$ na Mata Nativa J) e de cálcio trocável ($7,66 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na Mata Nativa A), uma das maiores soma de bases trocáveis (SB), $11,12 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A CTC foi elevada, $9,86 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, abaixo apenas da área de *Eucalyptus citrodora*.

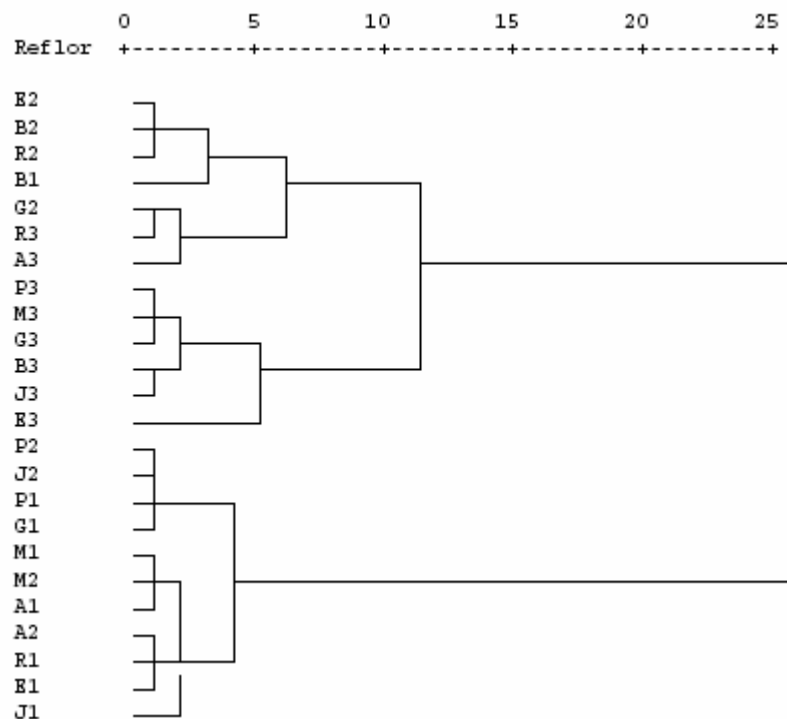


Figura 3.5 – Similaridade entre as profundidades das áreas estudadas.

Também foram verificadas baixas quantidades de alumínio trocável ($0,05$ a $0,18 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e as maiores quantidades de matéria orgânica (MO), consideradas elevadas, chegando a $112,3 \text{ g kg}^{-1}$.

O intervalo de idades entre os reflorestamentos nativos não mostrou diferenças consideráveis. Porém é notada maior quantidade de matéria orgânica e nutrientes em relação ao remanescente nativo. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de indivíduos reflorestados. Pode-se dizer ainda que as áreas reflorestadas não atingiram a dinâmica da floresta remanescente, além do que, esta possui uma área aproximadamente cinco vezes maior.

A área de Pinus, 0–10 cm, foi a que apresentou maior quantidade de MO ($78,33 \text{ g kg}^{-1}$) e SB ($9,96 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) dentre as plantações exóticas, destacando-se quanto à quantidade de Mg^{2+} ($3,32 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Sua quantidade de matéria orgânica, junto ao valor de pH relativamente alto (5,8), em relação às demais áreas, conseguiu diminuir consideravelmente a concentração de alumínio trocável. A MO por sua capacidade de complexação e o pH associado à capacidade reduzida de deslocamento de íons Al^{3+} , aumenta V%, e, portanto, disponibiliza nutrientes. A Bracatinga evidencia grande potencial de deposição de MO, devido à quantidade encontrada. Porém essa característica, também vista por Carpanezzi et al. (1984), não significou aumento da V%. Sua alta acidez removeu cátions do complexo de troca, substituindo-os por alumínio trocável e íons hidrogênio, resultando no mais alto valor de Al^{3+} e mais baixo valor de V%.

Esses resultados mostram que a quantidade de matéria orgânica ainda não conseguiu agir na elevação do pH e na complexação de Al^{3+} . Devido à área possuir pouco mais de um ano, pode-se atribuir esse fato à sua baixa decomposição. Embora, nesse intervalo de tempo, a plantação tenha proporcionado elevados níveis de K e P, resultados já descritos por Marchiori (MARCHIORI, 1980) e Carpanezzi et al. (CARPANEZZI, 1997).

O Eucalipto é o plantio mais antigo (17 anos) e foi a única plantação que sofreu manejo. Por ser um talhão antigo na fazenda, se encontra com elevada regeneração. Mostra grande quantidade de MO e nutrientes, uma de suas características, citadas por Haag et al. (HAAG, 1983) e Poggiani et al. (POGGIANI; CHIARANDA; LAPA, 1982).

O Eucalipto ainda possui umas das maiores CTC, evidenciando o alto teor de matéria orgânica no solo. Destaca-se nos níveis de K e P, abaixo apenas de algumas das matas nativas. Proporcionou baixo valor de pH, o segundo menor, aumentando a quantidade de Al trocável, com pequena diminuição de V%. Porém, estudos ressaltam a elevada tolerância do eucalipto à toxicidade por alumínio Barros (BARROS; NOVAIS; NEVES,

1990). A queda relativamente brusca de nutrientes com a profundidade, devido à maior concentração de alumínio trocável mostra que a MO abaixo de 10 cm perde consideravelmente sua ação complexante.

O menor teor de matéria orgânica, CTC e SB dentre as plantações foi na área de Grevilha. Com 15 anos, seu reflorestamento proporcionou maior valor de pH (5,27) e concentração mais baixa de Al^{3+} . Pode-se dizer que a condição da MO presente, conseguiu agir de forma eficiente, evidenciando seu alto valor de V%, o maior entre as áreas. Destacou-se significativamente nos níveis de Ca^{2+} ($7,54 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, muito semelhante a matas M e A.

3.2 CALCINAÇÃO DO SOLO

A quantidade de matéria orgânica calculada a partir do resíduo de ignição a 650°C foi de 27,8% (m/m), sendo este valor uma média de todos os fragmentos florestais.

Quando aquecida a 650°C a matéria orgânica, produto formado pela resintetização de resíduos animais e vegetais, sofre decomposição sem dissociação térmica dos carbonatos (MAROSITS; POLYAK; HLAVAY, 2000). Geralmente a quantidade de matéria orgânica encontrada na camada superficial de solos minerais está entre 1–6 % (m/m). Porém, Marosits (MAROSITS; POLYAK; HLAVAY, 2000) encontrou valores de 11.1% (m/m) de matéria orgânica para o mesmo tipo de solo. A diferença entre o valor encontrado para a quantidade de MO para o solo em estudo e os relatados acima deve-se à decomposição da grande quantidade de serrapilheira depositada sobre este solo sob floresta, que gera uma quantidade de material húmico muito maior que o normalmente encontrado, coerente com as condições do solo estudado.

3.3 EXTRAÇÃO

Para estimar a disponibilidade de metais em solos, frequentemente, a extração de metais é escolhida como um parâmetro de medida. Pela extração única de metais pseudo-totais, figura 3.6, foi possível estimar a quantidade de metais presentes na matriz e que

poderiam estar sendo disponibilizados para a solução com a incorporação de outros metais ao solo.

Observa-se pelos resultados que os metais encontrados em maior quantidade no solo foram Ca^{2+} e Mg^{2+} , sendo que, a quantidade extraída nas três profundidades variou mais acentuadamente para o Ca^{2+} , com uma menor quantidade extraída em profundidades maiores. Para a maior parte dos elementos avaliados, a concentração diminuiu com a profundidade.

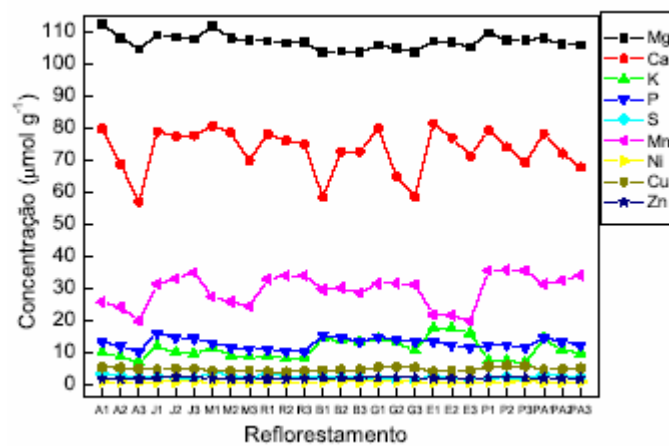


Figura 3.6 – Extração pseudo-total de metais, P e S e outros elementos nos diferentes fragmentos florestais.

De forma geral K e P tiveram para todos os fragmentos uma quantidade extraída menor ao longo do perfil do solo. Com exceção do fragmento de Eucalipto com um pico maior na quantidade de K e menor de Mn extraído. Os reflorestamentos de plantas exóticas apresentaram uma quantidade de metais, P e S maior no solo. As matas nativas apresentaram um comportamento bastante similar quanto à quantidade de metais, P e S.

3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

3.4.1 Dependência do pH

Os experimentos de adsorção de metais em função do pH da solução (figura 3.7) ilustram uma curva sigmóide, característica dos metais de transição. O comportamento observado pode ser interpretado em termos da interação dos metais dissolvidos com sítios desprotonados da superfície do solo (HATJE et al., 2003). A partir da interpretação dos resultados obtidos, o pH 5,0 foi estabelecido para os demais estudos de adsorção.

A adsorção de metais é fortemente dependente do pH, aumentando quando o pH da solução aumenta. Este comportamento é atribuído à geração de sítios pH-dependentes nos colóides, diminuição da competição com íons H^+ e uma mudança no estado hidrolisado dos íons em solução (ECHEVERRIA et al., 1998). As curvas de adsorção (figura 3.7) mostram comportamentos semelhantes para os metais estudados.

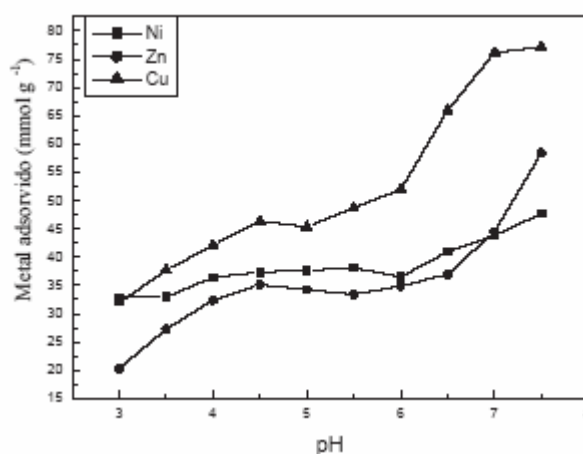


Figura 3.7 – Adsorção de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solo ácido, em função do pH.

Para os três metais estudados observa-se um incremento da adsorção já a partir do pH inicial, com um aumento significativo na adsorção em uma faixa relativamente pequena de pH (3,0 a 4,5).

Este aumento rápido na adsorção pode ser atribuído à troca iônica de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , cátions trocáveis presentes nos sítios de adsorção, com os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e

Zn^{2+} . A adsorção é baixa a pH 3,0 devido à competição pelos sítios de adsorção pelo H^+ . Na faixa de 4,0 a 6,0 houve uma estabilização na adsorção. De acordo com resultados obtidos por Ören e colaboradores (ÖREN; KAYA, 2006), pode ter ocorrido uma resorção dos cátions trocáveis para a superfície do solo como um resultado da agitação. Acima de pH 6,0 houve aumento na adsorção, chegando a um máximo em pH 8,0.

Estudos de adsorção são frequentemente conduzidos usando uma concentração de metal muito maior do que a encontrada em sistemas naturais. Assim, se o produto de solubilidade é excedido, por exemplo, para formação de hidróxidos ou carbonatos, o grau de adsorção pode ser mascarado pela precipitação (MAROSITS; POLYAK; HLAVAY, 2000). Isso explica o aumento da adsorção acima de pH 6,0. Acima desse pH há uma maior formação de espécies OH^- em adição à troca iônica, aumentando a remoção do metal da solução na forma de precipitado, que leva a uma adsorção irreal. Para o cobre houve uma estabilização na adsorção máxima acima de pH 7,0, da mesma forma que observado em outros estudos (BRADL, 2004; JORDAO et al., 2000).

A afinidade de cada íon metálico é refletida pela porcentagem de adsorção obtida a um valor de pH constante. Assim no pH 5,0 tem-se 60% de Cu, 47% de Zn e 45% de Ni adsorvidos. Segundo Bradl (BRADL, 2004), em geral a adsorção de metais sobre constituintes óxidos e húmicos do solo segue uma tendência básica com formação de complexos ternários (metal ligante-superfície reativa) do metal para a superfície, caracterizada pelo aumento da adsorção com o aumento do pH. Em valores de pH mais elevados, dependendo do metal, a abundância relativa de formas aniônicas de substâncias húmicas aumenta em solução aquosa, promovendo complexação entre estes ligantes e metais e a sua mobilidade, porque a superfície carregada negativamente repele estes complexos.

3.4.2 Dependência do tempo

A dependência do tempo da adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} sobre o solo é mostrada na figura 3.8. A cinética de sorção apresenta uma velocidade de reação inicial rápida, seguida por uma reação mais lenta, continuando por várias horas. Este duplo comportamento está relacionado à sorção em sítios de reatividade variável (COVELO; ANDRADE; VEGA, 2004).

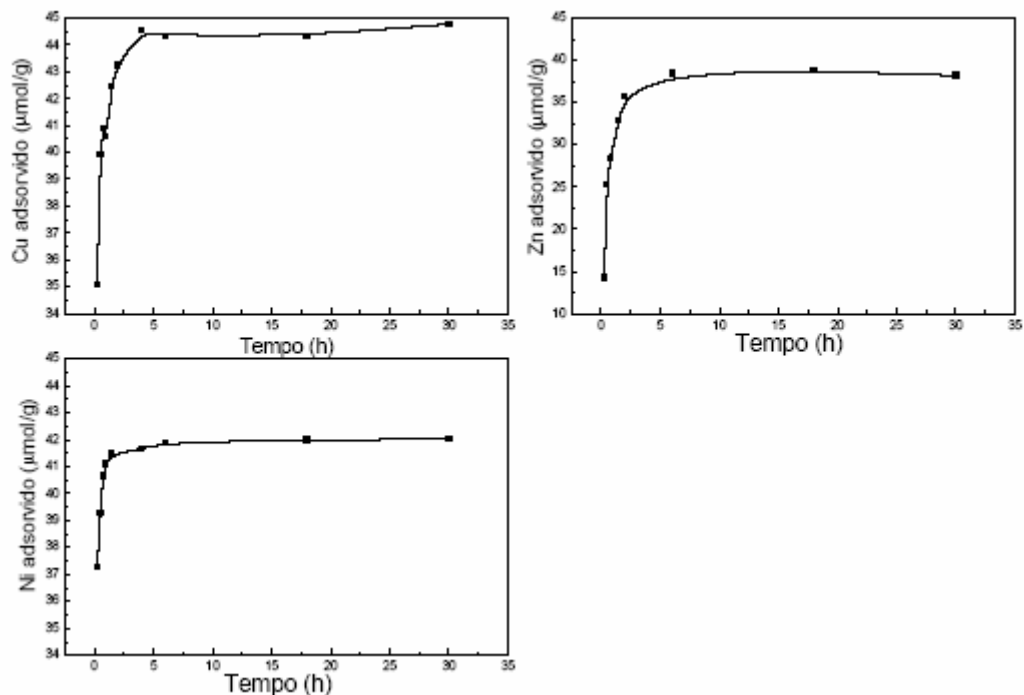


Figura 3.8 – Adsorção de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em solo ácido (sem MO), em função do tempo.

Modelos químicos tentam descrever as reações de superfícies sorventes dependentes do tempo. Um dos modelos aplicados em reações de primeira ordem, o modelo do sítio-único, assume que a velocidade de reação é limitada por somente um processo ou mecanismo e todos os sítios são tempo-dependentes. Apesar deste modelo descrever as reações químicas do solo muito bem, ele não é muito apropriado para sistemas heterogêneos onde existem variados sítios sorventes. Um segundo modelo, de dois sítios ou bicontínuo tem sido utilizado com mais frequência para descrever essas reações. Este modelo assume que duas reações estão ocorrendo. Uma que atinge o equilíbrio rapidamente e outra mais lenta que pode continuar por um longo período de tempo. As reações podem ocorrer tanto em série como em paralelo.

3.4.3 Coeficientes de distribuição (K_d)

Coeficientes de distribuição K_d podem ser calculados a partir de experimentos com variação do tempo para interpretar o grau de adsorção do metal. A Tabela

3.3 apresenta os valores dos coeficientes de distribuição para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , que foram calculados segundo a expressão:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \left[\frac{\mu\text{mol g}^{-1}}{\mu\text{mol L}^{-1}} \right]$$

onde:

Q_e : Quantidade de metal adsorvido no equilíbrio

C_e : Concentração de metal na solução em equilíbrio

Tabela 3.3 – Coeficientes de distribuição (K_d).

Tempo (h)	Cobre	Níquel	Zinco
0,25	0,04017	0,03887	0,00441
0,50	0,05151	0,04283	0,00841
0,75	0,05406	0,04570	0,00961
1,00	0,05327	0,04761	0,01266
1,50	0,05858	0,04746	0,01145
2,00	0,06092	0,04716	0,01275
4,00	0,06516	0,04790	0,01324
6,00	0,06450	0,04635	0,01396
18,0	0,06452	0,04613	0,01412
30,0	0,06596	0,04873	0,01386

Os valores relativamente baixos demonstram que estes metais competem entre si e com outros íons, e são trocados com facilidade. Usando o K_d foi possível estimar o grau de adsorção dos metais em estudo, e com base nos valores determinados, foi encontrada uma sequência de seletividade para os metais no solo: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$. Estes resultados estão de acordo com Mellis et al. para solos orgânicos. A disponibilidade dos metais nestes solos sofre a influência da MO pela formação de quelatos ou complexos (MELLIS; CRUZ; CASAGRANDE, 2004). Estudos realizados por Covelo et al. (COVELO; ANDRADE; VEGA, 2004) demonstraram uma elevada correlação entre a quantidade de matéria orgânica do solo com a adsorção de metais. A grande quantidade de matéria orgânica deste solo e a alta afinidade do cobre com a MO explicam o maior valor de K_d encontrado para este metal.

3.4.4 Adsorção nos diferentes fragmentos florestais

Este experimento foi proposto com o objetivo de investigar possíveis mudanças na disponibilidade e mobilização de metais com a adição de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}

nos solos dos diferentes fragmentos florestais, considerando a presença ou ausência de MO. A figura 3.9 mostra o comportamento de alguns metais com a adição de íons Cu^{2+} ao solo com MO.

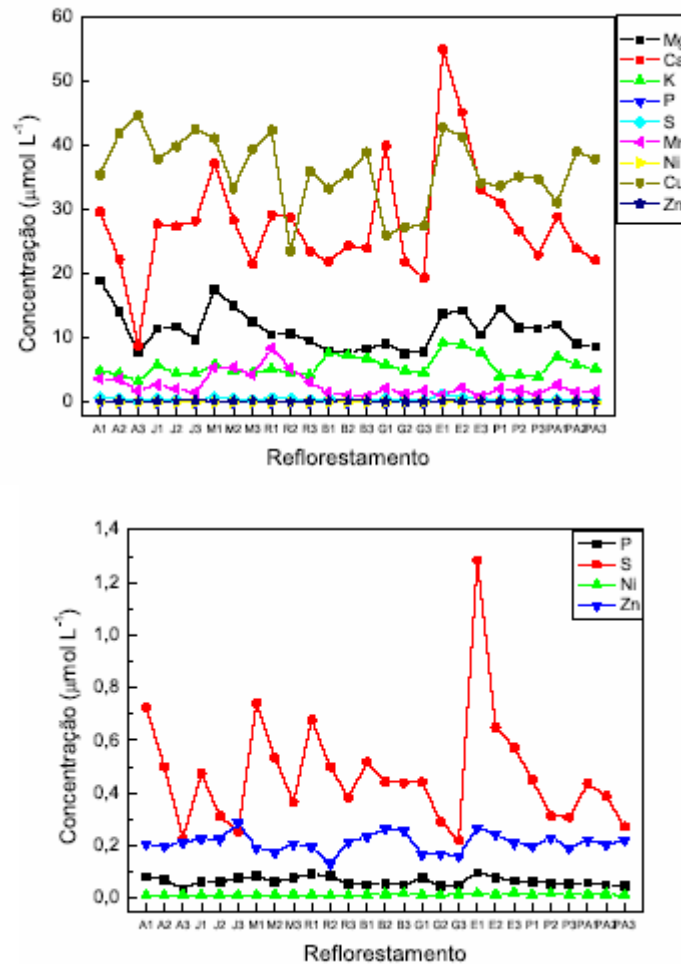


Figura 3.9 – Comportamento de metais em solo com MO com adição de íons Cu^{2+} .

Quando o cobre foi adicionado ao solo com MO, sua adsorção diminuiu com a profundidade (10, 20 e 30 cm), considerando que em solo mais superficial, a quantidade de MO é maior. No solo sem MO a quantidade de cobre adsorvida foi cerca de 1,7 vezes menor quando comparada à adsorção no solo com MO. Este efeito pode ser observado através da quantidade de cobre remanescente na solução de equilíbrio (figura 3.10). Esses resultados mostram a alta afinidade do cobre pelo material orgânico no solo. A maior adsorção de cobre na presença de MO, deve-se provavelmente à alta energia de ligação entre os íons Cu^{2+} e os sítios do material coloidal, caracterizadas por interações mais fortes como iônica ou covalente.

Observa-se pela figura 3.9 que a dinâmica de disponibilização para a solução do solo, dos cátions que contribuem mais significativamente com a soma de bases (SB), Ca^{2+} e Mg^{2+} , foi influenciada de forma mais acentuada, em comparação aos demais elementos avaliados.

De forma geral, a quantidade de íons Cu^{2+} e Ca^{2+} em solução foi cerca de 4,5 vezes maior no solo sem MO, do que no solo com MO, representando diferenças características nos processos de sorção do cobre. À medida que aumentou a adsorção de íons Cu^{2+} no solo com MO, a concentração de íons Ca^{2+} na solução diminuiu com a profundidade, através de uma fixação maior de íons Ca^{2+} no solo.

Ao observar o comportamento de cobre e cálcio no solo com e sem MO, processos de sorção equivalentes estão presentes no solo sem MO, evidenciando a paridade geoquímica destes metais.

A grande quantidade de cálcio encontrada nos ambientes naturais explica a competição entre esse elemento pela adsorção em sítios reativos do solo.

O comportamento do magnésio é semelhante ao do cálcio quanto à dessorção a partir da ação de íons Cu^{2+} . Na mobilização dos íons Mg^{2+} , quando em solo sem MO e com adição de Cu^{2+} , ocorrem diferenças mais acentuadas na dessorção do cálcio com relação às 3 profundidades, do que para o magnésio.

Solos ácidos apresentam quantidades médias a altas de fósforo total, mas baixas quantidades disponíveis, devido à adsorção específica deste elemento na superfície dos óxidos de Al e Fe, na forma de complexos de esfera interna, ou adsorvidos por grupos OH^- expostos na superfície dos argilominerais. Portanto, este elemento é considerado pouco móvel. Esta característica foi demonstrada pela baixa quantidade encontrada na solução e pequena diferença entre as profundidades (figura 3.9), quando comparada as quantidades observadas na extração do solo (figura 3.6).

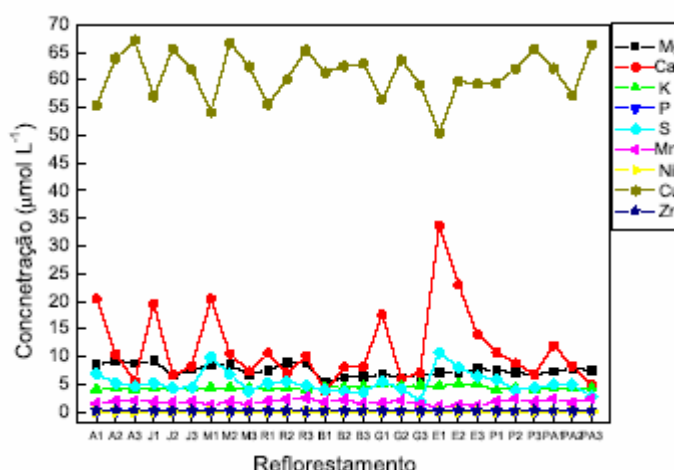


Figura 3.10 – Comportamento de metais em solo sem MO com adição de íons Cu^{2+}

As figuras 3.11 e 3.12 apresentam o comportamento de metais em solo com e sem MO e adição de íons Ni^{2+} . De acordo com estudos feitos por Wang ((WANG; BRUSSEAU; ARTIOLA, 1997)) existe uma grande competição entre cálcio e níquel por sítios de troca. Isso explica a maior quantidade de íons cálcio presentes na solução do solo com a adição de íons Ni^{2+} , ou seja, íons Ca^{2+} são trocados facilmente por íons Ni^{2+} quando estes estão em uma quantidade excessiva. No solo com MO pode ser observada uma forte mobilização e disponibilização de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , frente à ação da adição níquel. O níquel mobilizou quantidades de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} maiores, quando comparadas à ação do cobre em solo com MO. Isto pode estar relacionado a uma afinidade maior do níquel por sítios de troca ocupados por estes metais.

Como o enxôfre está ligado preferencialmente à constituintes minerais – óxidos de Fe e Al, o aumento de sua disponibilização, no solo sem MO (figura 3.12), com adição de íons Ni^{2+} , pode estar evidenciando uma maior preferência deste elemento a constituintes inorgânicos do solo, quando comparado aos outros elementos estudados. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Balaganskaya (BALAGANSKAYA; KUDRJATSEVA, 2002), em um estudo de contaminação de solo ácido por íons Ni^{2+} , cuja mobilização de enxôfre também foi maior.

O enxôfre passa a ser mais disponibilizado para o meio, apresentando semelhanças com cálcio e magnésio nos processos de sorção. O enxôfre tem uma dinâmica complexa no solo. Além das trocas catiônicas, mostradas pela mudança na disponibilidade deste elemento com a adição de outros cátions, também pode ser trocável por outros ânions, como o fosfato, por ser adsorvido na forma aniônica por colóides do solo (TOME, 1997).

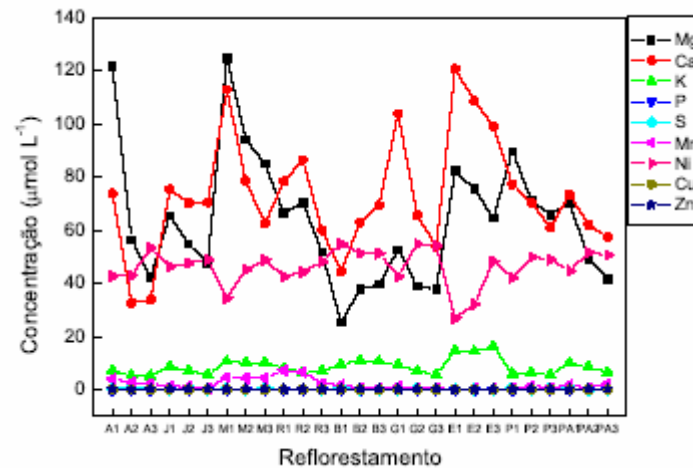


Figura 3.11 – Comportamento de metais em solo com MO com adição de íons Ni^{2+} .

O comportamento dos elementos nos diferentes fragmentos florestais com adição de íons Zn^{2+} a solo com e sem MO é apresentado nas figuras 3.13 e 3.14. A ação de mobilização de metais no solo com e sem MO pelo zinco é semelhante à do níquel. No solo com MO, íons Ca^{2+} e Mg^{2+} foram bastante disponibilizados para o meio, enquanto o solo sem MO mobilizou o enxôfre. A relação do cálcio com o zinco obtida neste estudo também foi observada por Matos et al. (MATOS et al., 2001) em estudos de correlação entre estes mesmos elementos.

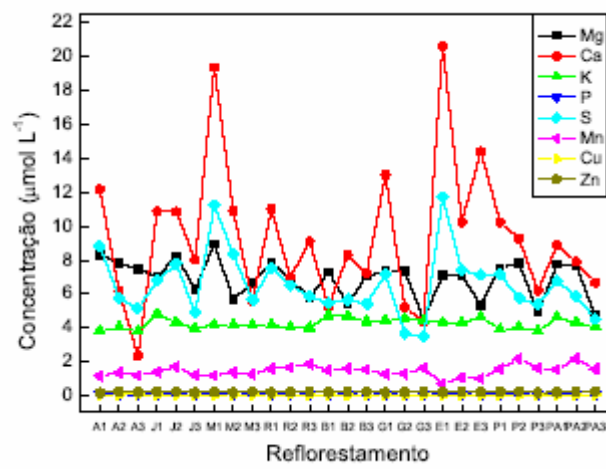
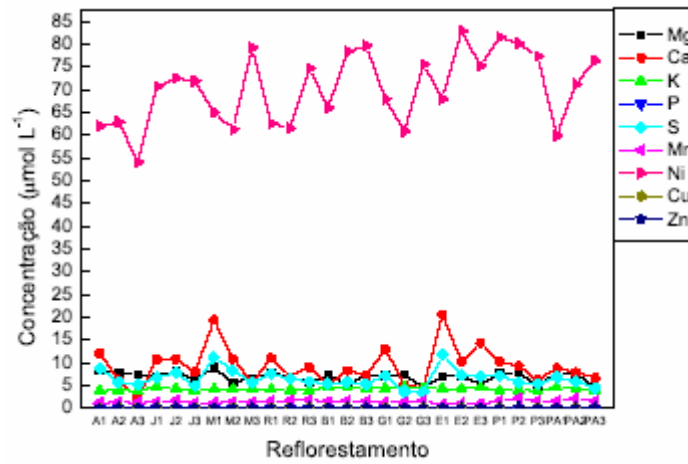


Figura 3.12 – Comportamento de metais em solo sem MO com adição de íons Ni^{2+} .

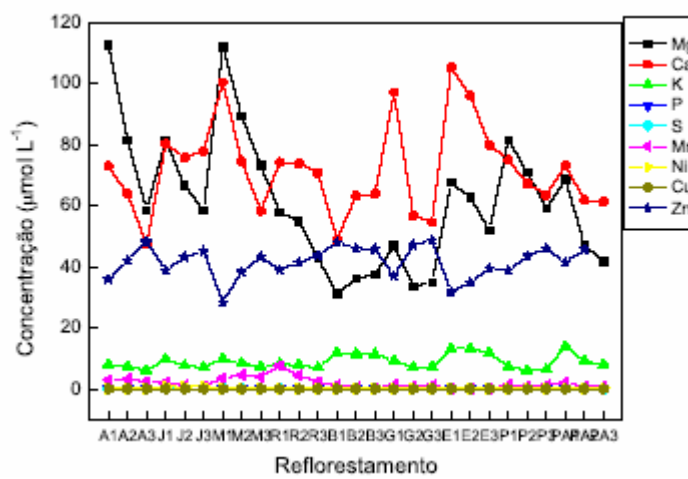


Figura 3.13 – Comportamento de metais em solo com MO com adição de íons Zn^{2+} .

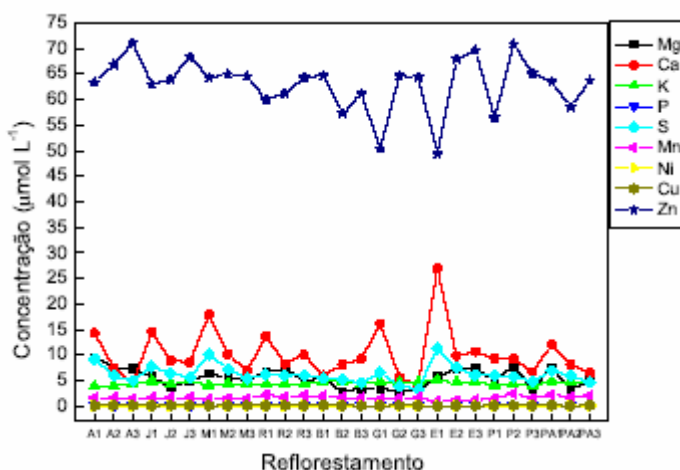


Figura 3.14 – Comportamento de metais em solo sem MO com adição de íons Zn^{2+} .

Para a adição de íons Ni^{2+} e Zn^{2+} , houve, nos solos com e sem MO, um comportamento similar em relação às quantidades adsorvidas nas diferentes profundidades. O níquel e o zinco não apresentaram uma variação muito acentuada de 10 a 30 cm, enquanto o cobre teve uma adsorção maior na superfície. De forma geral, comportamentos anômalos podem ser observados para os reflorestamentos com plantas exóticas: bracatinga e eucalipto.

Quando se relacionam os três estudos de adsorção, observa-se que a influência da adição de íons Ni^{2+} e Zn^{2+} no comportamento de cálcio e magnésio foi maior que a observada pela adição de íons Cu^{2+} . Como cálcio e magnésio são os maiores contribuintes para a CTC, pode-se concluir que o níquel e o zinco adsorvem preferencialmente por processos de troca catiônica, devido à ocupação de sítios previamente ocupados por cátions trocáveis.

O cobre, apesar de ter uma adsorção maior, tem uma influência menor na mobilização destes elementos, provavelmente por ser adsorvido por outros processos, que não apenas a troca iônica, mas a quimissorção, relacionada a formação de complexos de esfera interna. A adsorção dos três metais estudados, nos diferentes fragmentos florestais, mostrou uma preferência na fixação destes elementos no solo com MO.

Considerando as interações entre metais e o solo, as contribuições nos processos de adsorção estão relacionadas a reações ácido-base entre os íons metálicos e os ligantes, formando complexos com substâncias orgânicas. As diferenças entre a adsorção dos metais estudados estão ligadas às suas características intrínsecas, como eletronegatividade, raio de hidratação, valência, densidade de carga, entre outros, o que leva à uma maior ou menor extensão do grau de sorção.

3.4.5 Isoterma de adsorção para íons cobre

A figura 3.15 mostra as isotermas de sorção do cobre para o solo do fragmento florestal remanescente (R) com e sem MO nas três profundidades. A análise dos resultados obtidos por este estudo mostra um aumento da quantidade de metal adsorvido com o aumento da concentração de equilíbrio. Não há um máximo de adsorção para nenhuma das isotermas, devido à grande área superficial do adsorvente. Provavelmente não ocorre uma saturação dos sítios adsorventes.

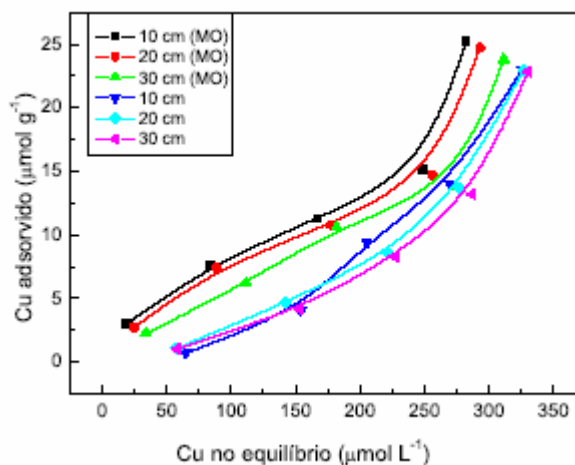


Figura 3.15 – Isoterma de adsorção de íons Cu^{2+} no solo em pH 5,0 (com e sem MO).

As isotermas de cobre para o solo com MO diferem daquelas para o solo sem MO em relação à quantidade de cobre adsorvido. A adsorção no solo com MO é maior do que a no solo sem MO.

Porém, o comportamento obtido das curvas das isotermas para os dois solos é bastante similar. Observa-se uma diminuição do Cu adsorvido com a profundidade para as duas amostras de solo.

O resultado obtido exhibe para todas as isotermas uma curva caracterizada por uma pequena inclinação, que aumenta com a concentração do adsorvato. Essa isoterma é caracterizada pelo tipo "S". Esse tipo de curva sugere que a baixas concentrações de íons Cu^{2+} uma pequena afinidade pela superfície é observada e um aumento da concentração de equilíbrio ocorre com o aumento da afinidade de adsorção.

A adsorção de elementos traço por solos é frequentemente descrita por isotermas do tipo "S", particularmente em solos com alta concentração de carbono orgânico dissolvido. Este tipo de isoterma sugere que a afinidade do solo pelo adsorvato é menor do que a da solução aquosa quando a concentração da solução do adsorvato é baixa (ESSINGTON, 2003); isto demonstra uma competição entre a fase solúvel e a fase sólida do solo pelo adsorvato.

No caso da adsorção do cobre por solos, utilizando-se soluções de baixa concentração, a superfície do solo está em competição com o carbono orgânico dissolvido (COD) pela adsorção de Cu^{2+} . O carbono orgânico dissolvido é mais efetivo na complexação do Cu^{+2} devido à abundância de radicais —N ligados à superfície.

Estudos sobre este tipo de isoterma (PEAK; LUTHER; SPARKS, 2003) demonstram que estas devem ocorrer devido à hidrofobicidade adsortiva. Como ocorre a adsorção de moléculas hidrofóbicas, a fase sorvente muda de hidrofílica para hidrofóbica. A baixas concentrações a adsorção é limitada pela hidrofobicidade do sorvente. Porém, a altas concentrações, ocorre um incremento da adsorção por interações entre moléculas hidrofóbicas na superfície.

Uma tentativa para a linearização dos dados da isoterma é plotar um gráfico de log da concentração do metal na solução de equilíbrio versus log da concentração do metal adsorvido. Essa linearização se trata da representação matemática da isoterma obtida experimentalmente, e neste caso os resultados foram melhor linearizados pela isoterma de Freundlich. Quando ocorre um aumento contínuo da adsorção, sem saturação da superfície, a isoterma de Freundlich é aplicada.

A equação de Freundlich tem a seguinte forma:

$$Q_i = K_f c_i^{1/n}$$

onde:

Q_i : Quantidade de de adsorvato adsorvido no equilíbrio

c_i : Concentração de metal na solução em equilíbrio

n : reatividade dos sítios energéticos

K_f : adsorção do íon

Aplicando propriedades logarítmicas na equação de Freundlich, são obtidas as variáveis para ajuste das isotermas de adsorção, apresentadas na tabela 3.4. Para todas as

amostras de solo, com e sem MO e nas três profundidades, o modelo conseguiu descrever bem a adsorção do cobre no solo, com r^2 entre 0,97-0,99.

Tabela 3.4 – Parâmetros obtidos pela Isoterma de Freundlich para Mata Nativa Remanescente(R).

Profundidade (cm)	K_f [g L ⁻¹]	n	r^2
com MO-10	0,006	1,43	0,974
com MO-20	0,013	1,25	0,978
com MO-30	0,051	1,02	0,984
sem MO-10	707,95	0,47	0,998
sem MO-20	15,14	0,59	0,995
sem MO-30	14,45	0,59	0,980

Os valores dos coeficientes de correlação obtidos (r^2) próximos a 1, mostram um bom ajuste dessa isoterma com os dados de adsorção e coeficientes de correlação maiores para o solo sem MO.

Pode-se considerar que os dados do equilíbrio foram bem descritos pelo modelo de Freundlich, provavelmente devido à real heterogeneidade dos sítios de adsorção da superfície das amostras de solo.

Existe uma relação entre o parâmetro n obtido pela aplicação do modelo de Freundlich e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides do solo (SODRE; LENZI; COSTA, 2001). Quando $n=1$, todos os sítios energéticos são equivalentes e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando n é diferente de 1, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com o grau de adsorção. Os valores de n para o solo com MO apresentaram valores acima de 1, indicando a presença de sítios altamente energéticos e sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelo cobre. O decréscimo do valor de n com a profundidade pode estar relacionada a uma maior heterogeneidade dos sítios de adsorção na camadas mais superficiais. É nítida a diminuição dos valores de n para o solo sem MO (menores que 1), sugerindo menor heterogeneidade dos sítios de ligação.

A utilização do coeficiente de adsorção K_f permite identificar a capacidade de um solo em reter determinado soluto, denotando especificidade e possibilitando a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Este coeficiente pode ser entendido como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fase sólida e líquida de um solo. Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com Sodré et al. (SODRE; LENZI; COSTA, 2001).

O processo de dessorção é extremamente importante dentro da dinâmica de interações do solo, pois estabiliza o equilíbrio do sistema e fornece informações sobre a reversibilidade das reações no solo (CRITTER; AIROLDI, 2003). O fenômeno da dessorção sugere que a fração dos íons está ligada à superfície do solo por forças fracas e pode ser removido pela adição de uma solução contendo um cátion trocável.

A dessorção de cobre é mostrada na figura 3.16. O tempo maior, estipulado para os experimentos de dessorção, é devido ao fato de que muitos metais tem velocidade de dessorção mais lenta do que a de adsorção. Uma das características que influencia na cinética um pouco mais lenta é o tempo de contato do solo com o íon metálico (SPAULDING A; SHULER; LION, 2004).

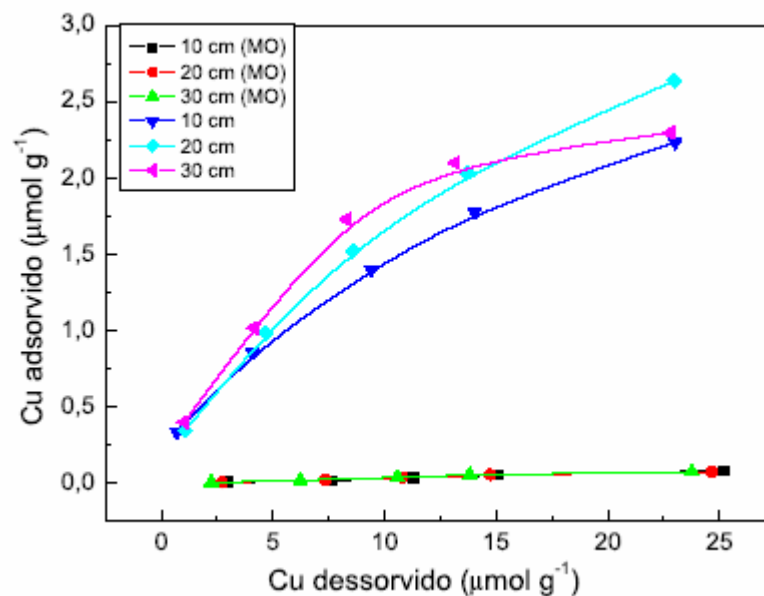


Figura 3.16 – Relação entre Cu–dessorvido e Cu–retido.

Houve uma quantidade dessorvida de íons Cu^{2+} no solo sem MO maior do que no solo com MO, como pode ser observado na figura 3.16. A fixação maior do cobre no solo com MO está relacionada ao aumento da ocupação dos sítios ligantes, com diminuição da energia de ligação.

3.4.6 Competição

Para o estudo de adsorção competitiva uma tendência geral foi observada na adsorção dos metais nas diferentes profundidades dos solos com e sem MO, diferindo somente nas quantidades relativas. Observa-se para os três metais individualmente, ou em uma situação de competição, uma diminuição na adsorção para o solo sem MO. Verificou-se também que a adsorção foi reduzida na presença de um segundo adsorvato.

Pelos resultados apresentados na figura 3.17, a adsorção do Cu na presença de Ni ou Zn não teve mudanças muito significativas mesmo nas profundidades maiores no solo com MO. Mas, houve uma diminuição na adsorção deste elemento individualmente. No solo sem MO a adsorção do Cu foi menor e a diferença entre a adsorção dele sozinho e na presença dos outros metais não foi tão expressiva quanto no solo com MO.

Avaliando os resultados para o Ni é possível verificar que para o solo com MO não houve

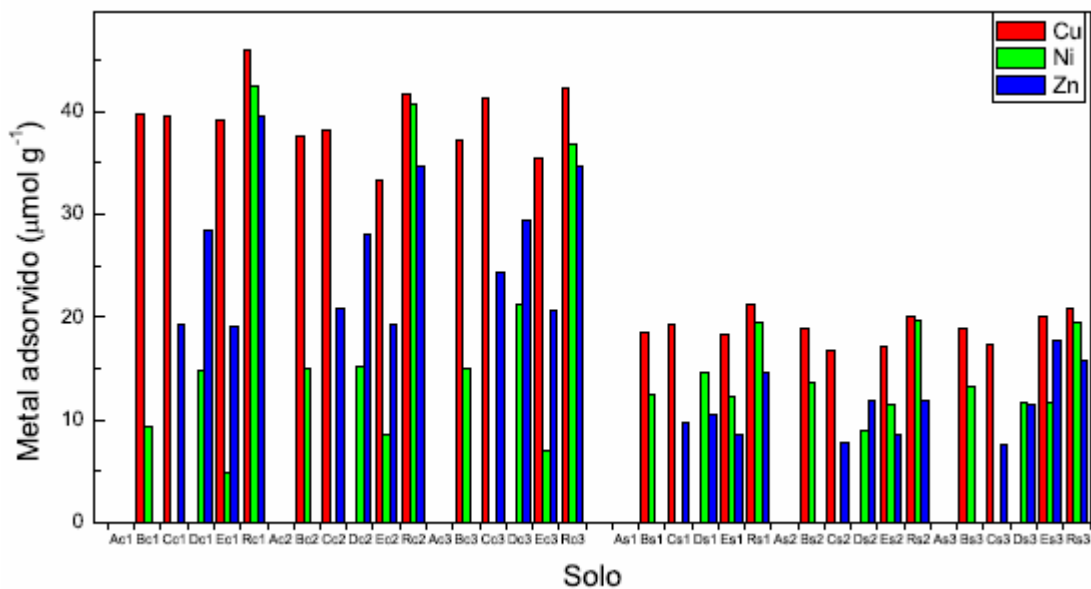


Figura 3.17 – Adsorção competitiva entre íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

muita diferença entre as profundidades estudadas. Porém, a adsorção deste metal foi menor quando comparada ao Cu e diminuiu quando outros íons estiveram presentes na solução do solo.

A adsorção de Ni foi maior na presença do Zn do que na presença do Cu, mostrando que este último é mais efetivo na adsorção sobre os sítios reativos. Quando íons Cu e Zn são associados na adsorção do Ni a competição é ainda maior e isto faz com que o Ni tenha uma adsorção menor. Para o solo sem MO houve também uma redução na adsorção do Ni na presença de outros íons na solução do solo. Mas, a competição com Cu e Zn pela adsorção não teve diferenças significativas, com exceção da profundidade de 30 cm, mesmo quando os dois metais foram adicionados simultaneamente.

Os resultados de adsorção para o Zn retratam uma diminuição na adsorção deste elemento na presença dos outros dois íons. Para o solo com MO observou-se que na presença de Ni a adsorção de Zn foi maior quando comparada à adsorção na presença de Cu. O Zn compete por sítios de adsorção mais fortemente com o Cu. Fica claro também que a adsorção do Zn com Cu, e do Zn com Cu e Ni, tem valores bastante semelhantes, mostrando novamente que o cobre tem uma influência maior na adsorção de Zn neste solo.

Para o solo sem MO, com exceção das amostras mais profundas 30 cm, a adsorção do Zn sozinho ou na presença de outros íons não teve mudanças expressivas.

Os dados mostram que a competição por sítios de adsorção afeta o comportamento dos cátions metálicos na adsorção sobre o solo. O Cu foi preferencialmente adsorvido na presença dos outros dois metais, seguido pelo Zn e Ni. O tipo de interação metal-superfície destes metais pode explicar esse comportamento. A retenção de Ni e Zn é mais dependente de interações eletrostáticas com sítios de troca na fase sólida, enquanto a retenção do cobre é menos dependente deste tipo de adsorção e mais dependente de interações covalentes com estruturas minerais e MO.

A afinidade de sorção entre os cátions metálicos pode ser calculada como a quantidade de cada metal presente no complexo de adsorção, a partir da fração de um dos metais na quantidade total adsorvida pelo solo, expressa em porcentagem.

O cobre ocupa, nos primeiros 10 cm do solo com MO, 82% do complexo de adsorção na presença de íons Ni^{2+} . Este valor diminui para uma média de 64% na presença de Zn sozinho ou da associação de Zn e Ni. Zinco e níquel juntos exercem influência semelhante ao Zn sozinho para a adsorção de Cu nos primeiros 10 cm. Na duas outras profundidades a porcentagem de Cu no complexo de adsorção se mantém em torno de 72% na presença de níquel, verificando-se uma diminuição com a profundidade. Na presença de zinco separadamente ou, junto com o níquel, a parcela ocupada pelo cobre no complexo de adsorção fica em torno de 65%.

Níquel e zinco separadamente ocuparam em média, uma parcela de 35% e 65%, respectivamente, do complexo de adsorção para as três profundidades, evidenciando uma maior afinidade do zinco para os sítios de adsorção em relação ao níquel. Quando os três metais são adicionados simultaneamente ao solo com MO a afinidade do zinco para o solo foi reduzida à metade e a do Ni diminuiu significativamente, principalmente nos primeiros 10cm.

Na ausência de matéria orgânica a afinidade do cobre pelos sítios adsorventes aumentou na presença de zinco, quando comparado a adsorção com níquel. Isto foi verificado pelo aumento da porcentagem de cobre no complexo de adsorção nas três profundidades.

Com exceção da camada intermediária do solo (20 cm), a afinidade do níquel pelos sítios de troca aumentou quando este foi adicionado ao solo com zinco, em comparação à adição do níquel com cobre. Este fato é notado pelo aumento nos valores do grau de ocupação dos sítios de troca.

Os três metais quando adicionados juntos à solução do solo tiveram suas afinidades pela superfície adsorvente diminuídas. Os resultados relatados mostraram que íons Ni^{2+} e Zn^{2+} são deslocados do complexo de adsorção e substituídos por íons Cu^{2+} . Com base nestes valores foi possível estimar uma sequência de afinidade para o solo sem MO: $Cu \gg Ni > Zn$ e para o solo com MO: $Cu \gg Zn > Ni$. Isto sugere que o níquel tem uma afinidade menor com compostos orgânicos, quando comparado ao zinco e cobre, e maior afinidade com superfícies minerais. O zinco, da mesma forma que o cobre, apresentou maior afinidade pela matéria orgânica solúvel. Resultados semelhantes também foram encontrados por Fontes (FONTES; GOMES, 2003).

3.5 INFRAVERMELHO

Pela análise do espectro de infravermelho (figura 3.18), verifica-se mudanças na estrutura do solo com aquecimento, em comparação ao solo em condição natural.

As bandas que caracterizam a matéria orgânica do solo (3374, 3439 e 3527 cm^{-1}) são atribuídas ao estiramento O-H de grupos alcoólicos e fenólicos, e em menor proporção ao estiramento N-H, presentes nos vários grupos funcionais da MO. O espectro de

infravermelho para o solo com aquecimento não mostrou essas bandas. Portanto, o experimento proposto para a calcinação do solo gerou resultados positivos com relação à eliminação da MO.

Este fenômeno também foi verificado em um estudo feito por Santana (SANTANA et al., 2006) em solos de mesmas características, no qual observou-se que o aquecimento do solo a temperaturas superiores a 650°C leva a um aumento do pH, que pode estar ligado à formação de óxidos de íons Na^+ e K^+ provenientes da matéria orgânica. Este aumento do pH do solo com aquecimento pode ter significativa influência nos estudos de adsorção propostos por este trabalho.

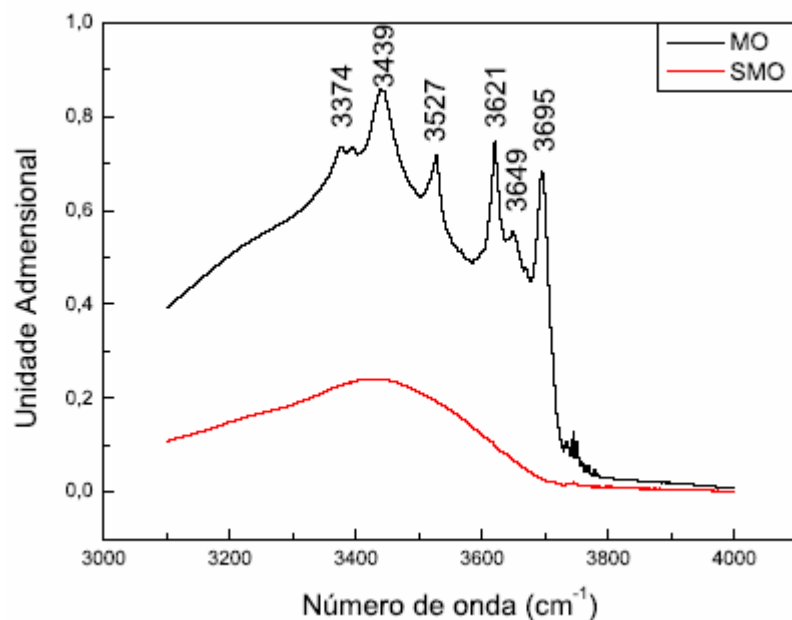


Figura 3.18 – Espectro de Infravermelho do solo – Mata Nativa Remanescente (10 cm)

4 CONCLUSÃO

Em relação à matéria orgânica e aos demais atributos do solo, as plantações de espécies nativas (10, 11 e 12 anos) mostraram excelente restabelecimento das condições originais do solo.

Seus valores são similares, quando comparados à mata remanescente, mostrando ser o melhor meio de recuperação local da fertilidade do solo.

Dentre as áreas de plantações exóticas, *Grevílea robusta*, *Pinus elliotti* e *Eucaliptus grandis/ citrodora*, foram, respectivamente, as que mostraram melhores condições de solo. O plantio de *Mimosa scabrella* mostrou grande potencial de regeneração. Aumentou a quantidade de matéria orgânica e de fósforo. Porém, um ano de plantio não foi suficiente para a melhoria da qualidade do solo, devido à elevada quantidade de alumínio e baixas CTC e saturação por bases (V%).

Os solos sob *Pinus elliotti* e *Grevílea robusta* foram os mais capazes de complexar o alumínio trocável. Todas as áreas, exceto *Mimosa scabrella*, proporcionaram diminuição na quantidade de alumínio trocável, deixando-o menos disponível.

Mudanças no pH podem influenciar fortemente o comportamento de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} no solo. Existe um pH ótimo (5,0) que está dentro de uma faixa de pH na qual a capacidade de adsorção é máxima.

O processo de sorção desses metais no solo estudado mostrou cinética de reações rápidas seguidas de reações mais lentas. Baseado nos valores de K_d para a cinética de adsorção foi possível estimar uma sequência de afinidade dos metais para o solo estudado: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$.

Os estudos de adsorção nos diferentes fragmentos permitiram estabelecer diferenças na mobilização de alguns metais quando da adição de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . As matas nativas apresentaram maior mobilização de nutrientes quando comparadas ao fragmentos com plantio de exóticas.

A ausência da matéria orgânica promoveu uma diminuição da sorção dos metais adicionados ao solo, de forma geral, em todos os fragmentos florestais.

Pelos estudos de competição, a presença de um segundo adsorvato suprimiu a adsorção em comparação a sistemas monoelementares. Diferenças também foram observadas na presença e na ausência de matéria orgânica. Nos solos sem MO houve diminuição da adsorção quando os metais foram adicionados isolada ou associadamente.

A isoterma de adsorção para o cobre foi caracterizada como do tipo 'S', sem saturação dos sítios de adsorção, e ofereceu índices de adsorção de Freundlich diferenciados para solo com e sem MO. Os maiores valores de n para o solo com MO foram associados a sítios de ligação de alta energia e de maior heterogeneidade.

A dinâmica de sorção apresentada por este estudo pode ser útil na orientação da implantação de florestas para a recomposição ambiental, considerando as características do solo. Reflorestamentos envolvendo espécies nativas em consórcio com exóticas podem vir a ser um sistema interessante. A escolha das espécies mais adequadas, pode trazer benefícios tanto ambientais quanto produtivos.

REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de freundlich para o crômio (iii) em latossolos. *Scientia Agrícola*, v. 58, n. 3, p. 567–572, jul./set. 2001.
- BALAGANSKAYA, E. R.; KUDRJATSEVA, O. Sulphur migration in soil-plant system contaminated by deposits from nickel industry: a field manipulation. *Environmental Pollution*, v. 117, p. 287–293, 2002.
- BARROS, N. F.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L. Fertilização e correção do solo para plantio de eucalipto. *Folha de Viçosa*, p. 127–181, 1990.
- BELSKY, A. J.; AMUNDSON, R. G.; DIXBURY, J. M. The effects of trees on their physical, chemical, and biological environments in a semi-arid savanna in kenya. *Journal of Applied Ecology*, v. 26, p. 1005–1024, 1989.
- BIERREGAARD, R. O.; JR., T. E.; LOVEJOY, V.; KAPO, A. A. S.; HUTCHINGS, R. W. The biological dynamics of tropical rainforest fragments. *Biosciences*, v. 42, p. 859–866, 1992.
- BOGNOLA, I. A.; FASOLO, P. J.; CARVALHO, A. P.; POTTER, R. O.; BHERING, S. B. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*. 21.ed.. ed. [S.l.]: Embrapa Solos, 2002. (11).
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 1–18, 2004.
- CARPANEZZI, A. A. *Banco de sementes e deposição de folheda e seus nutrientes em povoamentos de bracatinga (mimosa scabrella bentham) na região metropolitana de Curitiba-PR*. Tese (Tese Doutorado) — Universidade Estadual Paulista, 1997.
- CHIDUNMAYO, E.; KMIBISA, L. Effects of deforestation grass biomass and soil nutrient status in miombo woodland. *Ecosystem and Environment*, v. 2034, p. 1–9, 2003.
- COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L.; VEGA, F. A. Heavy metal adsorption by humic umbrisols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 1–8, 2004.
- CRITTER, S. A. M.; AIROLDI, C. Adsorption-desorption processes of calcium on brazilian soils. *Geoderma*, v. 111, p. 57–74, 2003.

CUERVAS, E.; MEDINA, E. Nutrient dynamics within amazonian forest ecosystems. *Decologia*, v. 68, p. 446–472, 1986.

CUNHA, E. T.; RODRIGUES, E.; YABE, M. J. S. Fertilidade de solos agrícolas próximo a fragmentos florestais nativos. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 24, n. 2, p. 225–234, 2003.

DACCARET, M.; BLYDENSTEIN, J. La influencia de árboles leguminosos y no leguminosos sobre el forraje que crece bajo ellos. *Turrialba*, v. 18, n. 4, p. 405–408, 1968.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. C. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Engenharia Agrícola Ambiental*, v. 5, p. 229–234, 2001.

ECHEVERRIA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIAR'AN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, v. 101, p. 275–284, 1998.

ESSINGTON, M. E. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. [S.l.]: CRC Press LLC, 2003. (592.5).

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova*, v. 27, p. 849–854, 2004.

FLOGEAC, K.; GUILLON, E.; APLINCOURT, M. Adsorption of several metal ions onto a model soil sample: Equilibrium and studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, n. 2, p. 596–601, 2005.

FLUES, M.; HAMA, P. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termelétrica a carvão. *Química Nova*, v. 26, p. 479–483, 2003.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 795–804, 2003.

HAAG, H. P. *Nutrição mineral de eucalyptus, pinus, araucária e gmelina no Brasil*. [S.l.]: Fundação Cargill, 1983.

HATJE, V.; PAYNE, T. E.; HILL, D. M.; MCORIST, G.; BIRCH, G. F.; SZYMCAK, R. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International*, v. 29, p. 619–629, 2003.

IAPAR. *Manual de análise química de solo e controle de qualidade*. [S.l.]: Circular 76, 1992.

IAPAR. *Relatório de Pluviosidade*. 2004. Instituto Agrônomo do Paraná.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de vitória-es. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 378–386, 2004.

JOFFRE, R.; VACHER, J.; LANOS, C. The dehesa: an agrosilvopastoral system of the mediterranean region with special reference to the sierra morena area of Spain. *Agroforestry Systems*, v. 6, p. 71–96, 1988.

JORDAO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R. Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho amarelo húmico. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 5–11, 2000.

KALBITZ, K.; SOLINGER, D.; PARK, J. H.; MICHALZIK, B.; MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils. *Soil Science*, v. 165, p. 277–304, 2005.

LEITE, J. A. *Influência dos sistemas de manejo sobre os atributos físicos e físico-hídricos de um latossolo amarelo (Typic Haplorthox)*. Tese (Tese Mestrado) — Universidade do Amazonas, 1996.

MARCHIORI, J. N. C. *Estudo anatômico do xilema secundário e da casca de algumas espécies dos gêneros Acacia e Mimosa, nativas no Estado do Rio Grande do Sul*. Tese (Tese Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1980.

MAROSITS, E.; POLYAK, K.; HLAVAY, J. Investigation on the chemical bonding of copper ions on different soil samples. *Microchemical Journal*, v. 67, p. 219–226, 2000.
MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, v. 111, p. 429–435, 2001.

MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. *Scientia Agricola*, v. 61, n. 2, p. 190–195, Mar./Apr 2004.

MEURER, E. J. *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre- RS: Genesis Edições, 2000.

NOBRE, C.; SELLERS, P.; SHUKLA, J. Amazonian deforestation and regional climate change. *Journal Climate*, v. 4, p. 957–988, 1991.

PEAK, D.; LUTHER, G. W.; SPARKS, D. L. Atr-ftir spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, n. 14, p. 2551–2560, 2003.

PIGOZZO, A. T. J.; GOBBI, M. A.; SCAPIM, C. A.; LENZI E. JUNIOR, J. L.; BREDA, C. C. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. *Acta Scientiarum Agronomy*, v. 26, p. 443–451, 2004.

POGGIANI, F. Utilização de espécies florestais de rápido crescimento na recuperação de áreas degradadas. *IPEF-SÉRIE TÉCNICA*, v. 4, n. 2, p. 1–25, 1981.

POGGIANI, F.; CHIARANDA, R.; LAPA, R. P. Efeito do refloretamento com mimosa scrabella na recuperação de solo degradado pela exploração do xisto betuminoso. *Silvicultura em São Paulo*, n. 16A, p. 1962–1970, 1982.

PRATT, P. F. *Methods of analysis for soils, plants and waters*. Berkeley: University of California, 1961.

ÖREN, A. H.; KAYA, A. Factors affecting adsorption characteristics of zn^{2+} on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, B131, p. 59–65, 2006.

SAMBATTI, J. A.; JUNIOR, S. I. G.; COSTA, A. C. S.; TORMENTA, C. A. Estimativa da acidez potencial pelo método do ph smp em solos da formação caiua-noroeste do estado do Paraná. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 23, p. 257–264, 2003.

SANCHEZ, P. A. *Suelos del trópicos: características y manejo*. San José: IICA, 1981.

SANTANA, H.; TONI, L. R. M.; BENETOLI, L. O.; ZAIA, C. T. B. V.; ROSA, M.; ZAIA, D. A. M. Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by ft-ir spectroscopy. *Geoderma*, v. 136, p. 738–756, 2006.

SARTORI, M. S. *Variação da regeneração natural da vegetação arbórea no subbosque de Eucalyptus salignia Smith. Manejado por talhadia, localizado no município de Itatinga*. Tese (Tese Doutorado) — Esalq, Piracicaba, 2001.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of cd, cu, pb and zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, v. 462, p. 59–72, 2002.

EMBRAPA/URPFCS (Ed.). *Comportamento de três espécies florestais em solo alterado pela exploração do xisto de São Mateus do Sul, PR*. Curitiba: Seminário sobre atualidades e perspectivas florestais, 1981.

SODRE, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, v. 24, n. 3, p. 324–330, 2001.

SPAULDING A, J.; SHULER, M. L.; LION, L. W. Mobilization of adsorbed copper and lead from naturally aged soil by bacterial extracellular polymers. *Water Research*, v. 38, p. 1121–1128, 2004.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 290, n. 2, p. 711–714, May 2006.

TOME, J. B. *Manual para interpretação de análise do solo*. [S.l.]: Livraria e Editora Agropecuária LTDA, 1997.

UHL, C.; BUSCHBACHER, R.; SERRAO, E. A. S. Abandoned pastures in eastern amazonia. *Journal Ecological: I. Pateterns of plant secession*, v. 76, p. 663–681, 1998.

UHL, C.; KAUFFMAN, J. B. Deforestation effects on fire susceptibility and the potencial response of tree species to fire in the rain forests of the eastern amazon. *Ecological*, v. 71, p. 437–449, 1990.

VELOSO, H. P.; FILHO, G. *Fitogeografia Brasileira: classificação fisionômico-ecológica da vegetação neotropical*. Salvador: Radambrasil, 1982. (Vegetação).

VIANI, R. A. G. *O uso da regeneração natural (Floresta Estacional Semidecidual e talhões de eucalyptus) como estratégia de produção de mudas e resgate da diversidade vegetal na restauração florestal*. Tese (Tese Doutorado) — Universidade de Campinas, 2005.

WANG, W. Z.; BRUSSEAU, M. L.; ARTIOLA, J. F. The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 25, p. 325–336, 1997.

WRIGHT, I.; GASH, J. R.; SHUTLEWORTH, W.; NOBRE, C.; MAITELLI, G.; ZAMPARONI, C.; CARVALHO, P. Dry season micrometeorology of central amazonian ranchland. *Quartely Journal of the Meteorological Society*, v. 118, p. 1083–1099, 1992.

YOUNG, A. *Agroforestry for soil management*. 2 ed.. ed. [S.l.]: CAB International/ICRAF, 1997.