

MÁRCIA DE OLIVEIRA SIQUEIRA

ADSORÇÃO DE ZINCO POR SOLOS COM REMOÇÃO DA MATÉRIA
ORGÂNICA E DE ÓXIDOS DE FERRO E DE ALUMÍNIO

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Curso de Agroquímica, para obtenção do
título de "Magister Scientiae".

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
NOVEMBRO - 1998

MÁRCIA DE OLIVEIRA SIQUEIRA

ADSORÇÃO DE ZINCO POR SOLOS COM REMOÇÃO DA MATÉRIA
ORGÂNICA E DE ÓXIDOS DE FERRO E DE ALUMÍNIO

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Curso de Agroquímica, para obtenção de
título de "Magister Scientiae".

APROVADA: 14 de abril de 1998

Prof. Victor Hugo Avarez V.
(Conselheiro)

Prof. César Reis
(Conselheiro)

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof. Carlos Roberto Bellato

Prof. Cláudio Pereira Jordão
(Orientador)

Aos meus queridos pais Elvira e Edison,
à minha irmã Vanessa.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao seu Departamento de Química, pela oportunidade de realizar o curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Ao professor Dr. Cláudio Pereira Jordão, pela orientação e pela confiança no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores César Reis e Victor Hugo Alvarez, pelas sugestões, pelo aconselhamento e pelo apoio durante o desenvolvimento desta tese.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química, em especial a Lúcia Helena e José Luiz Pereira, pela realização, com profissionalismo e boa vontade, de todas as análises e pelo apoio em todos os momentos difíceis do trabalho; às estudantes de graduação Luciana e Luzia, pelo auxílio no desenvolvimento das pesquisas.

Aos professores Efraim Lázaro Reis e Antônio Bellato, pelas sugestões durante a feitura desta tese.

Aos professores e técnicos do Departamento de Solos, pela boa vontade na realização das análises.

Aos novos amigos que conheci durante o curso e, em especial, a Isabel Cristina, Lúcia Soares e Neusa Maria, pela boa convivência.

Aos amigos que conquistei durante o curso de graduação e que me acompanham durante o mestrado, em especial a Clésia e Eduarda, pelo companheirismo.

À minha mãe, ao meu pai e à minha irmã Vanessa, pelo apoio constante em todos os momentos difíceis.

A Deus, em cuja presença todos nós conseguimos forças para nossas realizações, pela vida.

BIOGRAFIA

MÁRCIA DE OLIVEIRA SIQUEIRA, filha de Elvira Maria de Oliveira e Edison Marcelino de Siqueira, nasceu no dia 20 de abril de 1972, em Belo Horizonte, MG.

Em março de 1991, iniciou o Curso de Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em julho de 1995 como Bacharela e Licenciada em Química.

No período de agosto de 1991 a junho de 1993, foi bolsista de trabalho da Professora Cremilda Baptista, auxiliando-a no desenvolvimento de pesquisas com o leite de soja.

No período de agosto de 1993 a junho de 1995, desenvolveu trabalhos como estudante de Iniciação Científica, tendo como orientador o Prof. Dr Cláudio Pereira Jordão.

Em agosto de 1995, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em abril de 1998.

CONTEÚDO

	Página
EXTRATO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1. Coleta e tratamento inicial das amostras de solo.....	19
3.2. Caracterizações física e química das amostras de solo.....	21
3.2.1. Análise granulométrica.....	21
3.2.2. Determinação do pH.....	21
3.2.3. Determinação do carbono orgânico (método de Walkley-Black).....	21
3.2.4. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	22
3.2.4.1. Extração com KCl 1,0 mol L ⁻¹	22
3.2.4.2. Extração com HCl 0,05 mol L ⁻¹	22
3.2.4.3. Determinação da acidez potencial.....	22
3.2.5. Composição mineralógica por difração de raios X.....	23
3.2.6. Determinação de metais.....	23
3.3. Tratamentos preliminares das amostras para os experimentos de adsorção.....	24

3.3.1. Eliminação da matéria orgânica.....	24
3.3.2. Eliminação de óxidos de ferro amorfos.....	24
3.3.3. Eliminação de óxidos de ferro cristalinos.....	25
3.3.4. Eliminação de óxidos de alumínio.....	25
3.4. Adsorção de zinco pelas amostras de solos inteiras e tratadas...	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1. Composição e características físicas e químicas dos solos.....	28
4.2. Estudos de adsorção.....	41
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

EXTRATO

SIQUEIRA, Márcia de Oliveira, M. S., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 1998. **Adsorção de zinco por solos com remoção da matéria orgânica e de óxidos de ferro e de alumínio.** Orientador: Cláudio Pereira Jordão. Conselheiros: César Reis e Víctor Hugo Alvarez Venegas.

A utilização de isothermas para estimar os parâmetros relacionados à adsorção de íons por solos vem sendo feita desde longa data. Inicialmente, os estudos abordavam apenas a adsorção de ânions como o fosfato, passando, posteriormente, a enfatizar também a adsorção de cátions metálicos. Uma das vantagens da utilização das isothermas de adsorção, em particular do modelo de Langmuir, é a facilidade com que seus parâmetros, capacidade máxima de adsorção (*b*) e constante relacionada com a energia de ligação (*a*), podem ser obtidos. Os solos diferem bastante quanto aos teores de micronutrientes, possuindo propriedades que interferem diretamente no comportamento de cada elemento. Por isso, é interessante que se considere cada elemento em separado, para colocar em destaque os princípios da interação solo-nutriente. Considerando que fatores ambientais podem afetar diretamente a mobilidade e disponibilidade do zinco, verificou-se a adsorção desse metal em amostras originais de solos e após serem removidas as frações matéria orgânica, óxidos de ferro amorfos e cristalinos e óxidos de alumínio. Foram consideradas as influências da fração argila, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica

(CTC) na adsorção. As amostras de solos foram equilibradas com 14 concentrações de zinco, com pH inicial entre 5,8 e 6,0 e temperatura ambiente. Os valores obtidos da capacidade máxima de adsorção e da constante relacionada com a energia de ligação do íon zinco pelas amostras originais foram diferentes em cada solo. A extração da matéria orgânica reduziu a capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada com a energia de ligação da maioria das amostras, enquanto o efeito produzido pela extração de óxidos de ferro e de alumínio variou em cada caso estudado. Os teores de óxidos de ferro e de alumínio, bem como a CTC efetiva, apresentaram correlação com a capacidade máxima de adsorção do zinco.

ABSTRACT

SIQUEIRA, Márcia de Oliveira, M. S., Universidade Federal de Viçosa, november of 1998. **Adsorption of zinc by soils with removal of organic matter and iron and aluminum oxides.** Advisor: Cláudio Pereira Jordão. Committee Members: César Reis and Victor Hugo Alvarez Venegas.

The use of isotherms to estimate the parameters related to the adsorption of ions by soils has been carried out for a long time. Initially, the studies dealt only with the adsorption of anions such as phosphate, and then, later, to emphasizes also the adsorption of metallic cations. One of the advantages of using the adsorption isotherms, in particular the Langmuir model, is the ease of which the parameters, maximal capacity of adsorption (b) and the constant related to the bonding energy (a), can be obtained. The soils differ considerably as to the contents of micronutrients, possessing proprieties that act directly on the behavior of each element. For this reason, it is interesting to consider each element separately, to stress the principles of soil-nutrient interaction. Taking into account that environmental factors may affect directly the mobility and availability of zinc, the adsorption of this metal in original soil samples, and after removal of organic matter fractions, amorphous and crystalline iron oxides and aluminum oxides, was investigated. The influence of the sand fraction, organic matters and ion exchange capacity (CEC) on adsorption was taken into account. The soil samples were equilibrated with 14 concentrations of zinc, with initial pH between 5.8 and 6.0 and room

temperature. The values obtained for maximal capacity of adsorption and the constant related to the bonding energy of the zinc ion to the original samples were different for each soil. The extraction of the organic matter reduced the maximal capacity of adsorption and the constant related to the bonding energy for most samples, whereas the effect produced by the removal of the iron and aluminum oxides varied for each case investigated. The contents of iron and aluminum oxides, as well as the effective CEC, exhibited correlation with the maximal capacity of adsorption of zinc.

1. INTRODUÇÃO

O zinco é biologicamente um dos mais importantes metais, sendo essencial para os organismos humano, animal e vegetal. No caso do homem, as exigências nutricionais são de, aproximadamente, 15 mg d⁻¹ para adultos, e sua ação é como componente estrutural ou catalítico de várias enzimas. Nas plantas, o zinco é absorvido principalmente na forma de cátion divalente e age como componente estrutural ou como co-fatores funcional, estrutural ou regulador de grande número de enzimas. A concentração de zinco nas plantas varia consideravelmente em função da planta, do solo e do clima.

No solo, o zinco pode ocorrer distribuído quimicamente de várias maneiras: na forma de íon ou complexo solúvel na solução do solo; como íon prontamente trocável e adsorvido às cargas negativas de origem orgânica ou inorgânica; e na forma de quelato com ligantes orgânicos ou organominerais, oclusos em óxidos de ferro ou de alumínio e ligados à rede cristalina de minerais silicatados primários ou secundários.

Para qualquer nutriente existe uma faixa de concentração adequada à vida dos organismos. Os micronutrientes, em especial, tornam-se tóxicos quando presentes em excesso, desequilibrando o balanço ecológico de modo pernicioso. Concentrações excessivas de zinco no solo afetam diretamente a cultura e, indiretamente, as espécies animais que a ingerem.

Nos últimos anos, a concentração de zinco nos solos de algumas regiões tem aumentado de forma gradual, principalmente em países que possuem alto nível de industrialização, como consequência de atividades humanas, atingindo, em alguns casos, valores extremamente altos.

As principais fontes poluentes de zinco no solo incluem as atividades de mineração e metalurgia, bem como o uso agrícola de dejetos, fertilizantes e pesticidas.

Dentre as características e os constituintes dos solos que influenciam a disponibilidade do zinco estão o pH, a CTC e os teores de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro e de alumínio. A intensidade da influência dessas características e desses constituintes, assim como os processos envolvidos na redução da disponibilidade do zinco, tem sido avaliada. Nesse sentido, destacam-se os estudos de adsorção pela isoterma de Langmuir, porém são escassas as informações relativas a solos brasileiros.

Tendo em vista tais fatos, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de examinar o comportamento adsorptivo do íon Zn^{2+} em cinco amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo, bem como estudar a influência de matéria orgânica, óxidos de ferro amorfos e cristalinos e óxidos de alumínio na adsorção de zinco, utilizando-se a isoterma de adsorção de Langmuir. Quatro amostras de solos foram coletadas em região industrializada (Vale do Aço mineiro) e uma no banco de solos do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

2. REVISÃO DE LITERATURA

É conveniente conceber a biosfera como constituída pela atmosfera, hidrosfera e pedosfera, sendo esta última o solo. Cada uma dessas divisões deve grande parte de suas características às reações e às interferências ecológicas dos organismos e às interligações dos ecossistemas e dos ciclos básicos entre eles; é constituída de componentes vivos e não-vivos, que são mais facilmente separados na teoria do que na prática. Os componentes bióticos e abióticos estão estreitamente relacionados no solo (MUNIZ, 1995).

Segundo LINDSAY (1979), o solo compreende produtos residuais do intemperismo de rochas e minerais, enquanto para BRADY (1983) são corpos naturais sobre os quais as plantas crescem. O solo pode ser também definido como um corpo natural de constituintes minerais e orgânicos, diferenciados em horizontes de profundidades variáveis, que diferem do material subjacente em morfologia, propriedades físicas e constituição, propriedades químicas, composição e características biológicas. Esse é um conceito clássico, que permite distinguir o solo como um corpo natural diferenciado de uma simples camada de material intemperizado na superfície da crosta terrestre. Todas as características que distinguem o solo de um material simplesmente inconsolidado proporcionam a presença de vida no solo. Onde não houver possibilidade de desenvolvimento de vida na camada mais superficial da crosta não será considerado solo (FONTES, 1992a).

Os solos compreendem um sistema múltiplo de fases que consiste de numerosas fases sólidas (cerca de 50%), uma fase líquida (cerca de 25%) e uma fase gasosa (cerca de 25%) (LINDSAY, 1979). De acordo com TAN (1992), a fase sólida é uma mistura de materiais minerais e orgânicos, que dão estrutura ao solo. A fase gasosa tende a ter maior concentração de dióxido de carbono do que gás oxigênio, em relação à atmosfera, devido às reações biológicas que ocorrem. Já a fase líquida, também chamada de solução do solo, é composta de água, material orgânico e inorgânico e substâncias dissolvidas, sendo fundamental para nutrir as plantas e os organismos do solo.

As propriedades químicas e físicas dos solos são amplamente controladas pela argila e pelo húmus. Eles são centros de atividade, nos quais reações químicas e troca de nutrientes ocorrem (BRADY, 1983). De acordo com KHIEL (1985), essa parte ativa do solo é denominada complexo argilo-húmico.

O teor de matéria orgânica dos solos varia muito, dependendo do tipo de solo, da textura, das condições de arejamento e do manejo (LINDSAY, 1979; STEVENSON, 1982; KIEHL, 1985). Solos com alta concentração de matéria orgânica são aqueles em que os valores estão acima de $3,0 \text{ dag kg}^{-1}$ (COMISSÃO... - CFSEMG, 1989). Entretanto, em solos arenosos bem drenados os teores de matéria orgânica aproximam-se de zero. No entanto, sob condições de alagamento, podem ser formados solos orgânicos como as turfeiras, onde os teores de matéria orgânica podem superar 30 dag kg^{-1} (KIEHL, 1985).

Segundo BRADY (1983), a matéria orgânica é um dos constituintes do solo representado por resíduos animais e vegetais em diversos estádios de decomposição, sendo continuamente degradados pela ação de microrganismos. De acordo com STEVENSON (1982), a matéria orgânica é dividida em substâncias humificadas e não-humificadas. As substâncias humificadas são a humina e os ácidos húmicos fúlvicos; apresentam-se como uma mistura de complexos muito estáveis, de coloração castanho-escuro, cujas estruturas possuem grande quantidade de anéis benzênicos condensados ou ligados por átomos de oxigênio. Possuem, ainda, grande número de grupamentos carboxílicos e hidroxilas fenólicas nas superfícies. As

substâncias húmicas apresentam-se no solo como a fração orgânica mais estabilizada e, em consequência desta estabilidade, constituem a reserva orgânica do solo.

O húmus pode ser considerado como tendo organização similar à das argilas. Algumas diferenças importantes são notadas entre o húmus e as micelas inorgânicas. Primeiro, o complexo húmico é composto basicamente por maior quantidade de C, H e O que Al e Si, ao contrário das argilas silicatadas. A capacidade de troca catiônica por unidade de peso excede, sem dúvida, a da montmorilonita. A micela do húmus não é considerada cristalina, e a massa de material, embora seja extremamente variável, pode ser menor que a de montmorilonita. Por último, o húmus não é estável como a argila e, assim, é, algumas vezes, mais dinâmico, sendo formado e destruído muito mais rápido que a argila (BRADY, 1983).

De acordo com FONTES (1992b), os componentes da fração argila do solo são, na sua quase totalidade, minerais secundários, ou seja, aqueles formados à baixa temperatura por desintegração e alterações dos minerais primários. Nos solos das regiões tropicais, os minerais secundários componentes da fração argila mais importantes são os minerais de argila silicatados e os óxidos, hidróxidos e oxiidróxidos de ferro e de alumínio.

Como o próprio nome indica, os minerais silicatados apresentam o elemento silício na sua composição. Vários tipos de minerais podem-se formar de acordo com as diferentes combinações da unidade básica presente nesses minerais, que é o tetraedro de silício com oxigênio. Desses grupos, o que é importante, por apresentar os principais minerais de argila silicatados, é o grupo dos filossilicatos, assim chamados por apresentarem distribuição dos tetraedros de silício formando camadas ou lâminas. Além da camada de tetraedros, esses minerais exibem uma camada de octaedros que pode ter no interior Al ou Mg e, ao redor, hidroxilas (FONTES, 1992b).

De acordo com STEVENSON (1982), os minerais de argila silicatados de maior importância no solo podem ser agrupados em quatro categorias principais, com características distintas:

1- A montmorilonita, que fornece superfícies interna e externa para adsorção, é constituída de três camadas, sendo um octaedro de alumínio entre dois tetraedros de silício, as quais permitem que outras substâncias penetrem entre elas, ocasionando expansão e contração. As cargas negativas nas superfícies interna e externa resultam da substituição isomórfica de silício por alumínio na camada tetraédrica e de um cátion divalente por Al na camada octaédrica, sendo, então, chamadas de “cargas permanentes” por não dependerem do pH do meio para formar-se. Essas cargas negativas são neutralizadas pela troca catiônica. Outras cargas nas argilas desenvolvem-se nas extremidades do cristal, em consequência das ligações rompidas, tanto negativas como positivas. As cargas negativas resultam da exposição do grupo OH, as quais se dissociam com a mudança do pH e são denominadas cargas pH-dependentes.

2- A illita, também do tipo de três camadas, tem elevada carga negativa, entretanto possui capacidade de troca catiônica mais baixa, pois suas camadas são compactadas, não se expandem ou se contraem. É denominada “argila não expandida 2:1”.

3- A caulinita é uma argila de duas camadas (mineral 1:1), as quais consistem de camadas alternadas de tetraedro de silício e octaedro de alumínio. As unidades 1:1 são unidas por ligações de hidrogênio entre os oxigênios da camada tetraédrica e as hidroxilas da camada octaédrica, o que confere a esse tipo de mineral uma característica de não expansibilidade. As trocas catiônicas originam-se das valências livres nas extremidades das partículas. A camada periférica consiste de grupos OH, em posição octaédrica com alumínio e tetraédrica com silício, ressaltando-se que a fonte das cargas negativas provém da ionização, a partir da exposição do grupo OH, originando prótons. Presume-se que os prótons das hidroxilas tetraédricas (associadas com silício) são mais facilmente dissociados do que aqueles da hidroxila octaédrica (associados com alumínio). A dissociação é dependente do pH do meio. Sítios positivos podem ocorrer nas extremidades de argila, particularmente em pH baixo, por meio da protonação de grupos OH, formando OH_2^+ . No estado natural, a superfície das argilas minerais são hidratadas.

4- A vermiculita, do tipo 2:1, é expansível, sendo a carga líquida da estrutura produto da substituição do Si pelo Al na camada de tetraedros. As moléculas de água, juntamente com íons Mg^{2+} e outros, são fortemente adsorvidas nos espaços entre as camadas da vermiculita; no entanto, agem mais como pontes que retêm juntas as unidades, sendo ela considerada uma argila mineral de expansão limitada.

Segundo FONTES (1992b), os óxidos, hidróxidos e oxiidróxidos de Fe e Al, genericamente chamados de óxidos de Fe e Al, são minerais secundários de grande importância nos solos de regiões tropicais em geral e nos solos brasileiros em particular. De acordo com BRADY (1983), os óxidos mais comuns são a gibbsita ($\alpha-AlOOH$) e a goethita ($\alpha-FeOOH$), argilas que possuem algumas propriedades em comum com os silicatos. Em pH acima de 6, considerado alto para solos tropicais, as partículas pequenas poderão dispor de reduzida carga negativa e funcionar como micela central, em torno da qual haverá atração de cátions, porém a adsorção será menor do que na caulinita.

Os óxidos de ferro são formados pelo intemperismo de minerais primários, principalmente os ferromagnesianos. São responsáveis pelas cores avermelhadas e amareladas dos solos, ajudam a formação de agregados estáveis e, devido ao seu pequeno tamanho, apresentam alta superfície específica.

Dos vários óxidos de alumínio que podem ser encontrados na natureza, a gibbsita é o mais comum nos solos. É um dos principais componentes da fração argila de alguns solos, notadamente alguns latossolos. Isso ocorre em razão do fato de a gibbsita, assim como os óxidos de ferro, ser o produto final do intemperismo avançado dos solos. Sua estrutura é característica de um empilhamento de lâminas octaédricas de Al, rodeado por hidroxilas.

Um aspecto importante dos óxidos de Fe e Al é a natureza anfótera. De modo diferente das argilas silicatadas, que apresentam cargas negativas, os óxidos de Fe e Al apresentam cargas negativas ou positivas de acordo com o pH e são chamados de argilas de carga variável, caracterizadas por uma interface com carga reversível. Assim, a natureza e a densidade de cargas, medida pelo excesso ou déficit de prótons na superfície da argila, se modificam com o pH. O mecanismo de formação de cargas elétricas na superfície dos

óxidos de Fe e Al pode ser visto como protonação ou desprotonação dos grupamentos situados na parte mais superficial das partículas (FONTES, 1992b).

Um procedimento muito comum em amostras de solos é a determinação da atividade do íon H^+ . O conhecimento do pH (índice da atividade do íon H^+ na solução do solo) é de grande importância, pois a atividade dos outros íons que intervêm na nutrição vegetal depende, em grande parte, da atividade do íon H^+ (ALVAREZ, 1985). Além disso, estudos relacionados à adsorção mostram o pH como uma das principais variáveis no processo (BINGHAM et al., 1964; SHUMAN, 1976; BARROW, 1986; JORDÃO et al., 1990; TAYLOR et al., 1995a).

Outra importante propriedade química dos solos é a capacidade de trocar íons positivamente carregados em suas partículas carregadas negativamente, fenômeno denominado CTC. Os principais componentes do solo que apresentam cargas elétricas negativas são os minerais de argilas silicatadas e os colóides húmicos (JACKSON, 1969; RAIJ, 1981; FONTES, 1990a).

Segundo ALVAREZ (1985), a acidez trocável refere-se ao teor de íons H^+ e Al^{3+} adsorvidos nas cargas negativas permanentes, extraídos com a solução de um sal neutro não-tamponado, como o KCl. O Al^{3+} é hidrolisado, aumentando-se a concentração de íons H^+ na solução. Kinjo, citado por ALVAREZ (1985), relatou que a quantidade de íons H^+ trocável em solos ácidos é pequena e considerada desprezível, a não ser em solos muito ácidos, que contêm ácidos inorgânicos ou orgânicos solúveis, detectando-se, assim, praticamente só Al^{3+} trocável. Aos resultados obtidos na determinação da acidez trocável adiciona-se a soma de bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e obtém-se a CTC efetiva.

A acidez potencial refere-se à quantidade de íons hidrogênio que a fase sólida de um solo é capaz de liberar na solução a pH 7, correspondendo a íons H^+ das ligações co-valentes mais H^+ e Al^{3+} trocáveis (Kinjo, citado por ALVAREZ, 1985), que podem ser extraídos com $Ca(CH_3COO)_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a pH 7. Por se tratar de solução tamponada, além de retirar as bases trocáveis e os íons Al^{3+} e H^+ ligados co-valentemente, que neutralizam as cargas negativas permanentes, provoca a ionização dos grupos carboxílicos e fenólicos da

matéria orgânica e dos grupos OH das argilas e dos polímeros de Al, levando ao aumento da concentração de íons H^+ extraídos dos solos (ALVAREZ, 1985). Adicionando a soma de bases aos resultados obtidos nessa determinação, obtém-se o valor da CTC potencial.

Os principais fenômenos que controlam as concentrações dos íons na solução do solo são a adsorção e a precipitação. A adsorção pode ser reversível, parcialmente reversível ou irreversível e ocorre na superfície das argilas e dos colóides orgânicos, por meio de vários mecanismos. Os mecanismos pelos quais a adsorção e a precipitação ocorrem são diferentes, sendo muito difícil distingui-los experimentalmente (LINDSAY, 1972a).

Segundo MUNIZ (1995), o processo de adsorção é de grande importância na interação solo-nutriente. Tal processo consiste na concentração de uma substância química na interface, com a ressalva de que esta pode ser entre sólido e líquido ou entre sólido e gás. A substância adsorvida é chamada de adsorvato, e a substância em cuja superfície ocorre adsorção é denominada adsorvente.

A energia de superfície é fundamental, pois moléculas, átomos ou íons que se encontram na superfície estão expostos à atuação de forças não-balanceadas, enquanto aquelas situadas no interior de uma fase têm suas forças coesivas intermoleculares balanceadas. A adsorção reduz o desequilíbrio dessas forças na superfície; logo, reduz a energia livre superficial do sistema heterogêneo.

Vários fatores afetam a adsorção, como a temperatura e natureza do adsorvente e do adsorvato, a subdivisão do adsorvente e a concentração do adsorvato.

A classificação do processo de adsorção é feita de acordo com os tipos de forças que agem na superfície e com a natureza das fases que constituem o sistema, distinguindo-se:

(i) Adsorção física, em que atuam forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Nesse caso, o equilíbrio é atingido rapidamente, já que não há participação da energia de ativação. O processo é facilmente reversível, e também ocorre a possibilidade de adsorção física em múltiplas camadas. A variação da entalpia de adsorção é pequena, e as moléculas estão ligadas fracamente à superfície do adsorvente.

(ii) Adsorção química, ou quimiossorção, que envolve forças de natureza química. Há excesso de energia de ligação na superfície e envolvimento de reação química entre o adsorvente e o adsorvato. Ocorre completa saturação da superfície por meio de uma camada monomolecular. A adsorção química é um processo específico, que pode exigir energia de ativação, sendo, assim, relativamente lento e pouco reversível. A variação de entalpia de adsorção é grande, ocorrendo em casos limitados e em altas temperaturas.

Existem, segundo Barrow, citado por CUNHA et al. (1994), duas razões para utilizar modelos que descrevem a adsorção em solo. A primeira possibilita a expressão numérica de propriedades de solo, e a segunda permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção. São inúmeros os modelos que vêm sendo empregados, podendo-se citar, dentre os que descrevem a adsorção, a equação de Langmuir, que foi usada pela primeira vez por OLSEN e WATANABE (1957), para descrever a adsorção de fósforo no solo.

As isotermas de adsorção são muito usadas nos estudos das interações entre íons metálicos e solos e íons metálicos e sedimentos. Nesse caso, a isoterma de Langmuir é de particular utilidade, pois fornece a capacidade máxima de adsorção do metal pelo solo ou pelo sedimento e a constante relacionada com a energia de ligação do íon ao substrato (SHUMAN, 1988).

A equação de LANGMUIR (1918) tem base teórica e foi derivada para descrever, em princípio, a adsorção de uma camada única de moléculas gasosas na superfície adsorvente. Ainda, tem sido usada para descrever também a relação entre a adsorção de íons por um sólido e a concentração do íon na solução (BOID et al., 1947). Tal equação se baseia em três pressuposições:

(a) Todos os íons são adsorvidos na superfície, ou seja, em camada única; não há adsorção além da primeira camada.

(b) A energia de adsorção é constante e independe da quantidade de superfície coberta.

(c) As moléculas são adsorvidas em posições específicas e só existe uma molécula por posição.

A adsorção depende de fatores como a natureza do metal, dos constituintes minerais e orgânicos do solo e da composição da solução do solo. Os mecanismos envolvidos na retenção em solos são determinados pela mobilidade e biodisponibilidade dos metais. Portanto, conhecer esses mecanismos é essencial para melhorar o conhecimento a respeito desse processo (MSAKY e CALVET, 1990). Segundo estes autores, alguns estudos sobre adsorção de metais pesados em solos ou minerais, puros ou em suspensão, têm evidenciado que o pH é uma das principais variáveis que influenciam a adsorção.

A forma linearizada da equação de Langmuir é descrita a seguir:

$$C/x/m = 1/b.a + C/b$$

em que

x/m = quantidade de íon adsorvido por massa de adsorvente;

C = concentração do íon na solução de equilíbrio;

b = capacidade máxima de adsorção; e

a = constante relacionada com a energia de ligação.

As vantagens na utilização dessa equação estão na facilidade com que seus coeficientes são obtidos, pois, construindo gráficos de $C/x/m$ em função de C , obtém-se uma reta, cuja inclinação é o inverso da adsorção máxima (b) e cuja interseção fornece $1/b.a$, de onde se extrai o valor de a (CUNHA, 1989). No entanto, a linearização da equação de Langmuir não conduz à completa separação das variáveis, indispensável para a análise da regressão. Do modo como se apresenta, a equação linearizada leva, invariavelmente, a altos valores de coeficientes de determinação, falseados pela dependência das variáveis nesse modelo (REIS, 1992).

O zinco é um dos elementos essenciais para o crescimento das plantas. Em média, o teor de zinco na litosfera é de cerca de 80 mg kg^{-1} (HERNANDEZ et al., 1989). No solo, ele está usualmente presente na faixa de 10 a 300 mg kg^{-1} , ocorrendo em diferentes minerais (LINDSAY, 1972a).

Algumas atividades humanas podem propiciar elevação da quantidade

de zinco no ambiente, atingindo, muitas vezes, níveis tóxicos. Dentre os locais mais sujeitos a altas concentrações desse elemento estão aqueles destinados à disposição de resíduos industriais e lodo de esgoto. Outras fontes de zinco no solo são os fertilizantes e os agrotóxicos utilizados nas lavouras. Dessa forma, a extensão com que determinado constituinte do solo reage com o zinco, interferindo em sua mobilidade, passa a assumir relevante importância para nutrição das plantas, bem como para controle dos solos e das águas subterrâneas (CUNHA,1989).

O conhecimento do teor de zinco total no solo é de interesse na avaliação das reservas desse elemento e na indicação de áreas de extrema carência ou toxicidade. Das quantidades totais encontradas no solo, de 1 a 10% estão disponíveis para as plantas (SARAIVA, 1982).

Tem-se verificado que a maior concentração de zinco nos solos acha-se nos horizontes superficiais, e admite-se que esse acúmulo seja decorrente dos resíduos orgânicos que se localizam na camada superficial do solo. Alguns autores verificaram que 2/3 do zinco total estão associados à presença de matéria orgânica, atribuindo aos compostos orgânicos importante papel na adsorção desse elemento no solo.

A disponibilidade de zinco nos solos é uma função da partição entre diferentes formas. O conhecimento das frações que controlam a distribuição desse elemento entre constituintes ativos do solo e a solução do solo é fundamental para o entendimento da química do zinco no solo (MURTHY, 1982).

Segundo LINDSAY (1972b) e KRAUSKOPF (1972), geralmente o zinco não ocorre na forma independente, nos minerais silicatados e em rochas ígneas; não ocorre também em grande extensão em quartzo e feldspato. A maior parte do zinco em solos encontra-se na estrutura cristalina de minerais ferromagnesianos, como a augita, a hornblenda e a biotita (MALAVOLTA, 1980).

O teor de zinco nos solos está muito relacionado ao material de origem. Os solos originados de rochas ígneas apresentam-se ricos em Zn; ao contrário, os solos derivados de material mais silicoso são particularmente pobres em zinco (LINDSAY, 1972b).

Segundo KRAUSKOPF (1972), a presença de íons Zn^{2+} em rochas

ferromagnesianas é atribuída à sua habilidade em substituir, isomorficamente, os íons Fe^{2+} e Mg^{2+} , em silicatos, devido à similaridade dos seus raios iônicos. De acordo com MALAVOLTA (1980), o zinco também pode ocorrer em octaedros de alumínio das argilas. Esse elemento ocorre freqüentemente na litosfera, como o mineral esfarelita, ZnS (LINDSAY, 1972b). Alta proporção de zinco encontra-se também em forma trocável na argila e na matéria orgânica e adsorvida em superfícies sólidas (MALAVOLTA, 1980).

Segundo LINDSAY (1972b), não apenas o zinco na solução do solo é transportado para as raízes das plantas, mas também o zinco lábil da fase sólida, que é facilmente solubilizado, tornando-se disponível. ELGAWHARY et al. (1970), usando ^{65}Zn para medir o Zn lábil da fase sólida, obtiveram a relação 1:571, indicando que para cada unidade de zinco solúvel existiam 571 unidades de zinco lábil para repor o removido da solução. Então, zinco lábil tem significativa contribuição em relação ao zinco solúvel. O movimento do zinco para as raízes das plantas é dependente, portanto, dos fatores intensidade (concentração) e capacidade (habilidade para repor) (LINDSAY, 1972b).

O zinco no solo não se encontra apenas nos minerais, mas também retido, por adsorção, nas superfícies ou nos lugares de troca. A matéria orgânica, os óxidos de ferro e de alumínio e os minerais de argila influem na retenção de zinco no solo.

Esse elemento pode ser adsorvido como cátion divalente. Em pH elevado, é presumivelmente adsorvido como cátion monovalente (ZnOH^+) ou ZnCl^+ (MALAVOLTA, 1980; MARSCHNER, 1986).

MALAVOLTA (1980) estimou que de 30 a 60% do zinco adsorvido esteja ligado ao Fe_2O_3 hidratado e, de 20 a 45%, às argilas silicatadas. A matéria orgânica, além dos sítios de troca, pode formar complexos e quelatos menos estáveis que os estabelecidos com Al, Cu e Fe. Além disso, o teor de zinco na solução do solo é muito baixo, atingindo valores de 30 nmol L^{-1} a $3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, e está, predominantemente, na forma de complexos orgânicos solúveis (cerca de 60% do total dissolvido).

Dentre os compostos orgânicos que adsorvem o zinco, os ácidos húmicos e fúlvicos, ricos em terminações carboxílicas, são os que

adsorvem mais zinco. Os íons metálicos, que formam quelatos com as substâncias orgânicas, permanecem solúveis em valores de pH mais altos que as formas iônicas e, conseqüentemente, não precipitam como hidróxidos insolúveis (LINDSAY, 1972b).

Segundo PULFORD (1986), a forma do eletrólito-suporte é importante fator quando se mede a adsorção de zinco por solos. O eletrólito é substância capaz de ionizar-se em solução, e seus íons passam a atuar nas propriedades desta. Os íons não atuam isoladamente, pois suas forças interiônicas são reduzidas pela hidratação e pela ação isolante das moléculas de água, mas não são anuladas. Essas forças de atração interiônicas residuais impedem que os íons tenham atuação como partículas independentes, não se comportando de acordo com suas concentrações analíticas e sim de acordo com sua atividade, ou seja, de acordo com a interação que os íons têm com a solução e entre si (FONTES, 1990b).

A função do eletrólito é fixar a força iônica do meio, mantendo-se a solução em equilíbrio dinâmico e levando em consideração todos os íons presentes na solução, uma vez que a atividade de qualquer íon é afetada diretamente pela interação com outros íons e depende da concentração e da valência dos íons presentes (LINDSAY, 1979).

Em solução, o eletrólito ioniza-se, ocorrendo a troca dos cátions presentes nos sítios das argilas e dos complexos húmicos pelos cátions provenientes do eletrólito. Pode-se supor que os cátions em solução serão atraídos pelo ânion adicionado, evitando-se a competição entre os íons Zn^{2+} e os cátions presentes no meio. Isso possibilitaria que o zinco presente em grandes quantidades fosse adsorvido, preferencialmente, pelas superfícies, evitando-se a competição dos outros íons. No caso do ânion Cl^- pode haver formação de complexo tipo ZnCl^+ , que, segundo SPARK et al. (1995) e PULS e BOHN (1988), aumenta a adsorção do íon Zn^{2+} , devido à sua adsorção específica nas superfícies.

É a afinidade química do cátion que caracteriza o grau de permutabilidade dos diferentes cátions que coexistem no solo. Em condições de equilíbrio, a quantidade de cátions deslocada aumentará com o incremento da valência do cátion adicionado (FONTES, 1990a). Assim, um cátion monovalente (K^+ , por exemplo) é mais facilmente deslocado pelo íon Zn^{2+} do

que um cátion divalente, cuja afinidade química pelo solo é maior; além disso, o íon K^+ tem raio iônico maior que os dos íons Zn^{2+} e, conseqüentemente, seu ajuste entre os colóides do solo é menor do que no zinco.

A concentração da solução do eletrólito, entretanto, não pode ser tão alta a ponto de haver competição pelos sítios de adsorção entre os íons K^+ e Zn^{2+} , como verificado por SHUMAN (1986). A capacidade de substituição de cátions de maior valência aumenta na proporção em que a concentração salina da solução diminui. Em outras palavras, quando se têm cátions de valências desiguais, a diluição da solução de equilíbrio favorece a retenção do cátion de maior valência em relação aos de menor valência. A alta concentração de cátions monovalentes, apesar de apresentar menor afinidade que o zinco pelos sítios, promoveria sua maior adsorção, em virtude de sua maior concentração e de seu maior contato com os sítios (FONTES, 1990a).

SHUMAN (1988) observou que o uso de sais contendo o ânion SO_4^{2-} afetou a adsorção devido à formação de complexos com o íon zinco, enquanto ZHU e ALVA (1993) descreveram que sais de cálcio e magnésio fizeram com que a adsorção de íons Zn^{2+} e Cu^{2+} em solos da Flórida decrescesse. GARCIA-MIRAGAYA e PAGE (1976) relataram decréscimo na adsorção de íons Cd^{2+} por montmorilonita com aumento da força iônica, em presença de solução de $NaClO_4$.

Dos vários mecanismos envolvidos no processo de adsorção, como força de van der Waals, atração eletrostática, adsorção química, ligação por ponte de hidrogênio e formação de complexo de coordenação, dois ou mais mecanismos podem estar operando simultaneamente, dependendo das espécies envolvidas, da natureza da troca catiônica, da acidez superficial e do teor de umidade no sistema (STEVENSON, 1982).

A adsorção de zinco é dependente de fatores, como pH, CTC, teor de matéria orgânica e teores de óxidos de Fe, Al e Mn. Os íons Al^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} podem competir com o zinco pelos sítios de adsorção do solo, sendo o zinco mais adsorvido pelos solos argilosos do que pelos arenosos, o que evidencia, assim, o efeito do número de sítios de adsorção. A solubilidade do zinco no solo é fortemente dependente do pH. Têm sido observados decréscimos de 100 vezes na solubilidade desse elemento para cada aumento de uma unidade de pH do solo. Desse modo, há correlação inversa entre a

quantidade de zinco absorvido pela planta e o pH do solo (COUTO, 1985).

Estudos agronômicos têm demonstrado que o zinco é mais disponível para as plantas sob condições de solo ácido do que de solo básico. Experimentos laboratoriais com argila (JURINAK e BAUER, 1956; BINGHAM et al., 1964) e matéria orgânica (RANDHAVA e BROADBENT, 1965; TAN et al., 1971) evidenciaram que maior quantidade de zinco é adsorvida ou precipitada em meio básico do que em meio ácido. Esses investigadores observaram que argila, matéria orgânica e CTC também influenciaram na adsorção de zinco pelos solos.

A CTC dos solos é um dos mais importantes indicadores da capacidade de retenção de metais na fase sólida do solo. Em geral, solos com valores de CTC mais elevados suportam maiores quantidades de metais do que os de baixa capacidade de troca (Lake, citado por EGREJA, 1993). No entanto, os fenômenos predominantemente eletrostáticos que governam a CTC constituem um dos efeitos atenuantes mais fracos, no sentido de manter o metal adsorvido à fase sólida do solo. Considera-se, portanto, que os metais na forma trocável são prontamente disponíveis às plantas, superada apenas pelas formas em solução (Petruszele e Lubiano, citados por EGREJA, 1993).

A matéria orgânica tem grande influência no processo de adsorção como um todo, como é confirmado por RANDHAWA e BROADBENT (1965), SHUMAN (1988), BIBAK (1994), MUNIZ (1995) e SPARK et al. (1997). O zinco é essencial para todas as formas de vida. Naturalmente, todos os tipos de matéria orgânica e biorresíduos contêm zinco, que deverá ser liberado durante a decomposição e estará disponível para as plantas e outros organismos do solo. Aparentemente, o zinco presente na matéria orgânica apresenta dois diferentes comportamentos:

(a) O zinco presente nos resíduos orgânicos pode ser mineralizado à sua forma mais simples, tornando-se disponível para as plantas.

(b) O zinco pode estar ocluído no interior dos constituintes orgânicos que são imóveis nos solos e constituir mecanismo de fixação, no qual o zinco não seria prontamente liberado (MUNIZ, 1995).

A adsorção de zinco em amostras de terra fina secada ao ar (TFSA) usualmente produz duas ou mais porções lineares na isoterma de Langmuir.

Esse fato pode ser interpretado como sendo causado por tipos diferentes de sítios de adsorção. Óxidos de ferro são importantes na adsorção de zinco, mas, removendo-os do solo, produzem resultados diferentes e, em alguns solos, aumentam a adsorção e em outros diminuem (SHUMAN, 1976).

Óxidos de ferro são fortemente atraídos pela superfície da caulinita e somente podem ser removidos por extração com ditionito de sódio (FOLLET, 1965). Os óxidos de ferro presentes nos solos contêm maior teor de zinco que o solo circundante, o que pode implicar que o zinco é preferencialmente adsorvido por eles (Stanton e Burger, 1967, citados por SHUMAN, 1976). GADDE e LAITINEN (1974) verificaram que os óxidos de ferro adsorveram zinco por dois mecanismos, um envolvendo o íon OH^- e o outro o íon HPO_4^{2-} .

SHUMAN (1975) observou estreita relação entre CTC e capacidade adsortiva do zinco. SHUMAN (1976) verificou que a remoção de óxidos de ferro aumentou a CTC em algumas amostras de solos e que em outras amostras ocorreu diminuição na capacidade adsortiva. Segundo eles, a argila e o teor de ferro devem ser considerados quando se pretende prever a capacidade adsortiva do solo. Diferenças nas capacidades adsortivas, para solos argilosos, entre horizontes indicam que as argilas têm diferentes propriedades de superfície. Essas propriedades podem ser alteradas pela complexação com óxido de ferro. A CTC é uma propriedade da argila ou do complexo de argila-óxido de ferro, a qual dá razoável prognóstico da relativa capacidade de adsorção de zinco por essa fração do solo, não podendo, entretanto, ser considerada como única variável de previsão.

É importante ressaltar as implicações com relação ao destino de fertilizantes que têm em sua composição o elemento zinco, bem como resíduos minerais que o possuem como possível contaminante. Em solos arenosos, com baixos teores de matéria orgânica, o zinco adicionado estará prontamente disponível às plantas, por causa da incapacidade do solo em adsorver zinco em grandes quantidades. Nesses solos, o zinco pode ser lixiviado facilmente e adições de calcário podem rapidamente fixar esse elemento, devido à precipitação e à baixa capacidade-tampão do solo. Nos solos com alto teor de argila ou de matéria orgânica, adições elevadas de zinco poderão ser feitas, sem que grandes concentrações sejam absorvidas pelas plantas, não causando, com isso, toxicidade, em razão da alta capacidade de

adsorção e da energia de ligação dos solos.

A adsorção de zinco por solos tem sido enfocada em vários trabalhos, por ser esse elemento importante micronutriente. O uso de zinco como fertilizante industrial é prática em todo o mundo. A introdução da espectrofotometria de absorção atômica como método conveniente e adequado de medida quantitativa de zinco estimulou o interesse e a pesquisa deste nutriente em testes com o solo para avaliar a sua disponibilidade (MUNIZ, 1995).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e tratamento inicial das amostras de solo

As amostras de solos utilizadas neste trabalho foram coletadas na região do Vale do Aço do Estado de Minas Gerais. Quatro pontos estratégicos foram selecionados, em razão da localização das principais áreas de descarga de poluentes metálicos nas proximidades da rodovia BR-381, entre as Cidades de Rio Piracicaba e Perpétuo Socorro, em regiões próximas aos rios Piracicaba e Doce. As amostras foram identificadas de acordo com o local de coleta. A amostra coletada na Cidade de Rio Piracicaba foi identificada como RP, a coletada em João Monlevade como JM, a coletada em Nova Era como NE e a coletada em Ipatinga como IP. As fontes principais de poluição provêm de indústrias siderúrgicas como a CIA. BELGO MINEIRA em João Monlevade, a ACESITA em Timóteo e a USIMINAS em Ipatinga (Figura 1). Foi utilizada também uma amostra do banco de solos do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Esta amostra originou-se do campo de treinamento do exército em Viçosa, MG, local vulgarmente denominado Tiro de Guerra (TG), a qual foi adicionada ao presente estudo como solo de comparação, por se tratar de solo não cultivado. Todas as amostras foram classificadas como Latossolo Vermelho-Amarelo, com exceção da amostra TG, que foi classificada como Latossolo Vermelho-Amarelo variação Una.



Figura 1 - Sítios de amostragem na região do Vale do Aço mineiro.

As amostras de solo (cerca de 1 kg cada) foram coletadas entre 5 e 15 cm de profundidade - com o uso de luvas de plástico -, armazenadas em sacos plásticos e mantidas à temperatura de aproximadamente 4°C, em banho de gelo, durante o transporte para o laboratório.

As amostras foram secadas à temperatura ambiente e passadas em peneira de 2 mm (sendo denominadas terra fina secada ao ar, TFSA), para análise granulométrica, pH, eliminação das frações matéria orgânica, óxidos de ferro e de alumínio e estudo de adsorção. Para determinação de CTC, carbono orgânico (extração com HCl) e acidez potencial, as amostras foram secadas a 60°C. Para determinação de metais, as amostras foram secadas ao ar, pulverizadas e passadas em peneira de 80 mesh.

3.2. Caracterizações física e química das amostras de solo

3.2.1. Análise granulométrica

Foram utilizadas 20,0000 g de terra fina secada ao ar (TFSA), procedendo-se à análise pelo método da pipeta (EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 1979).

3.2.2. Determinação do pH

A determinação do pH, em água e em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹, foi efetuada, potenciometricamente, em suspensão solo-líquido, na proporção 1:2,5, com tempo de contato de 30 min, agitando-se a suspensão imediatamente antes da leitura, segundo o método da EMBRAPA (1979).

3.2.3. Determinação de carbono orgânico (método de Walkley-Black)

Pesou-se 0,5000 g de amostra de solo secado a 60°C, colocando-a em erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se 10,0 mL de solução de K₂Cr₂O₇ 0,5 mol L⁻¹ e, em seguida, 20,0 mL de H₂SO₄ concentrado. Agitou-se essa

mistura por 1 min e a deixou em repouso por 30 min. Após este período, adicionaram-se à solução 20,0 mL de água deionizada, 10,0 mL de H_3PO_4 concentrado, 0,2000 g de NaF e 10 gotas de difenilamina a $1,0 \text{ dag L}^{-1}$. Em seguida, titulou-se essa mistura com solução de sulfato ferroso amoniacal $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até que a cor mudasse para verde (DEFELIPO e RIBEIRO, 1996).

3.2.4. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

3.2.4.1. Extração com KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Foram transferidos 5,0000 g de amostra de solo secado a 60°C para um erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 100,0 mL de solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Agitaram-se os frascos com movimentos circulares durante 5 min, deixando em repouso durante uma noite. Após esse período, determinaram-se as concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , liberados no sobrenadante, de acordo com o método da EMBRAPA (1979).

3.2.4.2. Extração com HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Foram pesados 5,0000 g da amostra do solo secado a 60°C , transferindo-se para um erlenmeyer de 250 mL e adicionando 50,0 mL de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os frascos foram agitados com movimentos circulares durante 5 min, deixando-se em repouso durante uma noite. Após esse período, determinou-se a concentração de íons K^+ e Na^+ , liberados no sobrenadante, de acordo com o método da EMBRAPA (1979).

3.2.4.3. Determinação da acidez potencial

Foram adicionados 150,0 mL de solução de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) a 10,0000 g da amostra secada a 60°C em erlenmeyer de 250 mL, agitando-se com movimentos circulares durante 5 min e deixando em repouso durante uma noite. Transferiram-se 50,0 mL do sobrenadante para

erlenmeyer de 250 mL. Foram adicionadas quatro gotas de solução de fenolftaleína a 3 dag L⁻¹, titulando-se o filtrado com solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹ até o aparecimento de cor rósea permanente (LAMIN, 1995).

3.2.5. Composição mineralógica por difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos, utilizando-se um tubo de radiação Fe- α ($\lambda = 1,937355$ nm), e a exposição das lâminas da fração argila das amostras aos raios X, preparadas pelo método do esfregaço, deu-se em ângulos de 2θ de 2 a 50°.

3.2.6. Determinação de metais

Pesaram-se, em triplicata, 50,0 mg de amostra pulverizada e peneirada em peneira de 80 mesh. Transferiu-se essa amostra para cadinho de “teflon” e adicionaram-lhe 10,0 mL de HNO₃ concentrado, para ataque superficial da matéria orgânica, aquecendo em banho de areia a 200°C até quase a secura. Adicionaram-lhe em seguida 2,0 mL de HClO₄ concentrado e 10,0 mL de HF concentrado, para ataque intenso da matéria orgânica e da sílica, respectivamente, aquecendo-se a mistura até quase a secura. Repetiu-se a operação por mais duas vezes, finalizando com a adição de 5,0 mL de HCl concentrado, para manter a acidez da solução. Após esfriar-se, adicionou-se à amostra um pouco de água deionizada, a qual foi filtrada em papel-filtro quantitativo (Whatman 541) e aferida em balão volumétrico de 25,0 mL, com água deionizada. As concentrações dos metais Fe, Al, Mn, Zn, Pb, K, Na, Mg, Ni, Cr, Cu, Co, Ca e Cd, presentes nos extratos, foram então determinadas.

3.3. Tratamentos preliminares das amostras para os experimentos de adsorção

3.3.1. Eliminação da matéria orgânica

Retiraram-se da TFSA duas subamostras de 5,0000 g, as quais foram transferidas para tubos de centrífuga de 50,0 mL de capacidade. Adicionaram-se a esses tubos 50,0 mL de solução-tampão contendo $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1:1 (pH 5,00), os quais foram bem misturados e colocados em banho-maria a 80°C, por 15 min. Transcorrido esse tempo, as amostras foram centrifugadas e os sobrenadantes, descartados.

Adicionaram-se 50,0 mL dessa mesma solução-tampão, dispersaram-se as amostras e centrifugaram-nas novamente, sendo o sobrenadante descartado. Foram adicionados a essa solução 15,0 mL de água deionizada e dispersadas as amostras, ajustando-se o pH na faixa 9,00-10,00, com solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Centrifugou-se e descartou o líquido sobrenadante.

Adicionaram-se 50 mL da solução de hipoclorito de sódio a 10 dag L⁻¹ (pH 9,5), misturando bem e colocando em banho-maria a 80°C; em seguida, procede-se à fervura por 15 min. Centrifugou-se e descartou o líquido sobrenadante. Repetiu-se o tratamento por duas vezes.

Ao resíduo obtido, adicionaram-se 50,0 ml de solução de NaCl 1,0 mol L⁻¹, agitou-se, centrifugou e descartou o líquido sobrenadante. Repetiu-se mais uma vez essa etapa operacional.

As amostras saturadas com NaCl, e com a matéria orgânica eliminada, foram secadas à temperatura ambiente e, depois, destorroadas e identificadas como amostras sem matéria orgânica (SMO), conforme procedimento descrito por LAVKULICH e WIENS (1970).

3.3.2. Eliminação de óxidos de ferro amorfos

Retiraram-se da TFSA cinco subamostras de 1,2000 g, as quais foram transferidas para tubos de centrífuga de 50,0 mL de capacidade, opacos e com tampas. Foram adicionados 30,0 mL da solução de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (pH 3,00), tampando-se os tubos imediatamente. Colocaram-se os

tubos no escuro e os agitaram em agitador mecânico, deixando a reação se processar por duas horas. Ao final deste tempo, centrifugaram-se esses tubos a 2.000 rpm, por 10 min. No sobrenadante foi determinada a concentração de Fe. O sólido foi secado à temperatura ambiente e destorroado, sendo as amostras identificadas como amostras sem óxidos de ferro amorfos (SFeA) (JACKSON, 1969).

3.3.3. Eliminação de óxidos de ferro cristalinos

Retiraram-se da TFSA cinco subamostras de 1,2000 g, as quais foram transferidas para tubos de centrifuga de 50,0 mL de capacidade, sendo a esses tubos adicionados 30,0 mL da solução de citrato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,60). Agitaram-se os tubos, adicionando-lhes cerca de 1,5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ sólido. Os tubos foram colocados em banho-maria a 50°C e agitados continuamente, deixando-se a reação se processar por 30 min, a qual foi centrifugada a 2.000 rpm, por 10 min. Os sobrenadantes foram recolhidos em recipientes que pudessem ser tampados, sendo rotulados de extração 1. Repetiu-se todo o processo quatro vezes, e os líquidos sobrenadantes foram recolhidos em recipientes diferentes e rotulados de extração 2 a 4. A concentração de Fe foi, então, determinada, e os resultados das quatro extrações foram somados para obter-se o valor total de Fe extraído da amostra. Por último, as amostras foram lavadas e secadas à temperatura ambiente, destorroadas e identificadas como amostra sem óxidos de ferro cristalinos (SFeC), conforme procedimento descrito por JACKSON (1969).

3.3.4. Eliminação de óxidos de alumínio

Para extração de óxidos de alumínio, a matéria orgânica foi previamente extraída, conforme descrito no item 3.3.1, sendo cinco subamostras de 1,0000 g do resíduo transferidas para tubos de centrífuga de 50,0 mL de capacidade. Adicionaram-se 20,0 mL de solução de NaOH $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, deixando as misturas em banho-maria a 75°C , por uma hora. Centrifugou-se e determinou a concentração de Al. As amostras foram secadas ao ar, destorroadas e identificadas como amostra sem

óxido de alumínio (SAI), conforme procedimento descrito por KAMPF e SCHWERTMANN (1982).

3.4. Adsorção de zinco pelas amostras de solos inteiras e tratadas

Os experimentos de adsorção foram realizados na TFSA, solos sem matéria orgânica, solos sem óxidos de ferro amorfos e cristalinos e amostras sem óxidos de alumínio.

Foi transferido 0,1000 g das amostras para tubos de centrífuga de polipropileno com capacidade para 50,0 mL. Adicionaram-se a cada tubo 15,0 mL de soluções de Zn^{2+} , preparadas com ZnCl_2 em KCl 0,02 mol L^{-1} . As concentrações de zinco para a construção das isotermas de adsorção foram de 0, 2, 4, 8, 16, 24, 32, 48, 64, 82, 128, 192, 256 e 300 mg L^{-1} .

Acertou-se o pH das suspensões entre 5,80 e 6,00, com soluções de KOH 0,1 mol L^{-1} ou HCl 0,1 mol L^{-1} , as quais foram agitadas por 24 h em temperatura ambiente, procedendo-se à centrifugação a 2.500 rpm, por 45 min. Filtraram-se as misturas, recolhendo os filtrados em balões volumétricos de 25,0 mL. Realizaram-se as diluições necessárias logo a seguir, determinando a concentração de zinco nas soluções.

A quantidade de zinco adsorvido em cada solo foi calculada pela diferença entre a quantidade de zinco da solução adicionada ao tubo de centrífuga e aquela encontrada na solução de equilíbrio. A isoterma de Langmuir foi utilizada para descrever a retenção de zinco no solo. A capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada à energia de ligação foram calculadas, estimando-se os valores de b e a , respectivamente, da equação de Langmuir na forma linear.

3.5. Aparelhagem

As determinações das concentrações dos metais nas amostras de solos e da concentração de zinco nas soluções de equilíbrio foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA, modelo AAS 3, equipado com corretor de absorção de fundo, por aspiração direta de soluções aquosas em chama ar-acetileno. A determinação da concentração dos íons Na^+ e K^+ foi feita por fotometria de chama no mesmo aparelho.

Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro de raios X, Rigaku Radiation Shield (Geigerslex).

As leituras de pH foram realizadas em pHmetro da TECNOW, modelo Iris 7, digital, equipado com eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência prata-cloreto de prata combinados, com precisão de duas casas decimais.

3.6. Reagentes

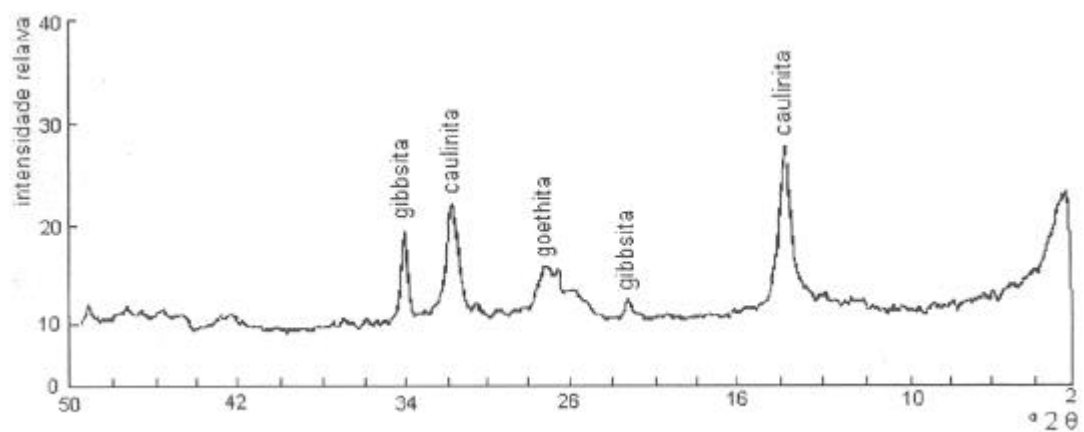
Os reagentes usados foram de grau analítico, da marca MERCK ou equivalente, sendo os ensaios em branco realizados em todos os experimentos, para verificar qualquer contaminação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

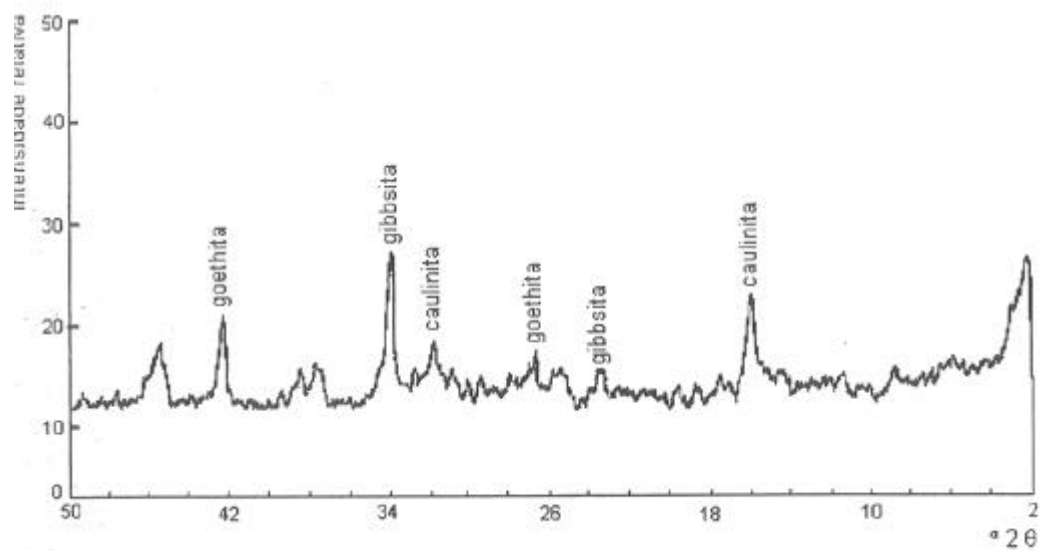
4.1. Composição e características físicas e químicas dos solos

As amostras de Latossolos Vermelho-Amarelos utilizadas neste experimento, de acordo com os difratogramas (Figuras 2 a 6), apresentaram essencialmente, em sua constituição, caulinita, gibbsita e goethita, o que é justificado por tratar-se de solo altamente intemperizado de região tropical. Latossolos ocorrem entre os trópicos e possuem normalmente cor vermelha, são pouco férteis e ácidos, são bastantes intemperizados e a mineralogia da fração argila é composta basicamente de caulinita e óxidos de ferro e de alumínio, como encontrado no presente experimento. Uma de suas características, a adsorção de íons, está relacionada às cargas das superfícies dos colóides orgânicos e das argilas silicatadas (BESOAIN, 1985).

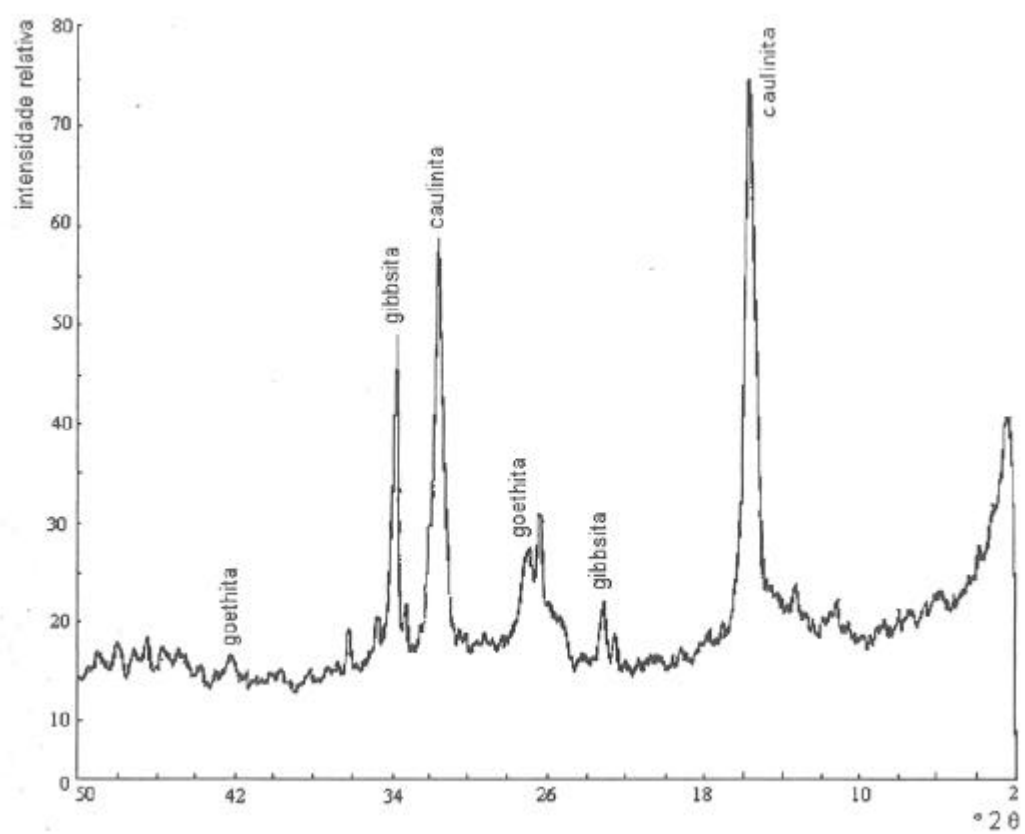
Em geral, os latossolos brasileiros apresentam características físicas de alta porosidade, baixa densidade aparente e estrutura granular muito estável. Usualmente, apresentam mineralogia dominada por hematita, goethita, caulinita e gibbsita, o que leva a crer que a associação de óxidos de ferro com caulinita e, algumas vezes, gibbsita seja responsável por tais estruturas, em que as partículas do tamanho da argila estão altamente agregadas, comportando-se como partículas de areia (FONTES, 1992c).



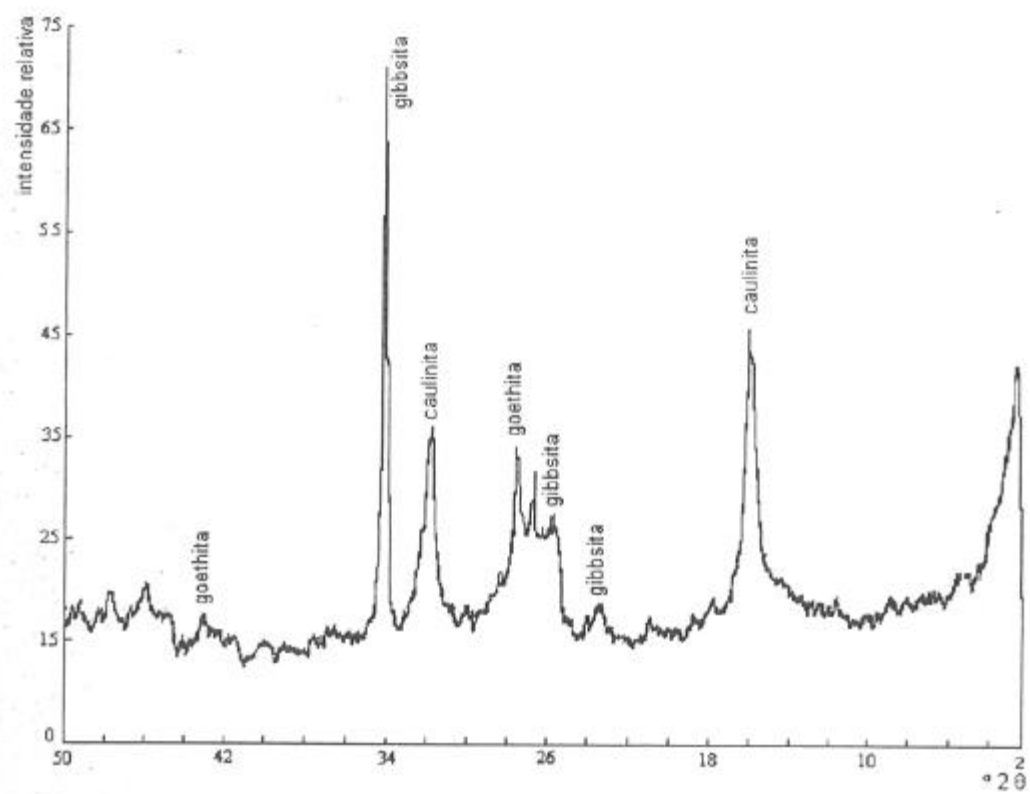
Figuras 2 - Difratograma de raios X da fração argila da amostra RP.



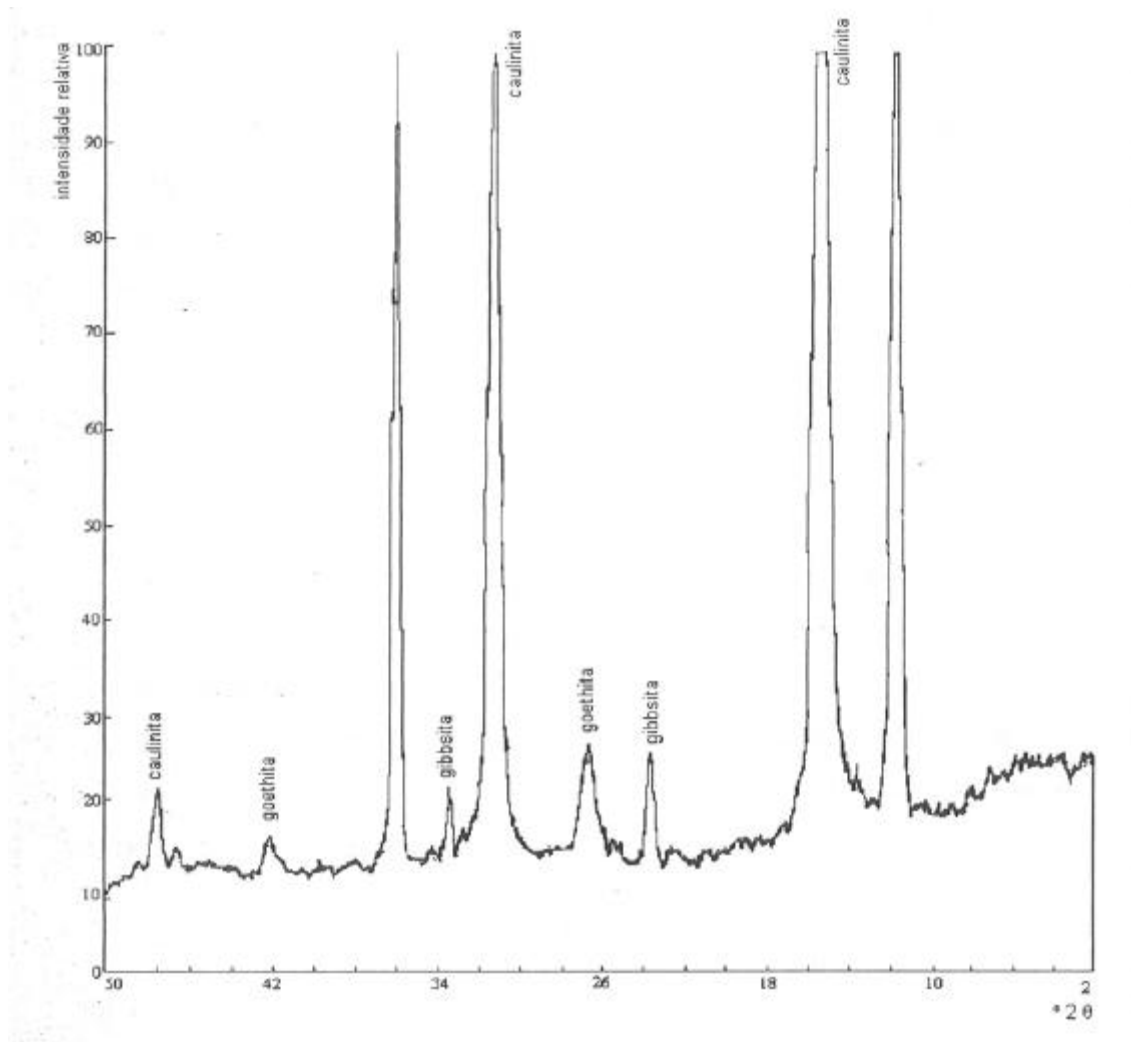
Figuras 3 - Difratograma de raios X da fração argila da amostra JM.



Figuras 4 - Difratoograma de raios X da fração argila da amostra NE.



Figuras 5 - Difratoograma de raios X da fração argila da amostra IP.



Figuras 6 - Difratoograma de raios X da fração argila da amostra TG.

Os resultados da análise granulométrica das amostras mostraram que os solos estudados possuem texturas diferentes (Quadro 1). A amostra RP, coletada próximo à Cidade de Rio Piracicaba, constitui-se de solo franco arenoso possuindo textura moderadamente grossa, enquanto a amostra JM, coletada em João Monlevade, possui textura grossa sendo classificado como areia-franca. No entanto, as amostras NE e IP, coletadas em Nova Era e em Ipatinga, respectivamente, possuem textura moderadamente fina, enquanto a amostra TG possui textura fina (LEMOS e SANTOS, 1989).

Quadro 1 - Análise granulométrica dos solos estudados

Amostra	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Composição textural
	% (p/p)				
RP	22	22	20	36	franco-arenoso
JM	47	32	14	7	areia-franca
NE	34	18	14	34	franco-argilo-arenoso
IP	14	20	57	9	franco-siltoso
TG	21	11	3	65	muito argiloso

O conhecimento do valor de pH é de grande importância, pois a atividade dos outros íons que intervêm na nutrição vegetal depende, em grande parte, da atividade do íon H^+ (ALVAREZ, 1985). Pode-se verificar (Quadro 2) que os solos, em sua maioria, apresentaram-se com pH abaixo de 6. A variação do pH dos solos, medido em H_2O , foi de 4,6 a 5,6, com exceção da amostra JM, que apresentou pH 7,4. O pH medido em KCl teve variação de 3,7 a 6,1.

Os valores do pH medidos na solução salina foram menores que os obtidos em H_2O . Isso se deveu ao fato de os íons K^+ adicionados na forma de KCl à solução deslocarem os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ e Al^{3+} , que estão adsorvidos aos sítios de trocas das argilas e do material húmico, ocorrendo,

então, a hidrólise de alguns desses cátions, na solução, auxiliando na redução do pH. Além disso, os íons H^+ deslocados também contribuem para tornar a solução mais ácida. Resultados semelhantes foram encontrados por CUNHA et al. (1994) e LAMIM (1995). ZHU e ALVA (1993) também obtiveram resultados semelhantes, utilizando íons Ca^{2+} como íon trocador em experimentos de adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Quadro 2 - Características químicas dos solos analisados

Amostra	pH		Carbono orgânico (dag kg ⁻¹)	Matéria orgânica (dag kg ⁻¹)	Soma de bases (cmol _c dm ⁻³)	CTC	
	H ₂ O	KCl				Efetiva	Potencial
		(1mol L ⁻¹)					
RP	5,3	4,2	0,78	1,34	1,6	1,74	3,84
JM	7,4	6,1	3,58	6,17	9,3	9,56	9,56
NE	5,6	4,8	1,48	2,55	3,2	3,79	5,29
IP	5,3	4,9	1,13	1,95	1,2	1,39	7,09
TG	4,6	3,7	3,51	6,05	0,2	0,31	8,41

Muitos estudos a respeito da adsorção de metais pesados pelos solos ou por adsorventes minerais ou orgânicos, puros ou em suspensão, têm evidenciado que o pH é a principal variável nesse processo (BINGHAM et al., 1964; SHUMAN, 1975; BARROW, 1986; JORDÃO et al., 1990; TAYLOR et al., 1995a). A maioria desses estudos trata da relação entre a quantidade adsorvida e o pH, para dada quantidade inicial do metal adicionado à suspensão do adsorvente (MSAKY e CALVET, 1990).

Analisando os resultados da análise textural (Quadro 1), observou-se que os solos que apresentaram relativamente alto teor de argila (RP, NE e TG) mostraram valores de pH menores que 6, tanto em H₂O quanto em KCl. Tal fato pode ser indicação de que esses solos possuem grande quantidade de sítios de troca, o que possibilita que grande parte das bases trocáveis seja transferida para a solução, promovendo a redução do pH.

A amostra JM apresentou baixo teor de argila, 7% (Quadro 1), o que implica a existência de menor quantidade de sítios de troca, mantendo o pH do meio mais elevado que o dos demais solos. A quantidade elevada de carbono orgânico presente nesse solo (Quadro 2), em relação à maioria dos solos estudados, provavelmente se deveu à contaminação por carvão vegetal, não contribuindo, portanto, para a liberação de bases trocáveis e a diminuição do pH.

A amostra IP com pH abaixo de 6 e baixo teor de argila, 9%, apresentou quantidade de matéria orgânica da ordem de $1,95 \text{ dag kg}^{-1}$, que contribuiu para a transferência de bases trocáveis para a solução e, conseqüentemente, para a diminuição do pH.

Os resultados da análise de carbono orgânico mostraram variações entre as amostras (Quadro 2). A amostra RP apresentou o menor teor ($0,78 \text{ dag kg}^{-1}$), enquanto o maior foi obtido na amostra JM ($3,58 \text{ dag kg}^{-1}$). Pesquisas realizadas na mesma região de estudo (MUNIZ, 1995) apresentaram valores mais baixos ($0,3$ a $1,5 \text{ dag kg}^{-1}$), enquanto trabalhos com o mesmo tipo de solo em outras regiões exibiram valores aproximados (CUNHA et al., 1994; MACHADO e PAVAN, 1987). De acordo com CATANI e JACINTO (1974), consideram-se valores baixos de carbono orgânico aqueles menores que $0,6$; médios, entre $0,6$ e $1,2$; e elevados, acima de $1,2 \text{ dag kg}^{-1}$. Tem-se, portanto, que, das amostras de solos analisadas, as amostras RP e IP possuíam teores intermediários e as demais, teores elevados.

O método de determinação do carbono orgânico utilizado promove a oxidação da matéria orgânica com ácido crômico, estando esse método sujeito à oxidação de outras substâncias oxidáveis, como os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} . Além disso, por se tratar de método com oxidação rápida, está sujeito à incompleta oxidação do carbono. O teor de matéria orgânica no solo pode ser obtido pela multiplicação da concentração do carbono orgânico pelo fator de 1,724 (fator de Van Benmlen), pressupondo-se que os compostos orgânicos do solo tenham, em média, 58 dag kg^{-1} de carbono orgânico (ALVAREZ, 1985).

A concentração da matéria orgânica variou entre $1,34$ e $6,17 \text{ dag kg}^{-1}$. KIEHL (1985) citou que os teores médios situam-se na faixa de 2 a 5 dag kg^{-1} . A formação de complexos organominerais entre ácidos húmicos e fúlvicos e a fração argila do solo (BAOHUA GU et al., 1994; PARFITT et al., 1995) está

diretamente ligada à conservação da matéria orgânica no solo. Portanto, grande parte da matéria orgânica encontra-se, normalmente, associada à fração argila; em geral, solos argilosos possuem teor de matéria orgânica superior ao dos arenosos (STEVENSON, 1982).

A amostra de solo JM apresentou alto teor de matéria orgânica, provavelmente devido à introdução antropogênica. A região onde esta amostra foi coletada era próxima a uma indústria siderúrgica que utilizava carvão vegetal como combustível. É sabido que o carvão é contaminante do solo em questão, proporcionando, assim, aumento do teor de matéria orgânica.

A CTC efetiva das amostras variou de 0,31 a 9,56 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, enquanto a CTC potencial variou de 3,84 a 9,56 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Quadro 2). As amostras RP e NE apresentaram valores de CTC efetiva pouco menores que os da CTC potencial, enquanto as amostras TG e IP exibiram valores de CTC efetiva muito menores que os da potencial. A amostra de solo JM não apresentou variação quanto aos resultados das duas determinações. MUNIZ (1995) obteve valores de CTC mais baixos ao analisar solos da mesma região, onde a CTC potencial variou entre 0,1 e 3,7 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Os resultados da CTC foram baixos quando comparados com os valores citados na literatura: 21 a 42 (KRISHNASAMY et al., 1995), 24 a 77,9 (DANG et al., 1994) e 30 a 52 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (TAYLOR et al., 1995a). No entanto, os resultados obtidos foram de acordo com os de SHUMAN (1975), 1,20 a 5,28; MASKINA et al. (1980), 2,9 a 13,7; SHUKLA et al. (1980), 2,28 a 8,21; e SUBBA RAO et al. (1996), 5,6 a 13,1 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

A CTC é dependente da argila e da matéria orgânica do solo (HELLING et al., 1964; PARFITT et al., 1995), e a contribuição relativa desses componentes varia com o pH e, também, com a quantidade e o tipo de argila e matéria orgânica (SUBBA RAO et al., 1996). A matéria orgânica pode ser a principal responsável pela CTC. Isso se deve à textura dos solos e à composição mineralógica, que, em latossolos, é basicamente caulinítica, com baixo valor de CTC, de 10 a 25 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (FONTES, 1990a). Além disso, alguns solos, como o da amostra JM, possuem composição textural com alta porcentagem de areia, o que implica menores quantidades de sítios de troca relacionados com a fração argila.

Outro fator que contribui para a CTC dos solos é o pH. A presença de

cargas, no caso de óxidos de ferro e de alumínio e mesmo da matéria orgânica, depende fortemente do pH, e o máximo de cargas é atingido a valores mais altos de pH (EGREJA, 1993). Os solos apresentaram, em geral, valores de pH abaixo de 6 (Quadro 2); portanto, o meio ácido impediu o desenvolvimento de cargas negativas relacionadas com matéria orgânica e óxidos. Apesar da dependência de desenvolvimento de cargas, a ação da matéria orgânica na CTC é bem superior à dos colóides inorgânicos. Segundo KIEHL (1985), a CTC da matéria orgânica varia de 200 a 400 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

As amostras apresentaram soma de bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) variáveis, que foram relacionadas à textura, à composição mineralógica, à quantidade de matéria orgânica e ao pH de cada uma. De acordo com valores encontrados na literatura (COMISSÃO... - CFSEMG, 1989), a amostra TG possui baixa soma de bases ($0,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), sendo constituída de 65% de argila (Quadro 1). Sua composição mineralógica é basicamente constituída de caulinita, apresentando quantidades menores de gibbsita e goethita (Figura 6). A presença do mineral caulinita, e mesmo da gibbsita e da goethita, pode explicar a baixa quantidade de bases trocáveis observada, já que a caulinita é um mineral 1:1, possuindo cargas permanentes em menores quantidades que as cargas dependentes do pH (HELLING et al., 1964). Essa dependência faz com que no pH em que o solo se encontra (pH 4,6) os grupos OH desses minerais estejam protonados, reduzindo o aparecimento de sítios carregados negativamente e a não-ocorrência de troca catiônica. Conseqüentemente, a CTC efetiva também é baixa ($0,31 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). A matéria orgânica também é responsável pelo valor da soma de bases, já que até 80% da CTC do solo é devida à matéria orgânica (STEVENSON, 1982). Porém, a quantidade de matéria orgânica nesse solo foi alta ($6,05 \text{ dag kg}^{-1}$), mas a sua ação na troca não pareceu ser significativa, supondo-se que o pH do meio não tenha favorecido a contribuição da matéria orgânica para a CTC, que é mais ativa com o aumento do pH do meio, como demonstrado por HELLING et al. (1964).

A amostra de solo TG apresentou acidez elevada (pH abaixo de 5), de acordo com dados da literatura (CFSEMG, 1989); ao realizar a determinação da CTC potencial, obtiveram-se valor relativamente alto ($8,41 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), quando comparado com o das amostras entre si (Quadro 2), e médio em comparação com o da CFSEMG (1989). Esse fato também pode ser justificado

pela composição mineralógica dessa amostra. Ao tratar o solo com a solução de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7), por se referir à solução tamponada, além de retirar as bases trocáveis e os íons Al^{3+} e H^+ , que estavam neutralizando as cargas negativas permanentes, esse sal provocou a ionização dos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica, dos grupos OH das argilas e dos polímeros de Al. Assim, ocorreu aumento do teor de íons H^+ extraídos do solo, que permaneceram em solução (ALVAREZ, 1985). A acidez potencial, então, contribuiu para o valor elevado da CTC potencial ($8,41 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), quando se compararam as amostras entre si.

A amostra IP também apresentou baixa soma de bases, $1,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Quadro 2), porém sua composição textural foi predominantemente siltosa (Quadro 1), sendo constituída de caulinita, gibbsita e goethita (Figura 5); a concentração de matéria orgânica também foi baixa ($1,95 \text{ dag kg}^{-1}$). Segundo KIEHL (1985), este último valor foi considerado baixo, ao contrário do da amostra TG. A baixa quantidade de bases trocáveis da amostra IP foi consequência dos fatores textura (baixa quantidade de argilas, responsável pelas reações) e pH do solo (abaixo de 6); os grupos OH presentes tanto nas argilas quanto na matéria orgânica estavam protonados, diminuindo a quantidade de sítios carregados negativamente e a menor ocorrência de troca.

De acordo com CFSEMG (1989), a acidez média de solos varia entre 5,0 e 5,9. O solo IP apresentou pH 5,3 e CTC potencial média ($7,09 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Esse solo pode ser considerado ácido e apresenta sítios preenchidos com íons H^+ , contribuindo para a CTC potencial.

As amostras de solos RP e NE apresentaram soma de bases 1,6 e $3,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente, valores descritos como baixo e médio por CFSEMG (1989). Essas amostras possuíam 36 e 34% de argila, respectivamente, e composição mineralógica de caulinita, gibbsita e goethita. A concentração de matéria orgânica foi de 1,34 e $2,55 \text{ dag kg}^{-1}$ e pH, em água, de 5,3 e 5,6, respectivamente.

A CTC efetiva do solo RP apresentou valor baixo, de $1,74 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, enquanto a amostra NE apresentou valor médio ($3,79 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), de acordo com a CFSEMG (1989), e não ocorreu aumento brusco na CTC potencial das duas amostras (Quadro 2). Pode-se supor que esses solos possuam baixa quantidade de H ionizáveis, não causando o aumento drástico da CTC

potencial em relação à CTC efetiva, devido ao tratamento com $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ para determinação da CTC potencial.

A amostra de solo JM apresentou soma de bases elevada, de $9,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, de acordo com a CFSEMG (1989). Essa amostra continha, em sua composição mineralógica, caulinita e gibbsita (Figura 3), sendo sua composição textural de 79% de areia (grossa e fina) e o pH em água, de 7,4. Não se pode explicar a alta quantidade de bases trocáveis, por sua composição mineralógica e constituição textural. A baixa quantidade de argila, que é uma fração ativa do solo em relação a reações químicas que nele se processam, leva a crer que a quantidade de areia encontrada pelo método de análise seja, na verdade, formada por microagregados de argila com matéria orgânica (STEVENSON, 1982; FONTES, 1992a) ou com óxidos que possuem atividade como as partículas individuais de argila (FOLLET, 1965; DESHPANDE et al., 1968; FONTES, 1992c), que, devido à alta estabilidade desses agregados durante o método de análise, fizeram com que as partículas de argila fossem descritas como de textura maior.

DESPHANDE et al. (1968) relataram que os óxidos de ferro têm lugar no aumento da estabilidade de micro e macroagregados e que seu papel é de importância secundária. O material orgânico exerce efeito mais importante sobre a macroagregação. As mudanças na área de superfície específica devido à remoção de óxidos de ferro e à ligeira mudança nas propriedades físicas indicaram que os óxidos de ferro estão presentes na fração argila como partículas discretas. As partículas de argila, mesmo agregadas, contribuem com sítios de troca e, conseqüentemente, com cátions para o meio, mesmo que em menor quantidade, pois vários sítios podem estar oclusos dentro dos microagregados.

Como já descrito anteriormente, observou-se que não ocorreu variação entre a CTC efetiva e a potencial da amostra de solo JM, que pode ser explicada pelo pH fracamente alcalino do meio. Ao receber o tratamento com a solução de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, para obtenção dos valores de acidez trocável, o solo não sofreu nenhuma alteração ou retirada de íons H^+ , que já estão ionizados nesse pH.

Ao observar as concentrações totais de metais nos solos examinados (Quadro 3), pode-se verificar que, dentre os elementos analisados, existem

aqueles que são essenciais às plantas, como K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Ni e Zn, e os não-essenciais, como Al, Pb e Cd. Todas as amostras apresentaram-se com concentrações de Fe acima da média mundial ($3,8 \text{ dag kg}^{-1}$). Acima da média mundial estão também os elementos Al, Zn, Ni, Cr, Cu e Co em amostras como RP, NE e IP. O Mn está presente na amostra JM em concentração superior a quase sete vezes o valor normalmente encontrado desse elemento no solo. Essa amostra também apresentou valores superiores aos da média mundial para outros elementos, como o Pb e o Zn. Somente o Cd não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas. MUNIZ (1995) encontrou valores de concentração de Fe, Zn, Al e Mn próximos aos observados neste experimento, para solos da mesma região de estudo.

As altas concentrações de ferro encontradas podem ser justificadas pela mineralogia dos solos que contêm minerais com esse elemento, como a goethita (αFeOOH). No entanto, a concentração de Al só não foi maior que a média mundial ($7,1 \text{ dag kg}^{-1}$) na amostra JM ($3,56 \text{ dag kg}^{-1}$). Esse solo apresentou pH 7,4, com a ressalva de que nesse meio o alumínio trocável já não foi liberado para a solução junto com os outros íons, mas se precipitou, primeiramente, em formas mais amorfas e com o passar do tempo, ocorrendo a cristalização em formas mais estáveis. Entre pH 4,0 e 5,5, o alumínio provoca toxidez às plantas (MALAVOLTA, 1980; LINDSAY, 1979).

Nutrientes como Ca, Mg, K, Zn, Cu, Mn e Co, quando em excesso, em formas disponíveis podem ocasionar efeitos tóxicos às plantas. A excessiva quantidade de metais pode ser originada da poluição do ar, como consequência da emissão de poluentes de indústrias localizadas na região do

Quadro 3 - Concentração total de metais em solos

Amostra	Média ± Dp ^a												
	Fe dag kg ⁻¹	Al	Mn	Zn	Pb	K	Mg	Ni mg kg ⁻¹	Cr	Cu	Co	Ca	Na
RP	11,9±0,85	8,05±1,7	408±17	73,4±2,2	8,9±1,1	836±86	92,7±1,6	73,6±5,2	141±6	118±5	21,9±0,3	64,9±8	288±6
JM	19,8±1,8	3,56±0,4	4087±376	79,9±3,6	77±9,1	7671±662	2786±129	3,55±0,2	41,6±4	44±9	3,1±0,7	29742±2894	325±61
NE	6,9±0,06	7,16±1,2	368±71	59,6±2,1	10±3,5	7073±197	961±226	36,9±0,6	97,8±6,2	39±7,2	19,7±2,9	2806±528	1592±329
IP	6,51±0,32	10,3±4,5	106±4,5	24,5±1,9	5,9±1,4	304±85	35,5±3,7	11,3±2,8	101±4,8	19±1,5	1,74±0,5	46,9±6,9	123±10,9
TG	7,4±0,57	7,2±2,2	87,9±16,1	40,7±3,5	6,8±0,8	331±74	10615±218	347±6	129±8,7	57±5,9	9,46±1,2	63,1±9,2	1112±392
	3,8 ^b	7,1	600 ^c	50	10	8.300	5.000	40	100	30	8	13.700	6.300

^a média de três repetições ± desvio-padrão.

^b média mundial em dag kg⁻¹ (LINDSAY, 1979).

^c média mundial em mg kg⁻¹ (LINDSAY, 1979).

Vale do Aço mineiro (MUNIZ, 1995). Essa poluição pode originar o acúmulo de Cr e Pb no solo, nocivos ao meio ambiente em geral.

As altas concentrações metálicas podem promover consequências também nos resultados dos estudos de adsorção de Zn nos solos, já que muitos trabalhos têm citado a adsorção competitiva entre o Zn e outros metais, como Cu, Pb, Cd etc. KURDI e DONER (1983) descreveram que, na presença de Cu, a adsorção de zinco decresce 68 % no solo Solano e 28 % no solo Butano, na presença de Cu. ELLIOTT et al. (1986) encontraram adsorção competitiva entre Cd, Cu, Pb e Zn em solos minerais e orgânicos. PULS e BOHN (1988) verificaram a seguinte ordem de seletividade de adsorção: $Cd > Zn > Ni$, em amostras de caulinita do Missouri, Estados Unidos. FORBES et al. (1976) observaram que a ordem de adsorção de metais pesados, com o aumento do pH sobre a goethita, foi $Cu > Pb > Zn > Co > Cd$. KRISHNASAMY et al. (1995) verificaram, para Vertisolos e Inceptisolos de Tamil Nadu, que a interferência de três cátions divalentes sobre adsorção de Zn foi $Cd^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

A amostra JM apresentou contaminação dos metais Fe, Mn, Zn, Pb e Cu, a qual pode ter sido acarretada pelas descargas da indústria CIA. BELGO MINEIRA, situada nas proximidades onde a amostra foi coletada.

4.2. Estudos de adsorção

A remoção das frações foi executada com vários tratamentos, os quais alteraram o pH do solo original. A adsorção de zinco, portanto, poderia ser afetada por variações no pH causadas pelas extrações, pois é comprovado que o pH é uma variável importante na adsorção de zinco (SHUMAN, 1976; McBRIDE e BLASIAK, 1979; HARTER, 1983; GUPTA et al., 1987; MSAKY e CALVET, 1990). Para evitar essas alterações nos resultados dos experimentos de adsorção, fixou-se, previamente, a faixa de pH de trabalho em 5,80-6,00, como sugerido por MUNIZ (1995). Segundo BRUEMMER et al. (1988), em valor de pH constante o decréscimo relativo da adsorção com aumento da concentração inicial indica a saturação gradual dos sítios de ligação. Também, foi previamente escolhido o eletrólito-suporte das soluções utilizadas nos experimentos: solução de KCl $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, que foi adicionada ao meio para

fixar a força iônica (REIS,1992).

O tempo de agitação de todas as amostras foi estabelecido após testes preliminares, verificando-se que os melhores resultados foram obtidos após as amostras serem agitadas por 24 horas, quando, então, foi atingido o equilíbrio de adsorção. MSAKY e CALVET (1990) obtiveram o equilíbrio de adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em amostras de latossolos e podzólicos, com 12 h de agitação; JORDÃO et al. (1990), com 15 h, para adsorção de Cu, Pb, Zn e Cd por ácidos húmicos; CHAIRIDCHAI e RITCHIE (1992), com 17 h, para adsorção de Zn em solos lateríticos; e TAYLOR et al. (1995a), com 24 h, para adsorção de Zn por vários tipos de solos do Alabama.

A saturação da fase sólida foi atingida somente após ter sido usada a relação massa do solo/volume de solução de adsorção de 1:150, nos níveis de concentração utilizados. Na literatura, têm-se descrito, em solos, valores de Zn de 1:20 (UDO et al., 1970), 1:50 (SHUMAN, 1975), 1:10 (CUNHA et al., 1994) e 1:5 (SWARUP et al., 1995).

Os resultados dos estudos de adsorção das amostras de TFSA, bem como das amostras isentas de matéria orgânica, óxidos de ferro amorfos, óxidos de ferro cristalinos e óxidos de alumínio, evidenciaram a saturação dos solos pela solução de equilíbrio (Figuras 7-a a 31-a), enquanto a linearização da isoterma (Figuras 7-b a 31-b) possibilitou o cálculo da capacidade máxima de adsorção e da constante relacionada à energia de ligação.

As amostras de TFSA que apresentaram maior R^2 , ou seja, maior coeficiente de determinação, foram a JM ($R^2 = 0,991$) e a RP ($R^2 = 0,916$). No entanto, amostras que sofreram tratamento químico com extratores apresentaram valores de R^2 que variaram de 0,763 para a amostra NE sem matéria orgânica (NE SMO) a 0,996 para a amostra JM sem óxidos de alumínio (JM SAI) (Quadro 4).

Foram correlacionados com a capacidade máxima de adsorção (*b*) e com o coeficiente relacionado com a energia de ligação (*a*) dos solos totais (TFSA) (Quadro 4) os teores de óxidos de ferro cristalinos extraídos com citrato-ditionito, óxidos de ferro amorfos extraídos com oxalato, óxidos de alumínio extraídos com solução de NaOH 1,25 mol L⁻¹ e CTC efetiva e potencial, bem como os teores de carbono orgânico, matéria orgânica e argila, obtendo-se os coeficientes de correlação simples. As equações das

regressões lineares foram obtidas com a finalidade de encontrar equações preditivas que possam ser aplicadas em solos nas mesmas condições que as deste experimento (Quadros 5 e 6). Para realizar as correlações com óxidos de ferro cristalinos, óxidos de ferro amorfos e óxidos de alumínio, fez-se a quantificação dessas frações após as extrações, através da análise por espectrofotometria de absorção atômica (Quadro 7).

Os estudos da influência de alguns constituintes e propriedades do solo sobre *(b)* demonstraram que a ordem decrescente de correlação foi CTC efetiva ($r=0,934$), Fe-oxalato ($r=0,898$), Fe-ditionito ($r=0,892$) e Al-NaOH ($r= -0,867$), significativos a 5%. Não foram significativas as correlações entre *b* e a CTC potencial, teores de carbono orgânico, matéria orgânica e argila (Quadro 5). No entanto, UDO et al. (1970), KORTE et al. (1976), ELSOKKARY (1979) e TAYLOR et al. (1995b) relataram que CTC potencial e teor de argila foram significativamente correlacionados com a capacidade máxima de adsorção do íon Zn pelo solo. TAYLOR et al. (1995a) também encontraram resultados semelhantes aos deste estudo, incluindo a matéria orgânica, para solos virgens e cultivados do Alabama.

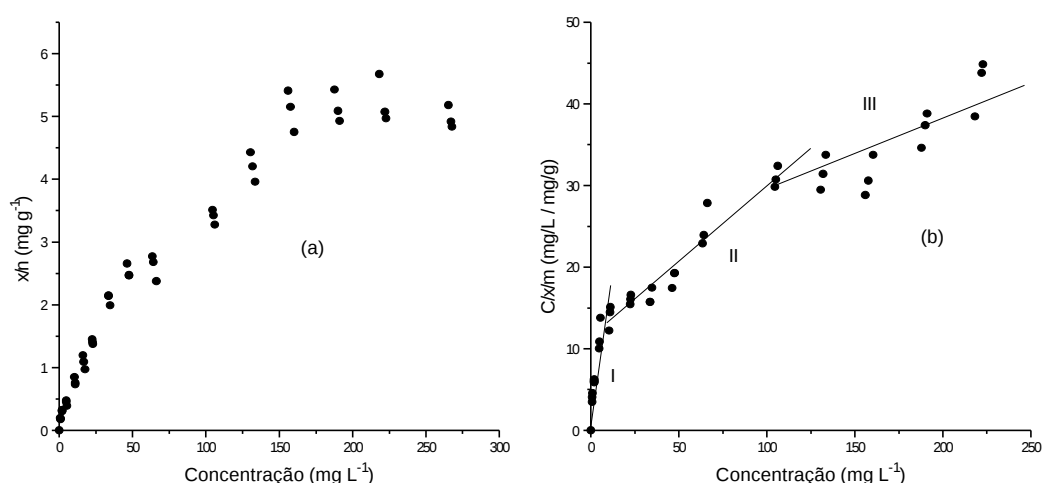


Figura 7 – Isoterma de adsorção de Langmuir para íons Zn²⁺ na amostra RP TFSA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

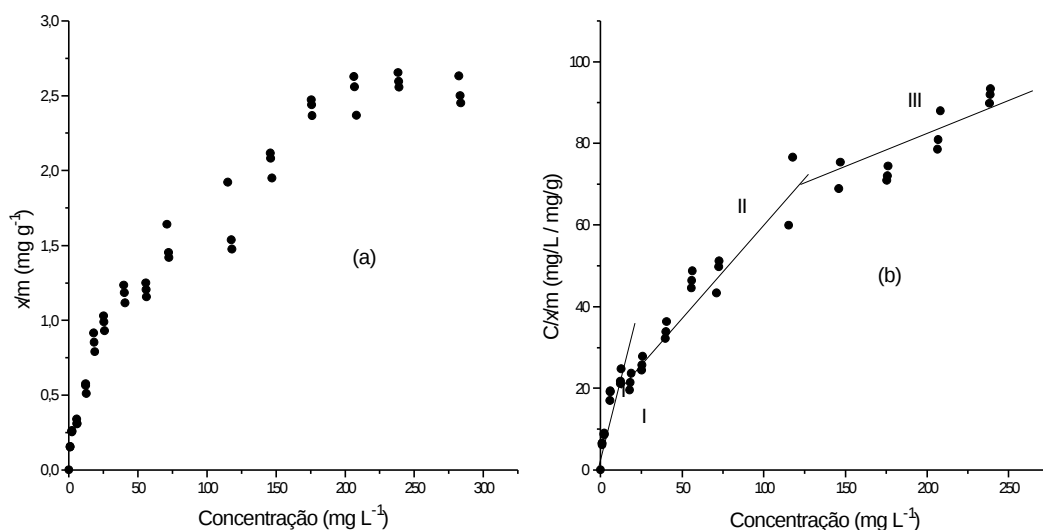


Figura 8 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra RP SMO : (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

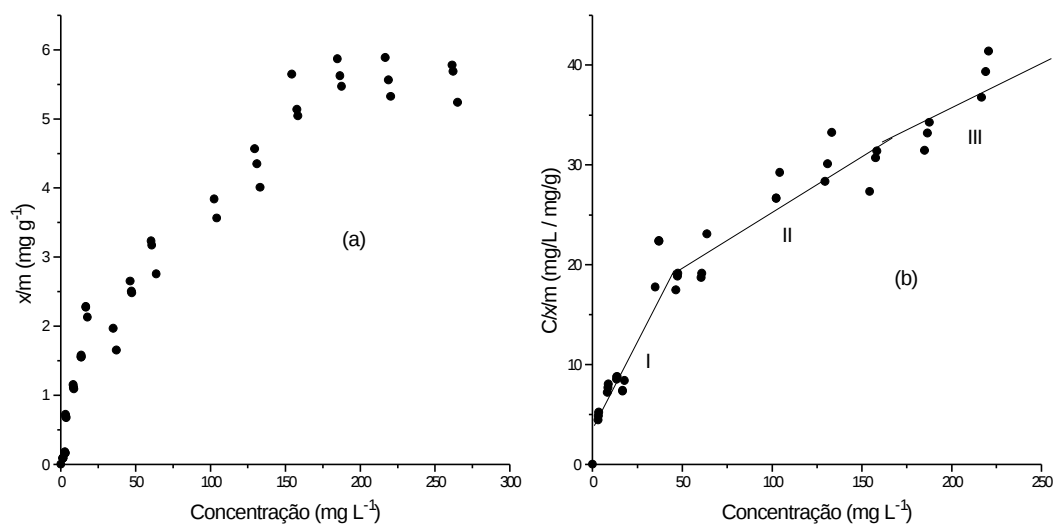


Figura 9 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra RP SFeA : (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

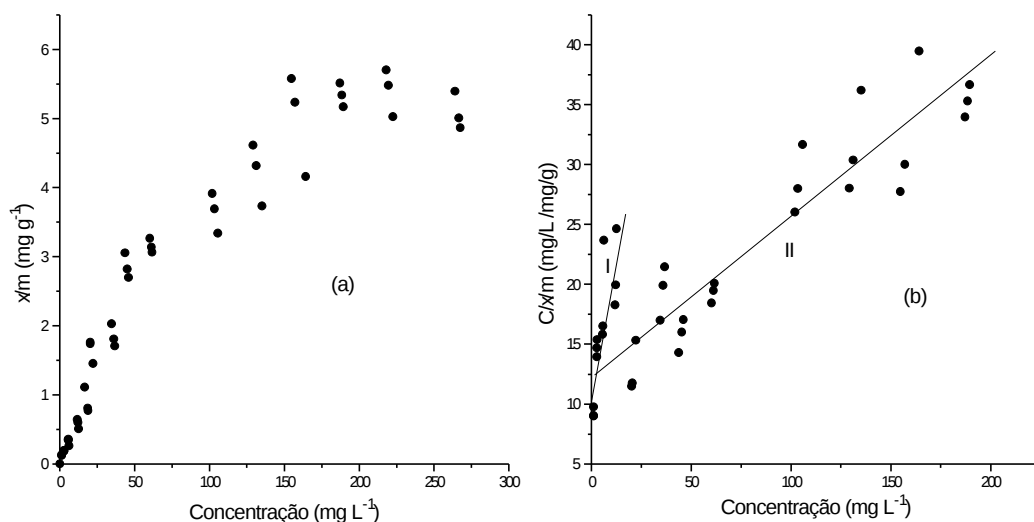


Figura 10 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra RP SFeC: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

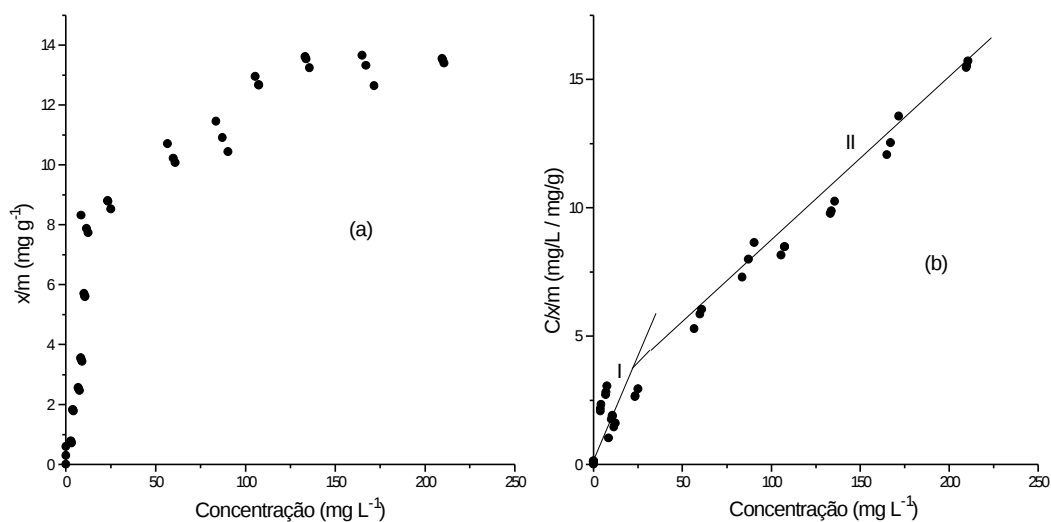


Figura 11 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra RP SAl: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

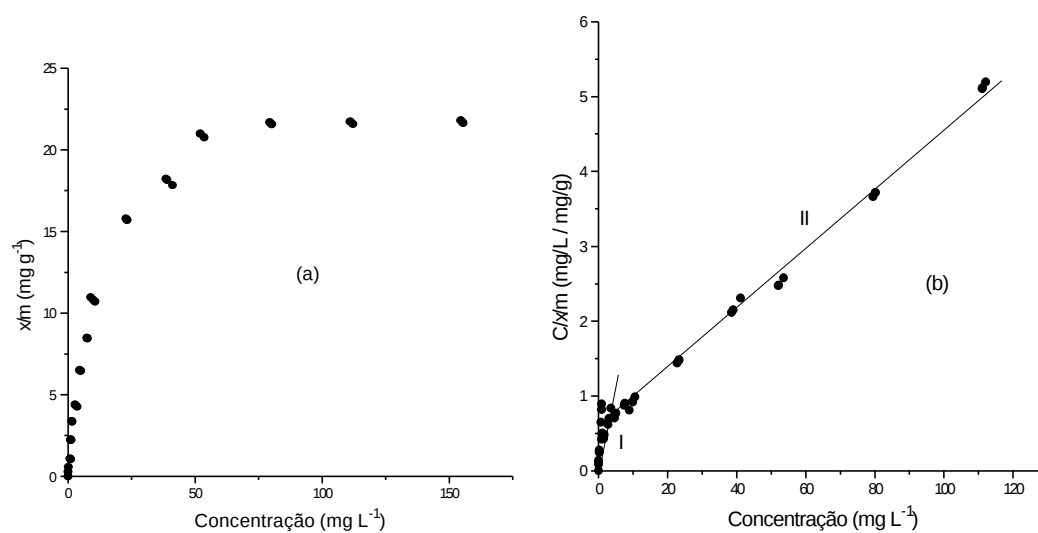


Figura 12 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn²⁺ na amostra JM TFSA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

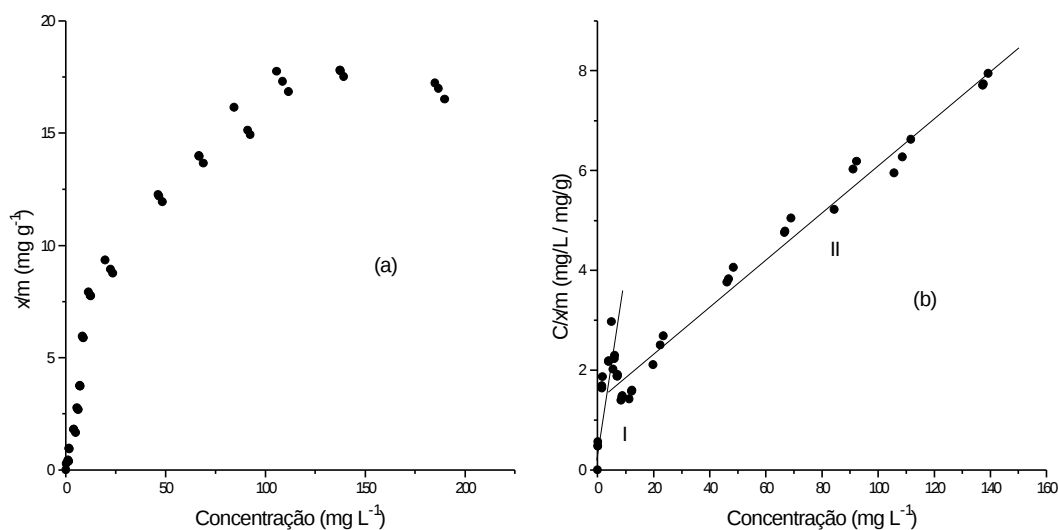


Figura 13 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra JM SMO: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

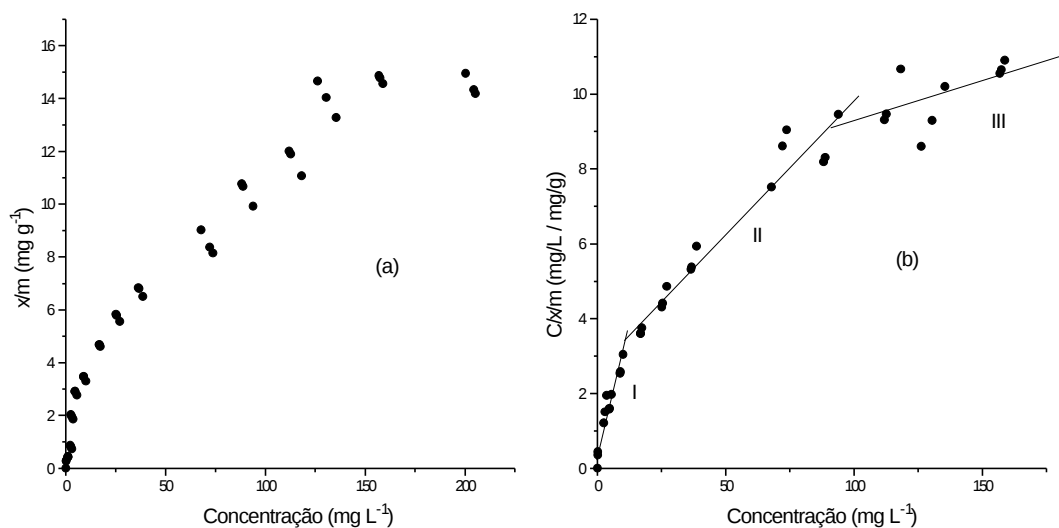


Figura 14 – Isoterma de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra JM SFeA : (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

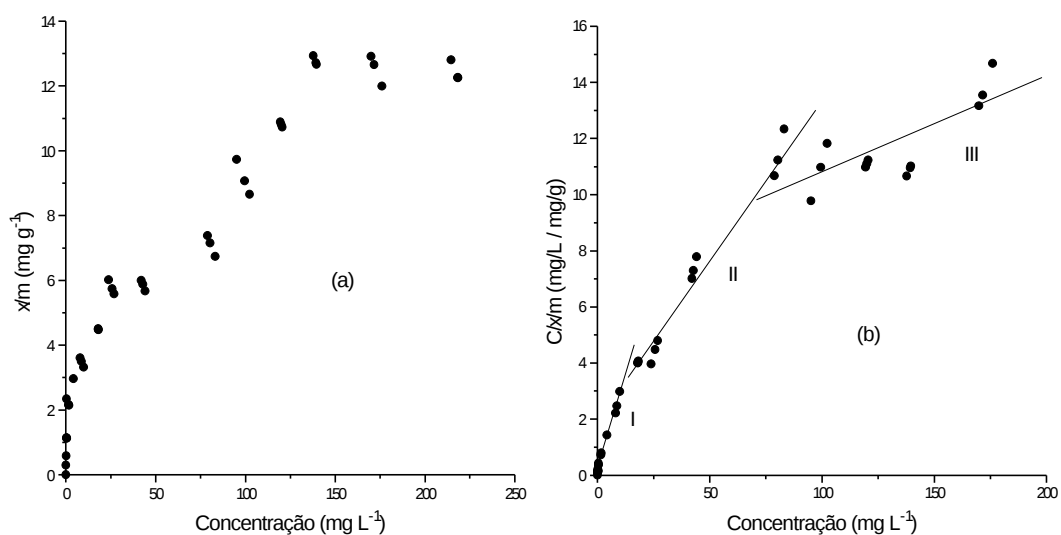


Figura 15 – Isoterma de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra JM SFeC: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

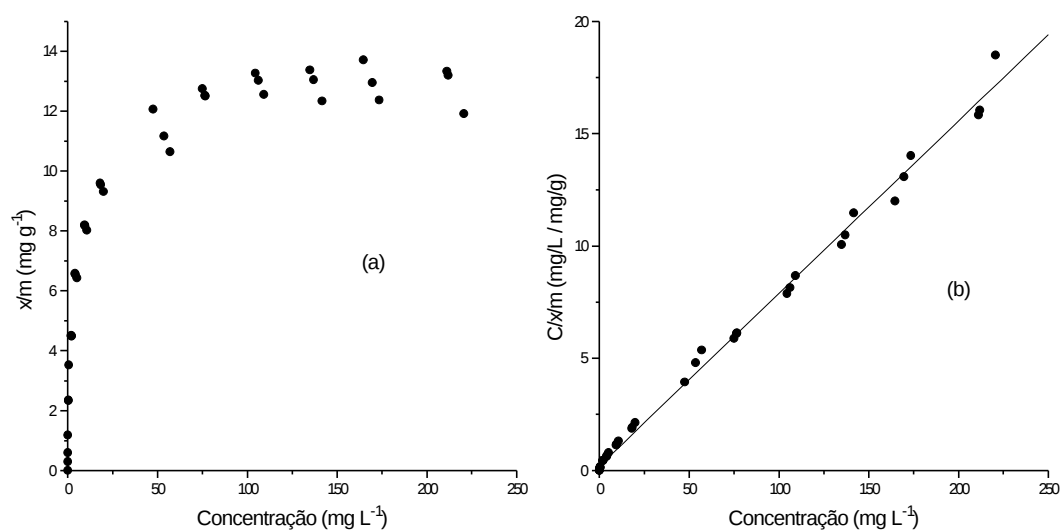


Figura 16 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra JM SAl: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada.

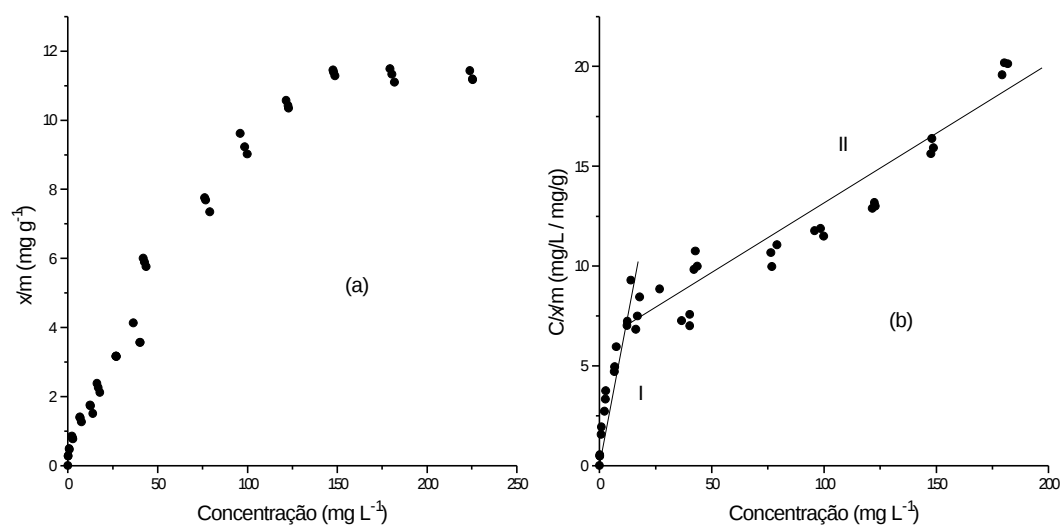


Figura 17 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn²⁺ na amostra NE TFSA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

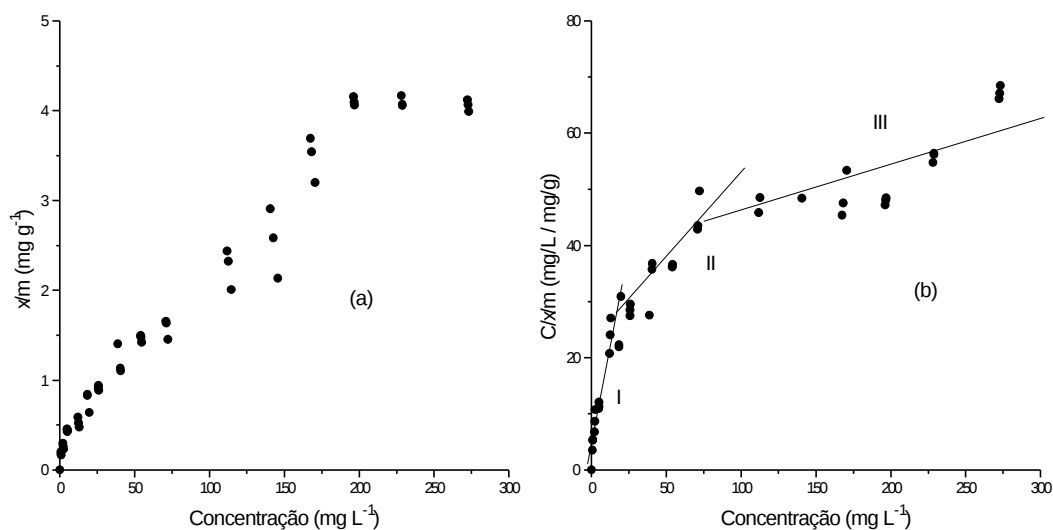


Figura 18 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra NE SMO: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

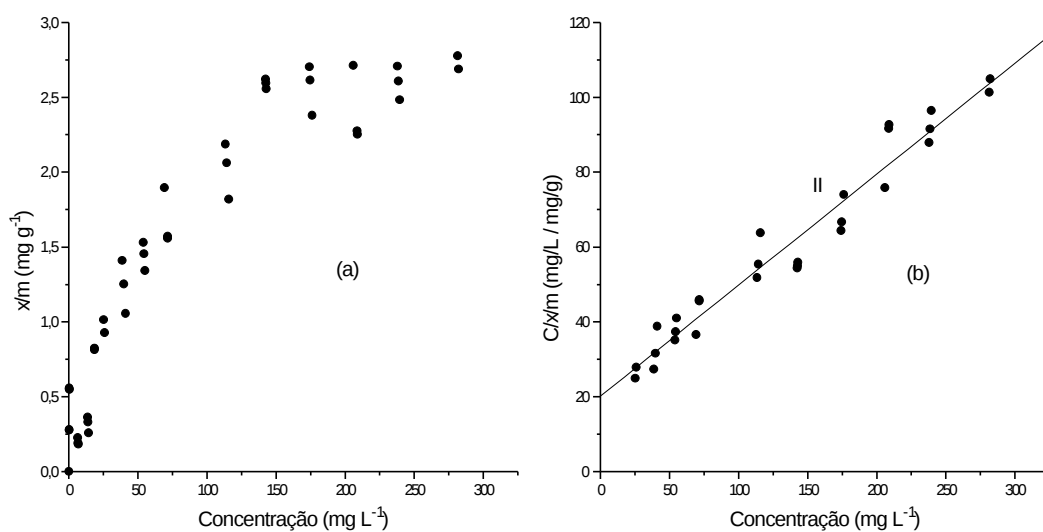


Figura 19 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra NE SFeA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada da região II.

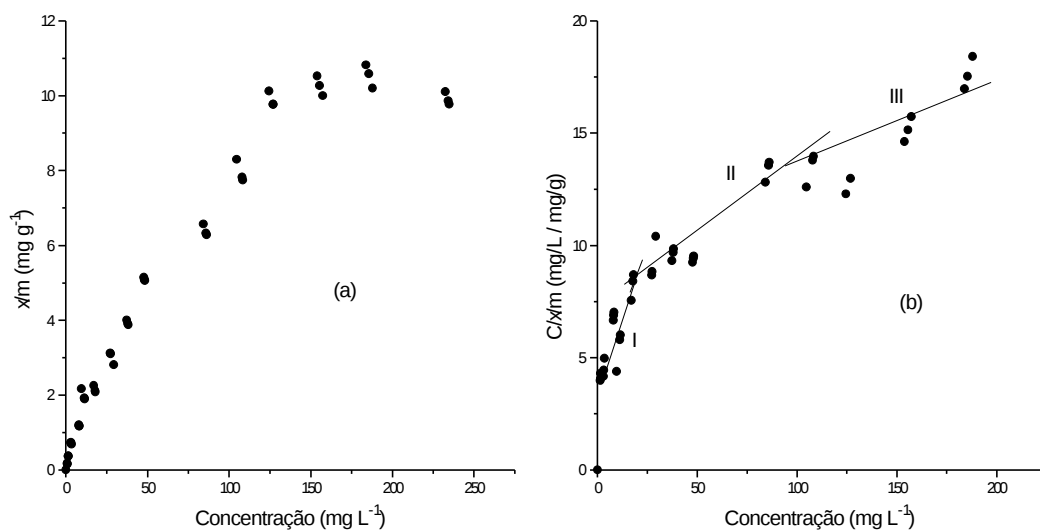


Figura 20 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn²⁺ na amostra NE SFeC: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

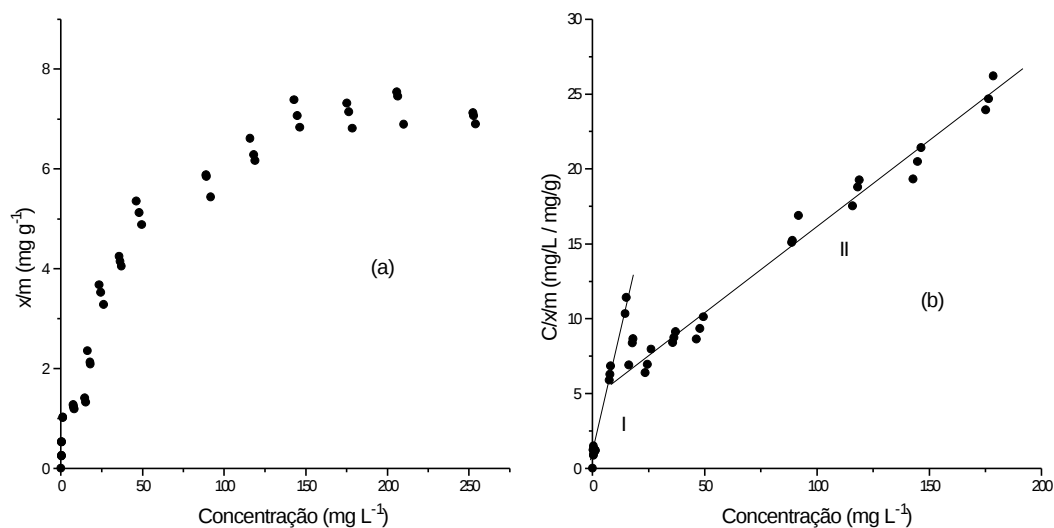


Figura 21 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn²⁺ na amostra NE SAl: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

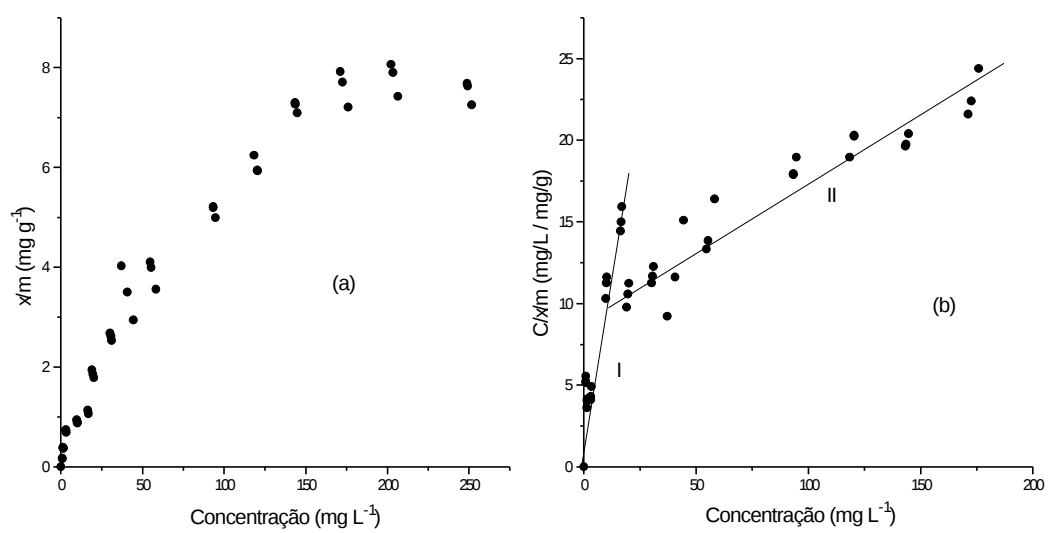


Figura 22 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra TG TFSA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

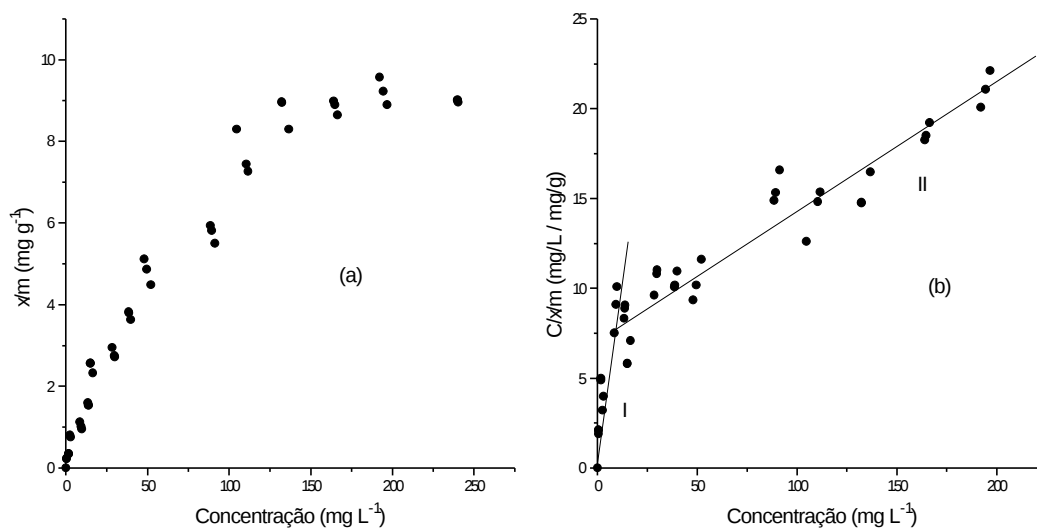


Figura 23 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra TG SMO: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

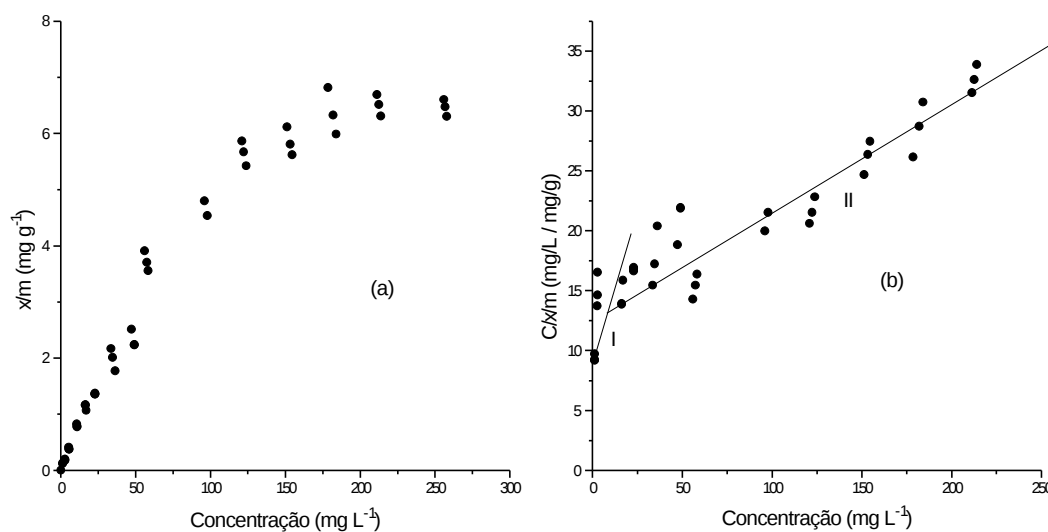


Figura 24 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra TG SFeA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

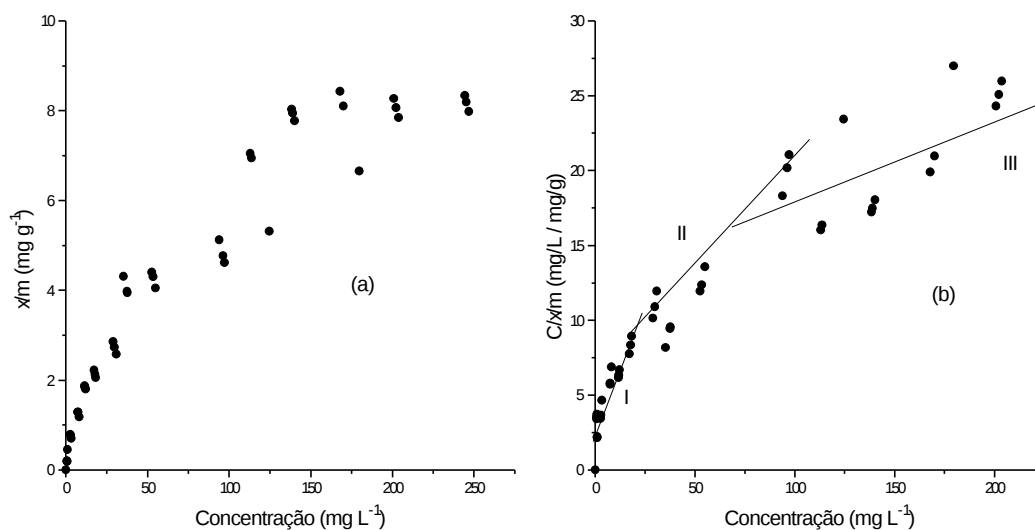


Figura 25 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra TG SFeC: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

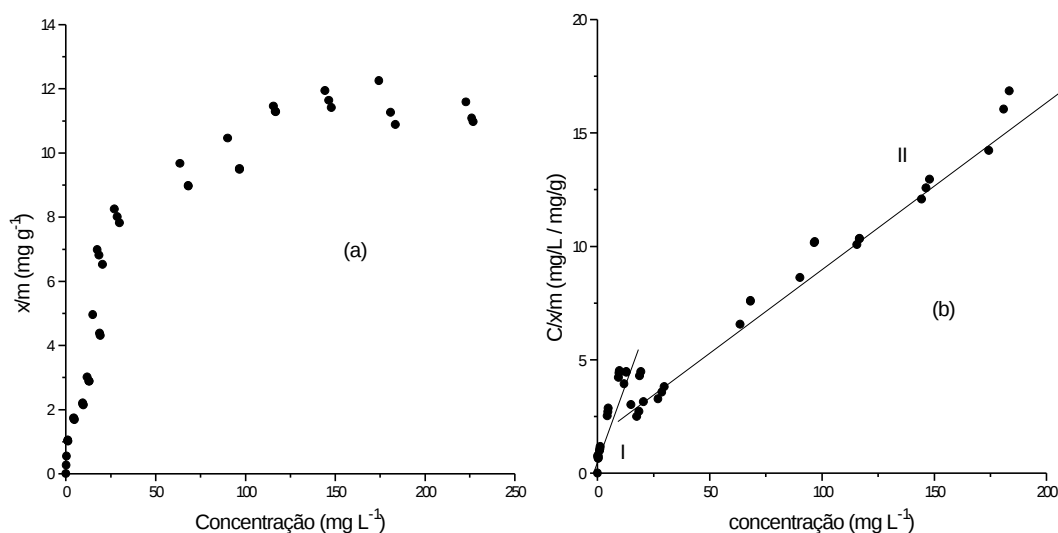


Figura 26 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra TG SAI: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

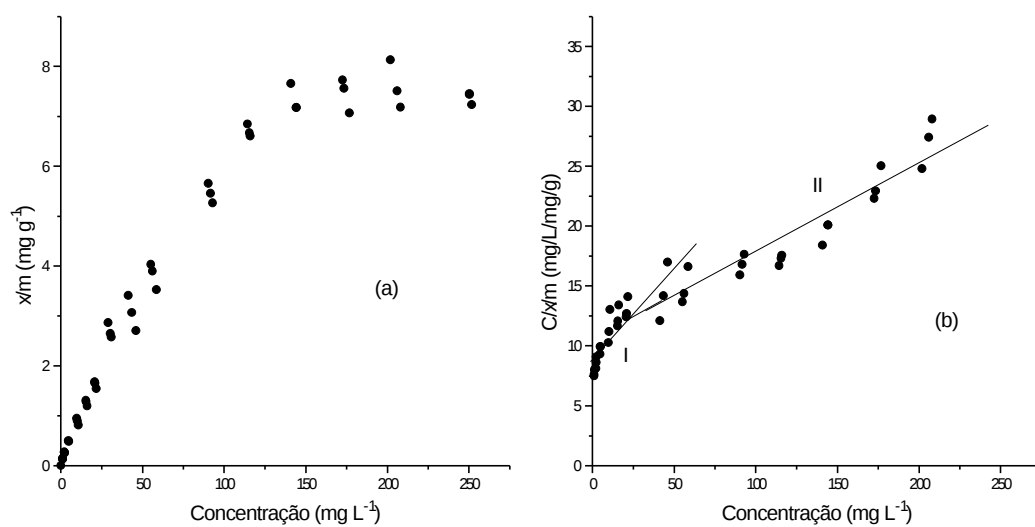


Figura 27 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra IP TFSA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

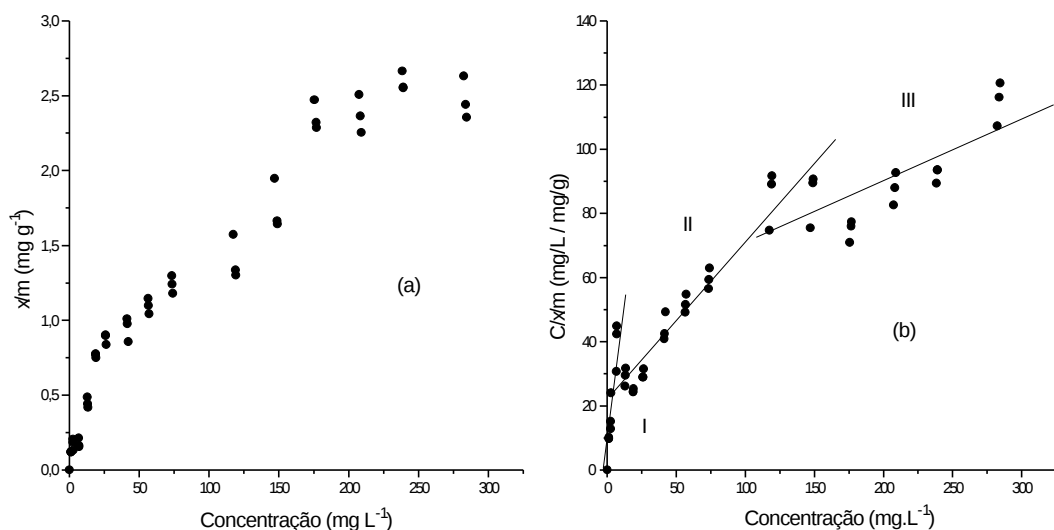


Figura 28 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn²⁺ na amostra IP SMO: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

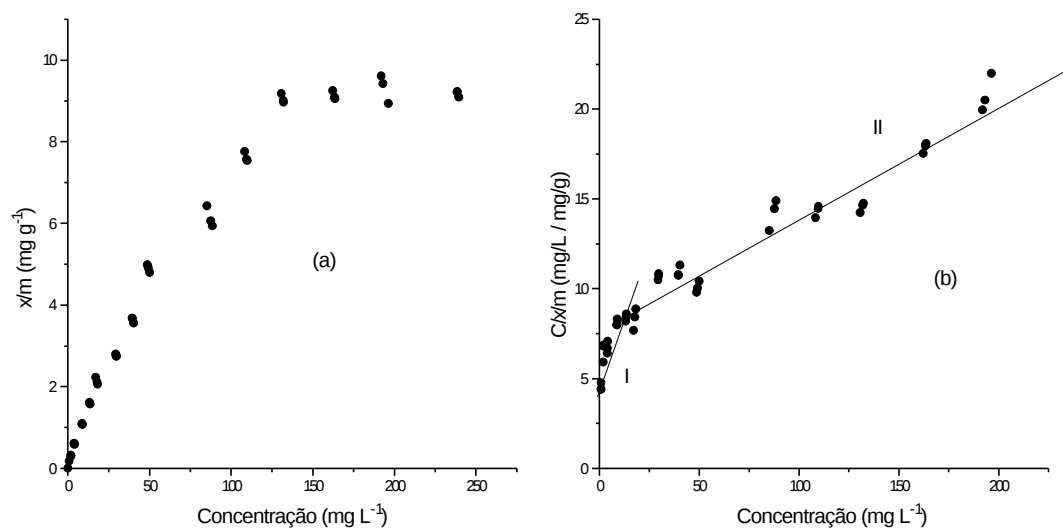


Figura 29 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn²⁺ na amostra IP SFeA: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

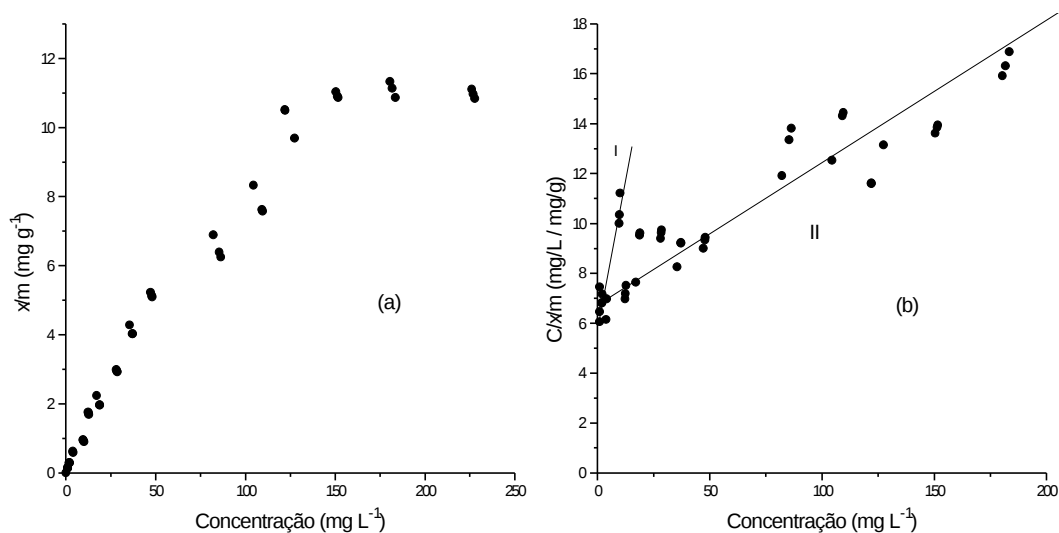


Figura 30 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra IP SFeC: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

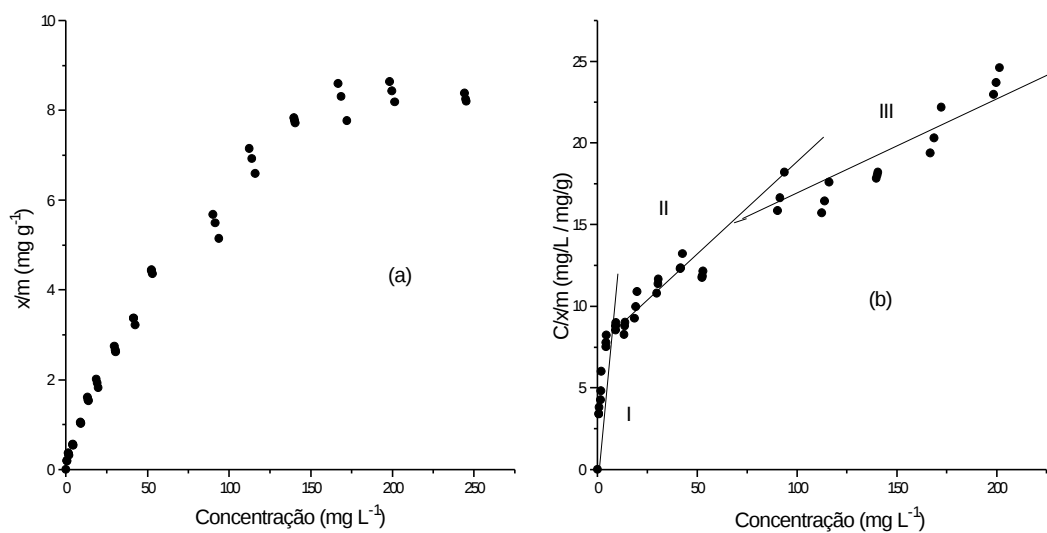


Figura 31 – Isotermas de adsorção de Langmuir para íons Zn^{2+} na amostra IP SAl: (a) forma hiperbólica e (b) forma linearizada, dividida em regiões.

Quadro 4 - Equação de regressão, coeficiente de determinação (R^2), capacidade máxima de adsorção (b) e coeficiente relacionado com a energia de ligação (a) das amostras de solos em uma única região

Amostra	Equação da reta ($y = a + b.x$)	Coeficiente de determinação (R^2)	(b) (mg g^{-1})	(a) L mg^{-1}
RP TFSA ^a	9,291+0,161.x	0,916	6,21	0,017
JM TFSA	0,405+0,043.x	0,991	23,33	0,106
NE TFSA	4,011+0,069.x	0,831	14,35	0,017
TG TFSA	6,891+0,102.x	0,871	9,89	0,015
IP TFSA	8,233+0,094.x	0,878	10,62	0,011
RP SMO ^b	15,367+0,349.x	0,936	2,87	0,023
JM SMO	1,414+0,049.x	0,937	20,35	0,035
NE SMO	17,152+0,200.x	0,763	4,99	0,012
TG SMO	5,061+0,088.x	0,895	11,35	0,017
IP SMO	23,192+0,336.x	0,865	2,98	0,015
RP SFeA ^c	9,347+0,143.x	0,873	7,00	0,015
JM SFeA	2,098+0,062.x	0,922	16,27	0,029
NE SFeA	16,289+0,320.x	0,864	3,13	0,019
TG SFeA	11,276+0,103.x	0,837	9,66	0,009
IP SFeA	5,963+0,079.x	0,902	12,57	0,013
RP SFeC ^d	12,314+0,138.x	0,839	7,23	0,011
JM SFeC	1,498+0,078.x	0,923	12,78	0,052
NE SFeC	5,001+0,075.x	0,896	13,36	0,015
TG SFeC	4,697+0,107.x	0,919	9,31	0,023
IP SFeC	6,498+0,058.x	0,792	17,12	0,009
RP SAI ^e	1,395+0,067.x	0,957	14,82	0,048
JM SAI	0,207+0,077.x	0,996	13,02	0,037
NE SAI	3,417+0,126.x	0,953	7,96	0,037
TG SAI	4,265+0,111.x	0,919	9,02	0,026
IP SAI	6,254+0,093.x	0,908	10,78	0,015

^a amostras de terra fina secada ao ar.

^b amostras sem matéria orgânica.

^c amostras sem óxidos de ferro amorfos.

^d amostras sem óxidos de ferro cristalinos.

^e amostras sem óxidos de alumínio.

Quadro 5 - Correlações e regressões dos constituintes e das propriedades dos solos com capacidade máxima de adsorção (*b*) dos solos totais

Constituintes e propriedades	Coeficiente de correlação (r)	Equação de regressão	Coeficiente de determinação (R^2)
Fe-ditionito ^a	0,892*	$y = 9,62 + 1,43.x^*$	0,796
Fe-oxalato ^b	0,898*	$y = 9,63 + 0,60.x^*$	0,806
Al-NaOH ^c	-0,867*	$y = 21,5 - 1,64.x^*$	0,752
CTC efetiva	0,934*	$y = 7,30 + 1,66.x^*$	0,872
CTC potencial	0,676	$y = -0,216 + 1,91.x$	0,457
Carbono orgânico	0,604	$y = 6,72 + 2,93x$	0,365
Matéria orgânica	0,607	$y = 6,71 + 1,69.x$	0,368
Argila	-0,541	$y = 17,4 - 0,15.x$	0,293

^a óxidos de ferro cristalinos extraídos com citrato-ditionito.

^b óxidos de ferro amorfos extraídos com oxalato.

^c óxidos de alumínio extraídos com NaOH 1,25 mol L⁻¹.

* significativos a 5 % de probabilidade.

Quadro 6 - Correlações e regressões dos constituintes e das propriedades dos solos com a energia de ligação (*a*) dos solos totais

Constituintes e propriedades	Coeficiente de correlação (r)	Equação de regressão	Coeficiente de determinação (R^2)
Fe-ditionito ^a	0,9995**	$y = 0,01 + 0,01.x^{**}$	0,999
Fe-oxalato ^b	0,9998**	$y = 0,01 + 0,01.x^{**}$	0,999
Al-NaOH ^c	-0,673	$y = 0,08 - 0,01.x$	0,453
CTC efetiva	0,923*	$y = -0,002 + 0,01.x^*$	0,852
CTC potencial	0,689	$y = -0,04 + 0,01.x$	0,475
Carbono orgânico	0,671	$y = -0,01 + 0,02.x$	0,450
Matéria orgânica	0,670	$y = -0,09 + 0,01.x$	0,449
Argila	-0,485	$y = 0,06 - 0,001.x$	0,235

^a óxidos de ferro cristalinos extraídos com citrato-ditionito.

^b óxidos de ferro amorfos extraídos com oxalato.

^c óxidos de alumínio extraídos com NaOH 1,25 mol L⁻¹.

* e ** significativos a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Quadro 7- Quantidade de ferro extraído com ditinonito-citrato (Fe-ditionito), ferro extraído com oxalato (Fe-oxalato) e alumínio extraído com NaOH (Al-NaOH) nas amostras de solos inteiras

Amostra	Fe-ditionito	Fe-oxalato	Al-NaOH
	mg g ⁻¹ ± DP ^a		
RP TFSA	0,206±0,015	0,562±0,059	8,621±0,620
JM TFSA	9,511±1,748	22,65±1,154	0,870±0,075
NE TFSA	0,296±0,002	1,033±0,188	4,042±0,169
TG TFSA	1,174±0,034	2,318±0,062	9,011±0,398
IP TFSA	0,162±0,008	0,198±0,012	3,900±0,335

^a média de três repetições em mg g⁻¹ ± desvio-padrão.

Os estudos das influências de alguns constituintes e propriedades dos solos sobre o coeficiente relacionado com a energia de ligação (*a*) evidenciaram que a ordem decrescente de correlação foi Fe-oxalato ($r=0,9998$) e Fe-ditionito ($r=0,9995$), significativos a 1%; e CTC efetiva ($r=0,923$), significativa a 5%. Não atingiram a significância as correlações entre (*a*) e a CTC potencial e os teores de carbono orgânico, matéria orgânica, argila e Al-NaOH (Quadro 6). MACHADO e PAVAN (1987) também não encontraram correlações significativas entre Zn adsorvido e teores de argila e carbono orgânico em alguns solos do Paraná, como o Latossolo Roxo eutrófico e o Cambissolo distrófico.

Ocorreu, portanto, significativa influência de constituintes e propriedades dos solos, como a CTC e óxidos de ferro e de alumínio na adsorção de Zn. No entanto, o teor de alumínio extraído com solução de NaOH foi inversamente correlacionado com a capacidade máxima de adsorção. Isso pode ser devido ao ataque parcial do extrator (NaOH 1,25 mol L⁻¹) utilizado na extração e às frações dos solos, como a de óxidos de ferro amorfos e cristalinos e da caulinita, com a conseqüente redução dos seus sítios de adsorção. Tal fato também foi observado por KAMPF e SCHWERTMANN (1982). Como os óxidos de ferro, os óxidos de alumínio possuem grupos

ionizáveis dependentes do pH, que podem adquirir cargas negativas em sua superfície, adsorvendo os cátions presentes no meio.

A amostra RP TFSA apresentou o valor de capacidade máxima de adsorção mais baixo, $6,21 \text{ mg g}^{-1}$ (Quadro 4), o que pode ser justificado por suas características físicas e químicas (Quadros 1 e 2). Esse é um solo constituído de 36% de argila e teor de matéria orgânica de $1,34 \text{ dag kg}^{-1}$, tratando-se, portanto, de solo escasso em material húmico e minerais na fração argila, que são responsáveis pelos processos de adsorção do solo. A mineralogia do solo em questão indica a presença predominante de caulinita (Figura 2), mineral esse com a maioria das cargas dependente do pH (FONTES, 1992b), desenvolvendo maior número de cargas negativas com o aumento do pH. A caulinita não adsorve zinco, exceto quando as suspensões são mantidas em pH entre 7,6 e 8,8 (REDDY e PERKINS, 1974). Essa baixa quantidade de sítios de adsorção pode ser inferida pelo baixo valor de CTC potencial ($3,84 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), o que conduz à baixa tendência desse solo em adsorver íons. LINDSAY (1972a) relatou que a adsorção de zinco por solos é altamente dependente do pH. REDDY e PERKINS (1974) e SHUMAN (1975) descreveram que minerais de argila e CTC também são importantes fatores na adsorção de zinco.

Comparando o valor da adsorção máxima da amostra RP TFSA (Quadro 4) com os valores obtidos após os tratamentos de eliminação das diversas frações dos solos, observou-se que a eliminação da matéria orgânica reduziu a adsorção máxima dessa amostra de $6,21$ para $2,87 \text{ mg g}^{-1}$. Tal redução foi devida à grande influência que o material húmico tem no processo de adsorção do solo como um todo, como foi confirmado por RANDHAWA e BROADBENT (1965), SHUMAN (1988), BIBAK (1994), MUNIZ (1995) e SPARK et al. (1997). A matéria orgânica, bem como os minerais de argila, possui sítios de adsorção que, no caso da matéria orgânica, são devidos aos grupos ionizáveis carboxílicos e fenólicos (STEVENSON, 1982), nos quais o íon Zn^{2+} pode ser adsorvido. Apesar de ocorrer nos solos em quantidade inferior à fração inorgânica, a matéria orgânica é muito ativa, sendo responsável por grande parte das trocas iônicas. Segundo STEVENSON (1982), 25 a 90% da CTC total da camada superficial de solos minerais é atribuída à matéria orgânica. A destruição dessa fração causou redução na

adsorção máxima de mais de 50%, que pode ser atribuída à redução do número de sítios de adsorção.

O tratamento feito com solução de hipoclorito de sódio a 10 dag L⁻¹ (pH 9,50) para eliminação da matéria orgânica teve como base a sua oxidação. Segundo LAVKULICH e WIENS (1970), a destruição de constituintes como óxidos e silicatos é minimizada, além de não esfoliar as micas. Esses autores observaram que a solubilização de Fe e Al com hipoclorito de sódio foi menor que aquela observada quando efetuada com H₂O₂. Esse reagente pode provocar a desidratação de minerais de argila (HELLING et al., 1964). Assim, o valor encontrado na adsorção máxima após a eliminação da matéria orgânica pode ter sido influenciado pela solubilização parcial dos óxidos e de silicatos, presentes na RP TFSA na forma de goethita, gibbsita e caulinita.

A constante relacionada com a energia de ligação dessa amostra aumentou de 0,017 para 0,023 L mg⁻¹, após a destruição da matéria orgânica. SHUMAN (1975) e DANG et al. (1994) observaram que a matéria orgânica tem papel importante na energia de ligação, com a ressalva de que solos com alto teor de matéria orgânica apresentam alta energia de ligação. Pode-se supor que, apesar de ter causado a diminuição do número de sítios, a remoção da fração orgânica expôs as superfícies adsorventes das argilas, que poderiam estar encobertas formando complexos argilo-húmicos, de modo que sua remoção promovesse aumento do contato com os sítios das argilas silicatadas que adsorvem os íons Zn²⁺, aumentando também a energia com que ocorre a adsorção.

A eliminação dos óxidos de ferro amorfos e cristalinos fez com que a capacidade máxima de adsorção da amostra RP aumentasse de 6,21 para 7,00 e 7,23 mg g⁻¹, respectivamente, enquanto a energia de ligação diminuiu de 0,017 para 0,015 e 0,011 L mg⁻¹, respectivamente. Um incremento nos valores de *b* e *a* também foi observado após a retirada de óxido de alumínio, porém de forma mais acentuada, sendo de 14,82 mg g⁻¹ e 0,048 L mg⁻¹, respectivamente. Esse incremento do valor de *b* parece ser devido ao aumento da exposição dos sítios de adsorção das argilas, que poderiam estar formando complexos com os óxidos. Segundo SHUMAN (1976), óxidos de ferro são fortemente atraídos por superfícies de caulinita e, por isso, poderiam estar impedindo a adsorção dos íons Zn²⁺ pela caulinita. Se óxidos de Fe amorfos e

cristalinos são formados no estado coloidal, eles são imediatamente adsorvidos sobre as superfícies das argila silicatadas (FOLLET, 1965).

Jenne (1968), citado por KALBASI et al. (1978), descreveu, entretanto, que óxidos de Fe e Mn são as maiores matrizes a acomodar zinco e, provavelmente, outros micronutrientes no solo. GADDE e LAITINEN (1974) relataram que a adsorção de metais por óxidos de Fe é seletiva e fortemente dependente do pH, em geral ocorrendo entre pH 3 e 8. SHUMAN (1976) mencionou que a remoção de óxidos de Fe de solos aumenta mais a capacidade de adsorção do que decresce. Pode-se inferir que o aumento da capacidade máxima de adsorção da amostra RP após a retirada da fração óxidos de ferro diminuiu a energia de ligação, por reduzir a seletividade do íon Zn^{2+} pelos sítios. SHUKLA e MITTAL (1979) descreveram que valores elevados de a indicam que o zinco é adsorvido com maior afinidade pelos sítios.

Os reagentes utilizados para extração das frações óxidos de ferro amorfos e cristalinos não são completamente seletivos, ou seja, não são capazes de extrair exclusivamente a fração para a qual são utilizados. A extração com solução de oxalato de amônio dissolve mais Fe e Al do material amorfo que dos óxidos cristalinos, enquanto o ditionito de sódio, extrator mais drástico, extrai, além dos óxidos de Fe cristalinos, os amorfos (McKEAGUE e DAY, 1966). De acordo com DESHPANDE et al. (1968), apreciável quantidade de matéria orgânica, além de óxido de Fe, é também removida dos solos ao se utilizar como reagente de eliminação da fração óxido de ferro cristalino o ditionito de sódio.

A extração de óxidos de alumínio também aumentou a adsorção máxima e a constante relacionada com a energia de ligação, da amostra RP, para valores maiores que 100% (Quadro 4). De acordo com OLIVEIRA et al. (1992), os óxidos de Al influenciam na mobilidade de íons metálicos presentes na solução do solo, por meio de sua capacidade adsortiva de cátions, que é altamente dependente da acidez do meio. Essa adsorção deve ocorrer via cargas negativas permanentes da estrutura, pois até pH 6 o óxido de Al apresenta cargas superficiais positivas e cargas negativas quando a acidez do meio favorece o aparecimento dessas cargas negativas. No presente experimento, a extração dessa fração foi feita com solução de NaOH

1,25 mol L⁻¹ e a redução do pH a 5,80-6,00, com HCl. O valor de *b* pode ter-se modificado devido à ativação das superfícies das argilas silicatadas e de óxidos, ambos tratados com NaOH. BIBAK (1994) relatou que 50% do Cu foi adsorvido por óxidos de Al a baixos valores de pH, em torno de 4, com a ressalva de que a quantidade de superfície de grupos hidroxilas pode determinar o nível máximo de quimiossorção.

A extração da fração óxido de Al poderia ter causado também a solubilização parcial da caulinita. Esse fato foi observado também por KAMPF e SCHWERTMANN (1982), que pode conduzir à diminuição de sítios de adsorção e, conseqüentemente, redução da adsorção.

A amostra JM TFSA foi a que apresentou maior valor de capacidade máxima de adsorção e constante relacionada à energia de ligação, sendo de 23,33 mg g⁻¹ e 0,106 L mg⁻¹, respectivamente (Quadro 4), resultados esses coerentes com os obtidos de CTC e matéria orgânica (Quadro 2). Esse solo possui expressivo número de sítios de adsorção, como pode ser inferido pelo elevado valor de CTC, que é devido, em grande parte, à matéria orgânica. Porém, o valor observado de *b* não pode ser relacionado com a sua constituição textural, que é preponderantemente areia (79%: areia grossa + areia fina).

Como citado anteriormente, o alto teor de areia pode ser devido a microagregados estáveis de argila que não foram classificados como fração argila, em virtude da dispersão ineficiente do método de análise. Os microagregados e a matéria orgânica presentes neste solo explicariam o alto valor da adsorção máxima. O valor de *b* do sistema sortivo foi positivamente correlacionado com o teor de argila (SHUMAN, 1988; KORTE et al., 1976; ELSOKKARY, 1979; TAYLOR et al., 1995a). Entretanto, assim como neste estudo (Quadro 5), o teor de argila não se correlacionou significativamente com a adsorção máxima de zinco nos estudos realizados por MACHADO e PAVAN (1987) em vários solos.

Ao comparar os valores de adsorção máxima da amostra JM, antes e depois dos tratamentos químicos efetuados, verificou-se que a eliminação da matéria orgânica, assim como de todas as outras frações estudadas, conduziu a menores valores de *b* e *a* (Quadro 4). Pode-se supor que a quantidade de matéria orgânica (6,17 dag kg⁻¹) foi a responsável, em grande parte, pelas

reações de adsorção, já que a presença de argilas foi pequena, apenas 7% (Quadro 1). Como dito anteriormente, o teor de argila pode ter sido subestimado devido à existência de microagregados, o que justificaria a sua alta adsorção. A eliminação da matéria orgânica reduziu os sítios de adsorção, alterando a capacidade máxima de adsorção de 23,33 para 20,35 mg g⁻¹ e a constante relacionada com a energia de ligação de 0,106 para 0,035 L mg⁻¹. Essa diminuição não foi tão intensa para justificar que apenas a matéria orgânica é responsável pelo fenômeno da adsorção nesse solo e que, provavelmente, o material inorgânico colabora com grande parte da adsorção. A diminuição do valor de *a* após a eliminação da matéria orgânica pode indicar que os sítios relacionados com essa fração adsorviam com maior energia o íon Zn²⁺.

A eliminação das frações óxidos de Fe amorfos e cristalinos, da amostra JM, reduziu *b* de 23,33 para 16,27 e 12,78 mg g⁻¹ e *a* de 0,106 para 0,029 e 0,052 L mg⁻¹, respectivamente, o que pode indicar a presença de quantidade apreciável de microagregados de argilas oxídicas. Resultados semelhantes foram relatados por SHUMAN (1976) em solos da Georgia, Estados Unidos. No entanto, SHUMAN (1988) relatou que os sítios de adsorção da fração óxidos de Fe foram menos numerosos que aqueles liberados quando essa fração foi removida. Tal fato indica que óxidos de Fe influenciam a adsorção de Zn, como relatado também por GADDE e LATINEN (1974), SHUMAN (1988), BRUEMMER et al. (1988) e SPARK et al. (1995).

A diminuição da adsorção, após o tratamento para eliminação de óxidos de Al, era esperada, devido à possibilidade da solubilização de constituintes minerais do solo; o valor de *b* obtido foi de 13,02 mg g⁻¹. Esse fato também foi observado por KAMPF e SCHWERTMANN (1982). A adsorção de zinco em latossolos, após a retirada dos óxidos de Al, é pouco citada na literatura, tornando a comparação difícil. Porém, CHAO et al. (1962) relataram que solos sem óxidos de Al adsorvem muito menos quantidades de sulfato que solos não tratados.

As amostras NE TFSA, TG TFSA e IP TFSA mostraram capacidade máxima de adsorção de 14,35; 9,89; e 10,62 mg g⁻¹, respectivamente, e energia de ligação de 0,017; 0,015; e 0,011 L mg⁻¹, respectivamente (Quadro 4). A análise das características químicas destas amostras (Quadro 2) indicou

que as amostras NE TFSA e IP TFSA apresentaram concentrações de matéria orgânica próximas entre si (2,55 e 1,95 dag kg⁻¹, respectivamente), enquanto a amostra TG TFSA apresentou alta concentração de matéria orgânica (6,05 dag kg⁻¹). Os valores de CTC potencial para essas três amostras foram, respectivamente, de 5,29; 7,09; e 8,41 cmol_c dm⁻³. Embora as amostras NE TFSA e IP TFSA apresentem concentrações de matéria orgânica aproximadas, as suas constituições texturais são bem diferentes: a primeira possui 34% de argila e a segunda, 9%, sendo, nesta última, predominante a quantidade de silte, que é de 57% (Quadro 1). A amostra TG TFSA é altamente argilosa (65%), possuindo CTC potencial e concentração de matéria orgânica elevadas (Quadro 2), porém não apresentou maior capacidade máxima de adsorção entre as três amostras consideradas. Pode-se supor que a argila e a matéria orgânica presentes nessa amostra sejam menos ativas que as frações presentes nas amostras NE TFSA.

As amostras TG TFSA e IP TFSA apresentaram capacidades máximas de adsorção próximas entre si (Quadro 4). Esse fato pode ser explicado, observando-se os valores de CTC potencial, que também são próximos (Quadro 2). De acordo com ABD-ELFATTAH e WADA (1981), a adsorção seletiva de zinco pelos solos é dependente da CTC. Pode-se concluir que as quantidades de sítios de adsorção nas duas amostras são aproximadas.

Verificando os valores de capacidade máxima de adsorção das amostras, após os tratamentos para eliminação das frações, observou-se que as amostras NE TFSA e IP TFSA tiveram as capacidades máximas de adsorção reduzidas após o tratamento para eliminação da matéria orgânica.

A amostra NE TFSA também apresentou valor de capacidade máxima de adsorção diminuído em todos os outros tratamentos, porém os valores da constante relacionada com a energia de ligação variaram (Quadro 4). Após a eliminação das frações matéria orgânica e óxidos de Fe cristalinos, o valor de *a* reduziu de 0,017 para 0,012 e 0,015 L mg⁻¹, respectivamente. O aumento de *a* foi observado após a eliminação dos óxidos de Fe amorfos e óxidos de Al para os valores de 0,019 e 0,037 L mg⁻¹, respectivamente.

A amostra IP TFSA, entretanto, apresentou aumento de *b* em todos os outros tratamentos (Quadro 4). O aumento de *a* após a eliminação das frações matéria orgânica, óxidos de Fe amorfos e óxidos de Al, que era de 0,011,

passou a ser de 0,015; 0,013; e 0,015 L mg⁻¹, respectivamente. A diminuição do valor de *a* foi observada após a eliminação de óxidos de Fe cristalinos, passando a ser de 0,009 L mg⁻¹.

Segundo SEQUI e ARINGHIERI (1977), o aumento da capacidade máxima de adsorção pode ser atribuído à liberação de novos sítios de adsorção. Isso pode ter ocorrido com a amostra TG após a eliminação da matéria orgânica. Supõe-se que esses sítios liberados estavam encobertos devido aos complexos argilo-húmicos, que se formam normalmente nos solos.

A amostra TG TFSA teve sua capacidade máxima de adsorção diminuída após os tratamentos realizados, com exceção da retirada da matéria orgânica, embora a energia de ligação variasse, aumentando nas amostras sem matéria orgânica, sem óxidos de ferro cristalinos e sem óxidos de alumínio e diminuindo na amostra sem óxidos de ferro amorfos.

Observando os gráficos das isotermas de Langmuir linearizados (Figuras 7-b a 31-b), perceberam-se na maioria deles duas porções distintas, que são denominadas regiões de adsorção, e, em alguns casos, três porções (Figuras 7, 8, 9, 14, 15, 18, 20, 25, 28 e 31). Os valores de capacidades máximas de adsorção, coeficientes relacionados à energia de ligação e valor de R² para as três regiões de adsorção de todas as amostras foram obtidos a partir de cada gráfico das equações linearizadas (Quadro 8).

LANGMUIR (1918) não restringiu o desenvolvimento das isotermas apenas para casos simples, mas também para superfícies com mais de um tipo de espaço elementar com diferentes energias de adsorção. Então, vários autores têm dividido as curvas de adsorção de zinco em duas regiões (SHUMAN, 1975; SHUKLA et al., 1980; TAYLOR et al., 1995a) e até três regiões, como encontraram MULJADI et al. (1966), para adsorção de fósforo; e SHUKLA e MITTAL (1979), para adsorção de zinco. A análise individualizada de cada região é feita, considerando-se que cada uma refere-se a diferentes tipos de sítios (LANGMUIR, 1918), onde o Zn é ligado com diferentes energias de ligação (SHUMAN, 1975).

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram maior energia de ligação e baixa capacidade máxima de adsorção na região I, onde a concentração na solução de equilíbrio foi mais baixa. A região II, onde a concentração de zinco é mais alta, apresentou maior capacidade máxima de

adsorção e menor energia de ligação, se comparada à região I. Isso pode indicar que, em baixas concentrações, o Zn é adsorvido aos sítios com alta afinidade, supondo-se que existem outros tipos de interação mais fortes que a eletrostática (por exemplo, a adsorção química). No entanto, na região II, o Zn pode estar ligado aos sítios por meio de interações eletrostáticas, conforme também citado por TAYLOR et al. (1995a). Resultados semelhantes foram encontrados por SHUMAN (1975). SHUKLA e MITTAL (1979) relataram que a existência de duas porções lineares pode ser associada com a possibilidade de heterogeneidade nas energias das superfícies.

A amostra JM sem óxidos de alumínio apresentou uma região única, diferentemente das outras amostras. O tratamento com NaOH pode ter destruído grande parte dos diferentes sítios de adsorção, fazendo com que essa amostra tivesse apenas um tipo de sítio, como também observado por TAYLOR et al. (1995a), em solos do Alabama, nos Estados Unidos .

Em algumas amostras, observou-se também a presença de três regiões. Segundo MULJADI et al. (1966), a região III da isoterma indica que o número de sítios de adsorção permaneceu constante, enquanto a quantidade de soluto adsorvido aumentou, ou que o número de sítios foi grande, comparado com a quantidade adsorvida. SHUKLA e MITTAL (1979) relataram que a região III pode ser devida a concentrações elevadas da solução de zinco adicionada, que são correspondentes a reações de precipitações. Pode ter ocorrido a saturação dos sítios de adsorção nos solos devido à alta concentração de zinco adicionada e a reações de precipitação com o zinco restante da solução de equilíbrio, devido à alta concentração desse elemento.

Quadro 8 - Capacidade máxima de adsorção (*b*), coeficiente relacionado à energia de ligação (*a*) e coeficiente de determinação (R^2) nas regiões I, II e III das amostras de solos analisadas

Amostra	Região I			Região II			Região III		
	R^2	<i>b</i>	<i>a</i>	R^2	<i>b</i>	<i>a</i>	R^2	<i>b</i>	<i>A</i>
		(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)
RP TFSA ^a	0,802	1,19	0,236	0,932	5,08	0,019	0,716	9,89	0,006
JM TFSA	0,584	10,57	0,323	0,997	24,34	0,085		ND ^f	
NE TFSA	0,896	2,20	0,406	0,963	17,17	0,012		ND	
TG TFSA	0,914	1,25	0,337	0,943	12,28	0,009		ND	
IP TFSA	0,854	3,81	0,032	0,906	12,59	0,008		ND	
RP SMO ^b	0,825	0,59	0,436	0,935	2,43	0,024	0,834	4,23	0,007
JM SMO	0,888	1,86	1,501	0,979	21,38	0,032		ND	
NE SMO	0,882	0,77	0,350	0,822	4,13	0,010	0,733	7,83	0,005
TG SMO	0,848	1,18	0,566	0,909	14,08	0,010		ND	
IP SMO	0,937	0,18	3,418	0,929	2,07	0,023	0,669	4,13	0,006
RP SFeA ^c	0,926	1,93	0,352	0,920	6,66	0,013	0,868	6,44	0,032
JM SFeA	0,932	3,60	0,886	0,946	13,89	0,027	0,415	37,0	0,004
NE SFeA		ND		0,952	3,31	0,016		ND	
TG SFeA	0,947	0,28	0,686	0,873	12,27	0,006		ND	
IP SFeA	0,697	5,56	0,034	0,939	16,04	0,008		ND	
RP SFeC ^d	0,673	1,03	0,092	0,867	7,42	0,011		ND	
JM SFeC	0,985	3,58	1,874	0,981	8,20	0,072	0,658	24,75	0,006
NE SFeC	0,783	1,39	0,460	0,875	13,37	0,012	0,827	16,87	0,010
TG SFeC	0,826	2,61	0,184	0,874	6,65	0,030	0,648	10,56	0,016
IP SFeC		ND		0,868	21,48	0,006		ND	
RP SAl ^e	0,963	2,44	2,882	0,985	14,40	0,062		NP	
JM SAl					ND				
NE SAl	0,991	1,40	1,388	0,984	8,84	0,023		ND	
TG SAl	0,806	4,13	0,289	0,983	12,76	0,051		ND	
PF SAl	0,744	1,21	0,341	0,914	10,33	0,012	0,934	11,69	0,013

^a amostras de terra fina secadas ao ar.

^b amostras de solos sem matéria orgânica.

^c amostras de solos sem óxidos de ferro amorfos.

^d amostras de solos sem óxidos de ferro cristalinos.

^e amostras de solos sem óxidos de alumínio.

^f região não determinada.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo, o teste preliminar para determinação do tempo adequado para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado foi de 24 h, com agitação mecânica. A relação massa de solo/volume de solução de adsorção em que foi obtida a saturação das amostras de solos com o íon Zn^{2+} foi de 1:150, para os níveis de concentração de 0, 2, 4, 8, 16, 24, 32, 48, 64, 82, 128, 192, 256 e 300 mg L^{-1} . Os experimentos foram conduzidos em pH fixado entre 5,80 e 6,00.

As características físicas e químicas das amostras foram diversificadas, como teor de argila, matéria orgânica e CTC. Essas características influenciaram nos estudos de adsorção, pois cada solo apresentou valor característico da capacidade de adsorção e da constante relacionada com a energia de ligação, mesmo sendo a maioria das amostras classificada como Latossolo Vermelho-Amarelo. A amostra de solo JM foi a única que apresentou pH acima de 6,00 e mostrou as maiores capacidades máximas de adsorção, o que se explica por suas características, exceto pelo teor de argila, que se apresentou mais baixo que os das outras amostras, indicando a presença de microagregados de argila com matéria orgânica ou óxidos. A atividade desses agregados como partículas de argilas ativas explica o alto valor de b e a desta amostra.

A retirada das frações matéria orgânica, óxidos de ferro amorfos, óxidos de ferro cristalinos e óxidos de alumínio demonstrou que elas exercem influência preponderante na adsorção de zinco pelos solos, pois ocorreu alteração nos valores de capacidade máxima de adsorção. A fração de óxidos de ferro influenciou significativamente na adsorção, porém não foi possível determinar como sua eliminação interfere na adsorção, pois os resultados foram variáveis (algumas amostras apresentaram aumento da adsorção, enquanto outras, diminuição). O aumento da capacidade de adsorção ocorreu em alguns solos devido à liberação de sítios encobertos pela formação de complexos entre a argila e os óxidos. No entanto, a diminuição da adsorção pode ser devida à perda de sítios que existiam nos óxidos de ferro dos solos.

A retirada da matéria orgânica mostrou influência mais seletiva, já que na maioria das amostras ocorreu diminuição da adsorção com a sua eliminação. Apenas a amostra de solo TG foi influenciada de maneira oposta. A matéria orgânica é um material que participa do fenômeno de adsorção, com os sítios presentes nela, e a sua retirada diminui a capacidade máxima de adsorção.

A eliminação de óxido de alumínio também não possibilitou inferir, de maneira específica, sua influência na adsorção de zinco pelos solos estudados, devido aos resultados variados. Outros estudos de adsorção, considerando a retirada dessa fração, devem ser conduzidos de modo a se compreender melhor a sua atuação no processo.

Estudos futuros devem ser feitos, utilizando-se o NaOH como extrator, para avaliar os efeitos da variação da sua concentração na estrutura cristalina dos solos. É conveniente acompanhar a extração através de análises de raios X e infravermelhos, observando-se que alterações possam ocorrer na estrutura do solos, de acordo com a concentração do extrator. A utilização de outros extratores, que possam alterar em menor proporção as partículas do solo, também deve ser avaliada, bem como os efeitos que eles podem causar na determinação da capacidade máxima de adsorção.

As metodologias utilizadas nas extrações das frações matéria orgânica, óxidos de ferro amorfos e cristalinos e óxidos de alumínio também influenciaram os resultados obtidos. Os reagentes utilizados podem ter causado modificação nas superfícies das partículas de argila e matéria

orgânica, alterando os valores de adsorção. A solução de hipoclorito de sódio pode provocar a destruição de óxidos e silicatos. O tratamento para extração de óxidos de ferro cristalinos com ditionito-citrato é drástico e solubiliza também os óxidos de ferro amorfos; o tratamento com hidróxido de sódio para extração do óxido de alumínio pode causar a solubilização da caulinita.

As metodologias utilizadas para extrações são tradicionais, porém pode-se estudar a melhoria delas para minimização dessas alterações

Os teores de argila e de óxidos de ferro são fatores determinantes para adsorção, pois a quantidade de sítios depende dessas frações, juntamente com a matéria orgânica e a CTC. Esta última é uma propriedade dos solos que pode fornecer relativa previsão da adsorção.

As correlações observadas evidenciaram que a capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada com a energia de ligação aumentam com os teores de óxidos de ferro amorfos e cristalinos e a CTC e diminuem com o aumento dos teores de óxidos de alumínio. Tais observações confirmaram a importância dos óxidos e da CTC para adsorção de zinco no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-ELFATTAH, A., WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. **J. Soil Sci.**, v. 32, n. 2, p. 271-283, 1981.
- ALVAREZ, V.H. **Caracterização química de solos**. Viçosa, MG: UFV, 1985. 77p. (Apostila).
- BAOHUA, G., SCHMITT, J., CHEN, Z., LIANG, L., MACCARTHY, J.F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, n. 1, p. 38-46, 1994.
- BARROW, N.J. Testing a mechanistic model. IV. Describing the effects of pH on zinc retention by soil. **J. Soil Sci.**, v. 37, n. 2, p. 295-302, 1986.
- BESOAIN, E. **Mineralogia de arcillas de suelos**. San José: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 1985. 1205p.
- BIBAK, A. Cobalt, copper, and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 25, n. 19-20, p. 3223-3239, 1994.
- BINGHAM, F.T., PAGE, A.L., SIMS, J.R. Retention of Cu and Zn by H-Montmorillonite. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 28, n. 3, p. 351-354, 1964.
- BOID, G.E., SCHUBERT, J., ADAMSOM, A.W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolite. I. ion-exchange equilibria. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 69, n. 2, p. 2818-2829, 1947.

- BRADY, N.C. **Matéria orgânica dos solos minerais**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1983. 878p.
- BRUEMMER, G.W., GERTH, J., TILLER, K.G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. **J. Soil Sci.**, v. 39, n. 1, p. 37-52, 1988.
- CATANI, R.A., JACINTO, A.O. **Análise química para avaliar a fertilidade do solo**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1974. 57p. (Boletim Técnico Científico, 37).
- CHAIRIDCHAI, P., RITCHIE, G.S.P. The effect of pH on zinc adsorption by a lateritic soil in the presence of citrate and oxalate. **J. Soil Sci.**, v. 43, n. 4, p. 723-728, 1992.
- CHAO, T.T., HARWARD, M.E., FANG, S.C. Soil constituents and properties in the adsorption of sulfates ions. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 26, n. 3, p. 276-283, 1962.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS - CFSEMG. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 4ª aproximação**. Lavras: CFSMG, 1989. 176p.
- COUTO, C. **Resposta do eucalipto e milho à aplicação de zinco em amostras de solos de cerrado**. Viçosa, MG: UFV, 1985. 72p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1985.
- CUNHA, R.C.A. **Retenção e movimento de zinco em solos do estado de São Paulo**. Piracicaba: 1989, 115p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, 1989.
- CUNHA, R.C.A, CAMARGO, O.A., KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 18, n. 1, p. 15-20, 1994.
- DANG, Y.P., DALAL, R.C., EDWARDS, D.G., TILLER, K.G. Zinc buffer capacity of Vertisols. **Aust. J. Soil Res.**, v. 32, n. 7, p. 1231-1241, 1994.
- DEFELIPO, B.V., RIBEIRO, A.C. **Análise química do solo**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1996. 17p. (Boletim de Extensão, 29).
- DESHPANDE, T.L., GREENLAND, D.J., QUIRK, J.P. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminium oxides. **J. Soil Sci.**, v. 19, n. 1, p. 108-122, 1968.

- EGREJA, F.B.F. **Avaliação da ocorrência e distribuição química de metais pesados na compostagem do lixo domiciliar urbano**. Viçosa, MG: UFV, 1993. 176p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1993.
- ELGAWHARY, S.M., LINDSAY, W.L., KEMPER, W.D. Effect of EDTA on the self diffusion of zinc in aqueous solution and in soil. **Soil Sci. Am. Proc.**, v. 34, n. 1, p. 66-70, 1970.
- ELLIOT, H. A., LIBERATI, M.R., HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **J. Env. Qual.**, v. 15, n. 3, p. 214-219, 1986.
- ELSOKKARY, I.H. The chemical fractionation of soil zinc and its specific and total adsorption by egyptian alluvial soils. **Plant Soil**, v. 53, n. 1-2, p. 117-129, 1979.
- EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1979. 205p.
- FOLLETT, E.A.C. The retention of amorphous, colloidal ferric hydroxide by kaolinites. **J. Soil Sci.**, v. 16, n. 2, p. 334-341, 1965.
- FONTES, M.P.F. **Troca iônica**. Viçosa, MG: UFV, 1990a. 70p. (Notas de aula).
- FONTES, M.P.F. **Atividade iônica**. Viçosa, MG: UFV, 1990b. 70p. (Notas de aula).
- FONTES, M.P.F. **Gênese do solo**. Viçosa, MG: UFV, 1992a. 96p. (Notas de aula).
- FONTES, M.P.F. **O solo como sistema disperso**. Viçosa, MG: UFV, 1992b. 56p. (Notas de aula).
- FONTES, M.P.F. Iron oxide-clay mineral association in Brazilian oxisols: a magnetic separation study. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n. 2, p. 175-179, 1992c.
- FORBES, E.A., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. **J. Soil Sci.**, v. 27, n. 2, p. 154-166, 1976.
- GADDE R.R., LAITINEN, H.A. Studies of heavy metals adsorption by hydrous iron and manganese oxides. **Anal. Chem.**, v. 46, n. 13, p. 2022-2026, 1974.
- GARCIA-MIRAGAYA, J., PAGE, A.L. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of traces amounts of Cd by montmorillonite. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 40, n. 5, p. 658-663, 1976.

- GUPTA, R.K., ELSHOUT, S.V.D., ABROL, I.P. Effect of pH on zinc adsorption-precipitation reactions in an alkali soil. **Soil Sci.**, v. 143, n. 3, p. 198-203, 1987.
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 47, n. 1, p. 47-51, 1983.
- HELLING, C.S., CHESTERS, G., COREY, R.B. Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of saturating solution. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 28, n. 4, p. 517-520, 1964.
- HERNANDEZ, R.B., PEREZ, V.A., MARTI, V.P., DIAZ, J.S. Contenido de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en suelos de la comarca la plana de requena-utiel (Valencia). **Anales de Edafología y Agrobiología**, v. 47, n. 9-12, p. 1485-1502, 1989.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis. Advanced course.** Madison: Winconsin, 1969. 894p.
- JORDÃO, C.P., SIQUEIRA, R.N.B., GOULART, A. T., BRUNE, W. Adsorção competitiva de Cu, Pb, Zn e Cd por ácidos húmicos em suspensões aquosas. **Ciência e Cultura**, v. 42, n. 10, p. 797-801, 1990.
- JURINAK, J.J., BAUER, N. Thermodynamic of zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite-type minerals. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 20, n. 4, p. 466-471, 1956.
- KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1985. 492p.
- KALBASI, M., RACS, G.J., LOEWEN-RUDGERS, L.A. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminium oxides. **Soil Sci.**, v. 125, n. 3, p. 146-150, 1978.
- KAMPF, N., SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.
- KORTE, N.E., SKOPP, J., FULLER, W.H., NIEBLA, E.E., ALESII, B.A. Trace element movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties. **Soil Sci.**, v. 122, n. 6, p. 350-359, 1976.
- KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MICRONUTRIENTS in agriculture. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 1972. p. 7-36.
- KRISHNASAMY, R., GOVINDARAJAN, S., KANAGAVALLI, V. Interferences of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Cd^{2+} , on zinc adsorption in soil. **J. Ind. Soc. Soil Sci.**, v. 43, n. 3, p. 468-469, 1995.

- KURDI, F., DONER, H. Zinc and copper sorption and interaction in soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 47, n. 5, p. 873-876, 1983.
- LAMIM, S.S.M. **Caracterização de vermicomposto de esterco bovino e estudo da adsorção competitiva de cádmio, cobre, chumbo e zinco.** Viçosa, MG: UFV, 1995. 121p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, n. 3, p. 1361-1382, 1918.
- LAVKULICH, L.M., WIENS, J.H. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 34, n. 5, p. 755-758, 1970.
- LEMOES, R.S., SANTOS, R.D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo.** Campinas: SBCS/SNLCS, 1989. 153p.
- LINDSAY, W.L. Inorganics phase equilibria of micronutrients in soil. In: MICRONUTRIENTS in agriculture. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 1972a. p. 41-57.
- LINDSAY, W.L. Zinc in soils and plant nutrition. **Adv. Agron.**, v. 24, p. 147-186, 1972b.
- LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils.** New York: John Wiley, 1979. 449p.
- MACHADO, P.L.O.A., PAVAN, A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 11, p. 253-256, 1987.
- MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 252p.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** London: Academic Press, 1986. 674 p.
- MASKINA, M.S., RANDHAWA, N.S., SINHA, M.K. Relation of growth and zinc uptake of rice to quantity, intensity and buffering capacity factors of zinc in soils. **Plant Soil**, v. 54, n. 2, p. 195-205, 1980.
- McBRIDE, M.B., BLASIAK, J.J. Zinc and copper as a function of pH in an acid soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 43, n. 5, p. 866-870, 1979.
- McKEAGUE, J. A., DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, v. 46, n. 1, p. 13-22, 1966.
- MSAKY, J., CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils:

- Influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Sci.**, v. 150, n. 2, p. 513-522, 1990.
- MULJADI, D., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. **J. Soil Sci.**, v. 17, n. 2, p. 212-254, 1966.
- MUNIZ, L.L.F. **Adsorção de zinco em solos do Vale do Aço Mineiro, afetada pela remoção da matéria orgânica, óxidos de ferro e óxidos de manganês**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 81p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- MURTHY, A.S.P. Zinc fractions in wetland rice soils and their availability to rice. **Soil Sci.**, v. 133, n. 3, p.150-154, 1982.
- OLIVEIRA, S.S., JORDÃO, C.P., BRUNE, W. Retenção de íons Pb^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em alumina. **Ambiente**, v. 6, n. 1, p. 41-44, 1992.
- OLSEN, S., WATANABE, F. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Sci Soc. Am. Proc.**, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.
- PARFITT, R.L., GILTRAP, D.J., WHITTON, J.S. Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 26, n 9-10, p. 1343-1355, 1995.
- PULFORD, D. Mechanisms controlling zinc solubility in soils. **J. Soil Sci.**, v. 37, n. 3, p 427-438, 1986.
- PULS, R.W., BOHN, H. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 52, n. 5, p.1289-1292, 1988.
- RAIJ, B.V. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1981. 142p.
- RANDHAVA, N.S., BROADBENT, F.E. Soil organic matter-metal complexes: 6. Stability constants of zinc-humic acid complexes at different pH values. **Soil Sci.**, v. 99, n. 5, p. 362-365, 1965.
- REDDY, M.R., PERKINS, H.F. Fixation of zinc by clay minerals. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 38, n. 2, p. 229-230, 1974.
- REIS, C. **Modelo cinético de sorção de fosfato em algumas amostras de solos de Minas gerais**. Viçosa, MG: UFV, 1992. 72p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1992.

- SARAIVA, L.M. **Avaliação dos teores de zinco e boro disponíveis em Latossolo do Triângulo Mineiro**. Viçosa, MG: UFV, 1982. 67p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1982.
- SEQUI, P., ARINGHIERI, R. Destruction of organic matter by hydrogen peroxide in the presence of pyrophosphate and its effects on soil specific surface area. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 41, n. 2, p. 340-342, 1977.
- SHUKLA, U.C., MITTAL, S.B. Characterization of zinc adsorption in some soils of India. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 43, n. 5, p. 905-908, 1979.
- SHUKLA, U.C., MITTAL, S.B., GUPTA, R.K. Zinc adsorption in some soils as affected by exchangeable cations. **Soil Sci.**, v. 129, n. 6, 366-370, 1980.
- SHUMAN, L.M. The effects of soil properties on zinc adsorption by soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 39, n. 3, p. 454-458, 1975.
- SHUMAN, L.M. Zinc adsorption isotherms for soil clays with and without iron oxides removed. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 40, n. 3, p. 349-352, 1976.
- SHUMAN, L.M. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50, n. 6, p. 1438-1442, 1986.
- SHUMAN, L.M. Effects of removal of organic matter and iron- or manganese oxides on zinc adsorption by soil. **Soil Sci.**, v. 146, n. 4, 248-254, 1988.
- SPARK, K.M., JOHNSON, B.B., WELLS, J.D. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. **European J. Soil. Sci.**, v. 46, n. 4, p. 621-631, 1995.
- SPARK, K.M., WELLS, J.D., JOHNSON, B.B. The interaction of a humic acid with heavy metals. **Aust. J. Soil Res.**, v. 35, n. 1, p. 89-101, 1997.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**. New York: John Wiley, 1982. 443p.
- SUBBA RAO, A., SRINIVASA RAO, C., PAL, S.K. Prediction of cation exchange capacity from clay and organic carbon of some smectite and kaolinite-rich soils. **J. In. Soc. Soil Sci.**, v. 44, n. 2, p. 214-219, 1996.
- SWARUP, A., BEESE, F., ULRICH, B. Sorption and desorption of Zn, Pb and Cd, by soil under forest. **J. In. Soc. Soil Sci.**, v. 43, n. 1, p. 38-42, 1995.
- TAN, K.H., KING, L.D. MORRIS, H.D. Complex reactions of zinc with organic matter extracted sewage sludge. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 35, n. 5, p. 748-752, 1971.
- TAN, K.H. **Principles of soil chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992. 362p.

- TAYLOR, R.W., HASSAN, K., MEHADI, A.A., SHUFORD, J.W. Zinc sorption by some Alabama soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 26, n. 7-8, p. 993-1008, 1995a.
- TAYLOR, R.W., HASSAN, K., MEHADI, A.A., SHUFORD, J.W. Kinetics of zinc sorption by soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 26, n. 11-12, p. 1761-1771, 1995b.
- UDO, E.J., BOHN, H.L., TUCKER, T.C. Zinc adsorption by calcareous soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 34, n. 5, p. 405-407, 1970.
- ZHU, B., ALVA, A.K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. **Soil Sci.**, v. 155, n. 1, p. 61-66, 1993.