

Adsorção de cobre em solos tropicais com diferentes mineralogias

Fernando Fabríz Sodré¹, Antonio Carlos Saraiva da Costa² e Ervim Lenzi^{1*}

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil.

²Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil.

*Author for correspondence.

RESUMO. Este trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção de cobre em três classes de solo (latossolo roxo - LR, solo litólico - R e vertissolo - V) de uma topossequência presente na região metropolitana do município de Maringá. Foram avaliadas a influência do pH e da composição mineralógica sobre o processo de adsorção do metal. Amostras de solo, previamente secas ao ar, foram tamisadas em peneira de 0,074 mm de diâmetro. Pesaram-se alíquotas de 1,000g de solo em tubos de ensaios e adicionaram-se 7 mL de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução contendo 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, e 100mg . kg^{-1} de cobre na forma de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Avaliou-se o processo de adsorção no pH natural das soluções (5,8) e em pH 4,0. As amostras foram agitadas, centrifugadas e procedeu-se a leitura do cobre nos extratos em espectrômetro de absorção atômica. Fez-se uso da relação linear da isoterma de Langmuir para a obtenção dos valores referentes aos coeficientes de máxima adsorção do cobre (CMACu). Os dados obtidos revelaram que a CMACu foi maior no solo V devido à presença significativa de filossilicatos do tipo 2:1, mas que a quantidade de Cu adsorvida por m^2 da área superficial específica total foi maior no solo LR, confirmando a alta capacidade dos solos tropicais de reter metais.

Palavras-chave: cobre, metal pesado, adsorção, isoterma de Langmuir, topossequência de solos.

ABSTRACT. Copper adsorption by tropical soils with different soil mineralogies.

This paper had the objective to evaluate the adsorption of copper in three different classes of soils of a toposequence present in the metropolitan region of the city of Maringá. The influence of pH and the mineralogic composition on the process of the metal adsorption were evaluated. Samples of soil, previously dried to air, were sieved in a 0,074 mm-mesh sieve. Fractions of 1,000g soil were weighted in test tubes and added to 7 mL of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,002 M solution containing 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, e 100mg . kg^{-1} copper in the $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ form. The process of adsorption was evaluated on the natural pH of the solutions (5,8) and pH 4,0. The samples were shaken, centrifuged, and the excess copper was read in an atomic absorption spectrometer. The Langmuir isotherm linear relation was used to obtain values referring to copper maximum adsorption capacity (CuMAC). The data revealed that CuMAC was higher for the V soil due to the significative presence of 2:1 phyllosilicates, but the amount of Cu adsorbed by m^2 of the total surface area was greater in LR soil, confirming the high metal adsorption capacity of tropical soils.

Key words: copper, heavy metal, adsorption, Langmuir isotherm, soil toposequence.

O cobre é um elemento químico indispensável para o desenvolvimento dos vegetais superiores, atuando em praticamente todas as suas vias metabólicas. Em grandes concentrações, porém, pode apresentar caráter tóxico no tecido vegetal, causando a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas (Haan e Zwerman, 1981; Kabata-Pendias e Pendias, 1992; Vasconcelos *et al.*, 1997), colocando-o como um dos principais metais pesados poluentes do meio ambiente.

A concentração normal deste metal no solo é de $20\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, com variações na faixa de 6 a $80\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (McBride, 1994). Não obstante, este metal pode ser acrescido ao meio por resíduos industriais ou domésticos, pesticidas, fertilizantes, entre outros. O cobre ocorre nos sólidos e na solução do solo quase que exclusivamente na forma de Cu^{2+} . As formas reduzidas (Cu^+ e Cu^0) são possíveis somente em solos em condições de redução, especialmente na presença de ions de enxofre e de halogênios

(McBride, 1994). O acelerado desenvolvimento da indústria cafeeira em meados dos anos 70, principalmente na região norte do Paraná, foi um fator determinante para o acúmulo do cobre nos solos da região. Sais cúpricos e cuprosos eram recomendados para combater a ferrugem do café em níveis de até 10kg de sal . ha⁻¹ (Galli e Carvalho, 1971). Wilcke *et al.* (1998) estudaram a distribuição de metais pesados em solos de plantação de café na Costa Rica e observaram que a concentração do metal nestes solos excede os limites máximos aceitáveis. Além disso, análises recentes dos resíduos gerados pelos sistemas de esgoto (lodos de esgoto) de Maringá revelaram que entre os metais pesados, o cobre é o maior fator limitante para a aplicação deste material como fertilizante alternativo em solos agrícolas (Almeida *et al.*, 1998).

A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física, mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH (McBride *et al.*, 1997). O cobre é fortemente complexado no húmus do solo, principalmente em grupos funcionais carboxílicos e fenólicos presentes no mesmo (Schnitzer, 1969). Outro fator decisivo na atividade do cobre é a capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo. A CTC está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC proporciona maior retenção do metal no solo. A matéria orgânica, embora represente cerca de 5% dos componentes do solo, é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais e por mais de 50% da de solos arenosos e orgânicos (Matos *et al.*, 1996). O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do cobre no solo (Harter, 1983; Hoog *et al.*, 1993; Temminghoff *et al.*, 1997). Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de 6 favorecem a sua retenção, especialmente em solos tropicais, onde os sesquióxidos de ferro, alumínio e manganês possuem grande capacidade de retenção do metal (McBride, 1994), exercendo importante papel no comportamento dos metais pesados no solo (Gomes *et al.*, 1997). A adsorção destes metais pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos OH⁻ e/ou O⁼ nas superfícies desses colóides (Hsu, 1989). Nos argilominerais expansivos e nos óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, os metais podem também ficar retidos nos sítios negativos presentes nas estruturas cristalinas (espaços octaédricos)

(Zachara *et al.*, 1992) formando complexos de esfera interna (Sposito, 1989).

O solo possui grande capacidade de retenção de metais pesados, contudo, se esta capacidade for ultrapassada, os metais em solução no meio podem tanto penetrar na cadeia alimentar dos organismos vivos como ser lixiviados, colocando em risco a qualidade dos sistemas subjacentes de água subterrânea. Dessa forma, o conhecimento da capacidade de retenção de um metal poluente pelos constituintes coloidais de um solo é importante na discussão da disponibilidade do mesmo no meio ambiente. Uma das maneiras de estudar a retenção de um metal no solo é obter os coeficientes máximos de adsorção do metal (CMA) através de isotermas de adsorção (Böttcher, 1997). O objetivo deste trabalho foi correlacionar os coeficientes máximos de adsorção do cobre (CMACu) em duas condições de pH (Logan *et al.*, 1997), para três solos com diferentes propriedades químicas e mineralógicas de uma topossequência da região metropolitana de Maringá.

Material e métodos

Para estudar as isotermas de adsorção de cobre, foram utilizados solos presentes em uma topossequência de solos na região metropolitana de Maringá: um latossolo roxo (LR), um solo litólico (R) e um vertissolo (V). Foram retiradas amostras de aproximadamente 2kg de solo, coletadas da camada superficial (0 - 20cm), secas ao ar e, para fins analíticos de rotina, tamisadas em peneira de polietileno com malha de 2mm de diâmetro. As características químicas dos solos foram obtidas segundo métodos descritos por Iapar (1992). A textura foi determinada através do método da pipeta (Embrapa, 1979).

Para determinação dos coeficientes máximos de adsorção do cobre (CMACu), a fração seca ao ar dos solos foi moída manualmente em gral de porcelana e tamisada em peneira metálica com malha de 0,074 mm de diâmetro para homogeneizar o diâmetro das partículas do solo e eliminar possíveis diferenças de sorção causadas por diferenças dimensionais nos agregados dos solos (Böttcher, 1997). Neste material, foi determinada a área superficial específica total (ASE) dos solos pelo método da adsorção do etileno-glicol-mono-etil-éter (EMGE) (Dyal e Hendricks, 1950).

A adsorção de cobre foi determinada segundo métodos descritos por Ker *et al.* (1996). Alíquotas com 1,000g de solo, em triplicata, foram pesadas em tubos de ensaio contendo 7,0 mL de CaCl₂.2H₂O 0,002 M e 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, e 100mg . kg⁻¹ de

cobre na forma de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os tubos foram submetidos à agitação durante 4 horas em agitador horizontal, permanecendo em seguida, em repouso por mais 20 horas. Neste período de contato, as reações de sorção alcançam, virtualmente, o equilíbrio (Cavallaro e McBride, 1978). A seguir, foram centrifugadas por 2 horas a 2.000 rpm.

A concentração de cobre foi determinada nos extratos utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica Varian Spectra AA plus, modalidade chama, com a mistura ar-acetileno. A quantidade de cobre adsorvido foi calculada subtraindo-se a quantidade do metal inicialmente adicionada pela concentração de equilíbrio determinada nos extratos (Sposito, 1989). Os coeficientes de adsorção foram calculados pela assíntota do gráfico construído a partir da relação linear da isoterma de Langmuir:

$$f(c) = \frac{c}{q} ,$$

em que c é a concentração de cobre na solução de equilíbrio, e q é a quantidade de metal adsorvido.

Para cada solo estudado, fez-se a análise dos tratamentos no pH natural de 5,8 da solução matriz de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e em pH 4,0, obtido pela adição de HCl 0,05 M.

Resultados e discussões

Caracterização dos solos. Os solos encontram-se sob clima subtropical, em que os fatores do clima (temperatura e precipitação), associados à intensa atividade biológica, desenvolvem solos altamente intemperizados. Nestas condições, o solo latossolo roxo (LR) apresenta grande profundidade (Embrapa, 1984), elevada acidez (Tabela 1) e baixa capacidade de troca catiônica mineral (CTC). A mineralogia da fração argila destes solos (Costa, 1996) é dominada por minerais argilosos silicatados do tipo 1:1 e sesquióxidos de Fe e Al. Apesar das diferenças na intensidade de intemperismo, na fração argila a caulinita é o principal mineral silicatado, presente em quantidades expressivas nos três solos (Tabela 2). Goetita e hematita são os principais sesquióxidos de ferro e gibsitita é praticamente o único sesquióxido de alumínio (Schwertmann e Herbillon, 1992). O solo litólico (R) e o vertissolo (V), por terem se desenvolvido em condições de relevo mais acidentado e com o lençol freático presente, são solos mais jovens, menos intemperizados; nos quais ocorrem quantidades crescentes de minerais de argila expansivos (montmorillonita e/ou vermiculita). O solo litólico é mais raso

(aproximadamente 0,5m) que o vertissolo (mais de 1,5m de solo), com maiores quantidades de sesquióxidos de ferro, pois não apresenta hidromorfismo no perfil como o vertissolo, no qual a dissolução/remoção dos minerais de ferro determinou cores cinzas e esverdeadas no perfil (Costa, 1996). O solo, associado às condições de relevo e drenagem, fluxos de matéria em solução através do fluxo basal e lateral (Moniz, 1996) e processos de secamento e molhamento determina a formação de uma estrutura mais desenvolvida nestes solos, ocasionando a formação *in situ* de minerais de argila expansivos. Esse movimento de material em solução remove do topo do relevo partículas, ions e metais em solução, como o cobre, que se acumula no sopé da vertente (Tabela 1). O fósforo, por ser um elemento pouco móvel, apresentou concentrações equivalentes nos três perfis (Tabela 1). O teor de ferro total (Tabela 2) foi maior no solo LR que nos outros dois por estar associado com os óxidos e hidróxidos, como hematita e goetita (Costa, 1996). O ferro solúvel (Tabela 1) apresentou maiores quantidades no solo R por estar mais próximo à rocha onde há intensa hidrólise de minerais ferromagnesianos, como piroxênios, anfíbólios e olivinas. A baixa quantidade de ferro solúvel no solo V está associada ao processo de hidromorfismo que, ao reduzir o ferro, torna-o facilmente removível do sistema por lixiviação (Schwertman e Taylor, 1989).

Os solos estudados apresentaram alta concentração de argila na fração terra fina e são classificados como pertencentes à classe textural argila (Embrapa, 1979). Embora apresentem semelhanças na classe textural, a reatividade da fração argila dos minerais variou com a intensidade do intemperismo. A área superficial específica total (Dyal e Hendricks, 1950), a CTC do solo e da fração mineral (Camargo *et al.*, 1987) (Tabela 2) mostraram que o solo V possui argila de alta atividade com maior ASE e CTC que os solos LR e R. O solo V também possui a menor concentração de matéria orgânica, e esta contribui com somente 17% para a CTC do solo, comparado com 46% e 60% do solo R e LR, respectivamente (Matos *et al.*, 1996). Os altos valores de ASE e de CTC da fração mineral do solo V estão associados com a dominância de minerais de argila do tipo 2:1 (Bohn *et al.*, 1985), quando comparados com os dos solos R e LR, onde a mineralogia da fração argila é dominada por caulinita e óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio.

Tabela 1. Características químicas da camada superficial dos solos estudados

Solo ⁽¹⁾	pH ⁽²⁾	C g . dm ⁻³	cmol . kg ⁻¹					CTC	P	Fe mg . kg ⁻¹	Cu
			Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺				
LR	4,7	13,24	2,2	7,80	1,07	0,74	0,38	9,99	57	157	17,77
R	6,0	21,03	0	4,77	11,60	4,50	0,87	20,74	57	211	37,98
V	6,7	11,68	0	4,05	17,49	9,80	0,27	31,61	57	40,6	50,13

⁽¹⁾ LR - latossolo roxo; R - solo litólico; V - vertissolo. ⁽²⁾ Relação solo-água 1:2,5. C - Teor de carbono orgânico determinado pelo método da oxidação por dicromato de potássio. Al³⁺ - Método da titulação. H+Al - Acidez potencial obtida com solução SMP. Mg²⁺, K⁺, Fe e Cu - Extraídos com solução Mehlich 1. Ca²⁺ e P - Extraídos com solução de KCl 0,1N.

Tabela 2. Análise granulométrica, mineralogia da fração argila, área superficial específica total (ASE) e capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos estudados

Solo	Análise Granulométrica			Mineralogia da Fração Argila (1)				ASE m ² .g ⁻¹	CTCmin ⁽²⁾ cmol . kg ⁻¹
	Areia	Silte	Argila	Sesq. de Fe	Gibsitita	Caulinita	Argilas 2:1		
	----- % -----			----- % -----					
LR	29	11	60	16	6	68	10	97	6,72
R	29	12	59	14	4	67	15	184	19,11
V	29	13	58	6	0	54	40	256	45,44

(1) Costa (1996); (2) Capacidade de troca catiônica da fração mineral (Camargo *et al.*, 1987). CTCmin = ((CTC - 4,5.(%C))/%argila).100

Adsorção do cobre. Se considerarmos as doses de 5, 10 e 20 mg . kg⁻¹, as isotermas de adsorção (Figura 1) mostram que as quantidades iniciais de Cu foram praticamente removidas da solução. Esta forte atração inicial entre o metal em solução e a fase sólida determinaram a formação de uma isoterma de adsorção do tipo H (McBride, 1994; Sposito, 1989) devido à alta afinidade entre os colóides orgânicos e o cobre (Matos *et al.*, 1996; Miller *et al.*, 1986; Swift e McLaren, 1991; Zachara *et al.*, 1992). Os solos R e V apresentaram maior dispersão dos valores de Cu adsorvido devido à maior quantidade deste metal em solução (Tabela 2). A quantidade do metal adsorvido nas diferentes doses de Cu aplicadas foi sempre maior no solo V que nos outros solos. Como a composição granulométrica dos solos é praticamente a mesma (Tabela 2), as diferentes quantidades de colóides orgânicos (Tabela 1) e a qualidade dos colóides inorgânicos (Tabela 2) foram responsáveis pelas diferenças na capacidade máxima de adsorção de cobre (CMACu) entre os solos (Tabela 3). Os valores de CMACu, determinados a partir das isotermas de adsorção, utilizando o modelo matemático estatístico de Langmuir (Bohn *et al.*, 1985; McBride, 1994; Sposito, 1989), apresentaram altos valores de correlação (R²>0,9) (Tabela 3). Os solos que apresentaram os maiores valores de CTC e ASE também apresentaram os maiores valores de CMACu (Figura 2), demonstrando uma alta correlação positiva entre os sítios de retenção dos cátions (CTC) e de moléculas orgânicas (EGME), com os sítios de adsorção do metal. Nos solos LR e R, a predominância de minerais, como a caulinita, sesquióxidos de ferro e alumínio (Tabela 2), minerais de baixa ASE e CTC (Bohn *et al.*, 1985; Sposito, 1989) determinou que a matéria orgânica fosse a responsável pela maior parte da CMACu. O

húmus do solo possui uma grande ASE e uma elevada CTC devido à natureza de seus grupos funcionais de superfície (Bohn *et al.*, 1985; Schnitzer, 1969; Matos *et al.*, 1996). Assim, espera-se que o cobre tenha sido adsorvido significativamente neste grupo coloidal devido à forte interação já observada entre ambos (Schnitzer, 1969; McBride *et al.*, 1997). A complexação do cobre pela matéria orgânica do solo é a mais forte entre os metais de transição (McBride, 1994). Isto ocorreu principalmente no solo LR, que apresentou baixo teor de matéria orgânica e no qual grupamentos amins e polifenóis estão envolvidos. Isto pode explicar o não-aparecimento de sintomas de toxidez de Cu em solos nos quais tradicionalmente grandes quantidades do elemento são aplicadas.

A gibsitita está presente em pequenas quantidades no solo R e no LR, e ausente no solo V. Sua ASE é muito baixa e a CTC criada em sua superfície é praticamente nula. Assim, deve ter contribuído pouco na adsorção total do cobre, mesmo sabendo-se da grande afinidade do metal com os óxidos de alumínio, e em condições ácidas (Hsu, 1989). Camargo *et al.* (1998) realizaram um experimento semelhante com diferentes tipos de solos e constataram a influência da CTC no processo de adsorção do cobre. Os autores observaram também a forte influência da matéria orgânica, pois analisaram diferentes horizontes de um mesmo solo. No caso do solo V, a presença de minerais de argila de alta atividade, associada aos baixos teores de matéria orgânica, demonstrou que os filossilicatos do tipo 2:1 foram os minerais responsáveis pela maior CMACu deste solo. Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais de superfície determinam maior ou menor adsorção do metal. No húmus do solo, estes

grupos são unidades moleculares orgânicas que formam estruturas carregadas negativamente (Schnitzer, 1969). Nos sesquióxidos e na periferia das argilas silicatadas, os grupos funcionais são originados pela dissociação das hidroxilas dos grupamentos silanol e aluminol (Hsu, 1989; Swift e McLaren, 1991).

Os valores de CMACu dos solos estudados não excluem a possibilidade de que o cobre tenha desaparecido da solução devido à sua precipitação ou co-precipitação em outras formas minerais, menos solúveis, na superfície dos colóides minerais e orgânicos (McBride, 1994). Em solos onde há grandes acumulações de cobre, sua precipitação é favorecida quando seu teor é superior ao produto de solubilidade de óxidos, hidróxidos e carbonatos (malaquita, azurita) de cobre, especialmente em solos com pH superior a 6 (Alloway, 1990; Kabata-Pendias e Pendias, 1984).

Tabela 3. Capacidade máxima de adsorção do cobre obtida pela relação linear da isoterma de Langmuir.

Solo	pH	CMACu (mg . kg ⁻¹)	R ²
LR	5,8	549	0,97962
	4,0	535	0,98152
R	5,8	769	0,99054
	4,0	775	0,99133
V	5,8	917	0,94095
	4,0	1131	0,93271

Na Figura 2, os coeficientes máximos de adsorção do cobre apresentaram uma alta correlação linear com a área superficial específica total e a capacidade de troca catiônica dos solos estudados. A linearidade das curvas indica que tanto a CTC como a ASE podem ser utilizadas como parâmetros para separar grupos de solos em relação à adsorção do metal. Matos *et al.* (1996) e Miller *et al.* (1986) observaram que cerca de 40% e 70% do total de cobre, respectivamente, foi retido na fração residual silicatada (minerais de argila) de vários solos brasileiros.

Dividindo-se a CMACu pelos valores de ASE dos respectivos solos, verificou-se que os valores de adsorção de cobre por unidade de área superficial específica total ($\mu\text{gCu} \cdot \text{m}^{-2}$ de solo) foram pouco diferentes entre os solos. Neste caso, o LR apresentou maior adsorção de cobre ($5,4 \mu\text{gCu} \cdot \text{m}^{-2}$) em relação ao solo R ($4,2 \mu\text{gCu} \cdot \text{m}^{-2}$) e o solo V ($4,0 \mu\text{gCu} \cdot \text{m}^{-2}$). A pequena variação na capacidade de adsorção de cobre por unidade de área superficial específica total demonstrou que os sítios de adsorção do metal no LR são mais eficientes (por unidade de área superficial) que nos solos R e V, devido à maior quantidade dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (em maior

concentração no solo LR) que apresentam maior afinidade pelo metal (Alloway, 1990; Hsu *et al.*, 1989; McBride, 1994; Schwertmann e Taylor, 1989).

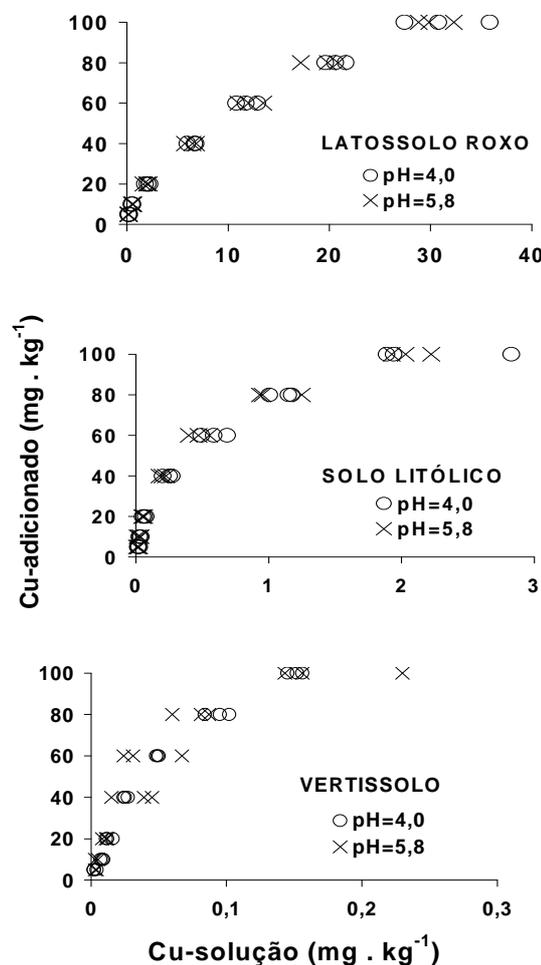


Figura 1. Isothermas de adsorção do cobre dos três solos em duas condições de pH

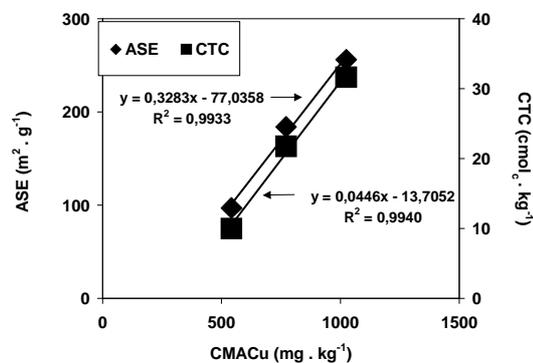


Figura 2. Relações entre a capacidade de troca catiônica (CTC) e da área superficial específica total com a CMACu média dos solos estudados

Efeito do pH. As diferenças nos valores de CMACu nos dois pHs avaliados (Tabela 3) apresentaram, para o mesmo solo, variações menores que 5% nos solos LR e R onde os coeficientes de correlação foram maiores que 0,98. No solo V, as diferenças foram da ordem de 18%, provavelmente devido ao efeito do alto teor de cobre solúvel (Tabela 1), que provocou maior dispersão dos valores de cobre adsorvido nas doses de 0, 5, 10 e 20mg . kg⁻¹ (Figura 1). No solo LR, a CMACu foi menor no de pH 4 que no de 5,8, pois os metais tendem a permanecer em formas mais solúveis em pHs ácidos (Temminghoff *et al.*, 1997; Hoog *et al.*, 1993; Harter, 1983) devido à maior competição do cobre por sítios de troca com o H⁺ (Alloway, 1990; Swift e McLaren, 1991), já que o pH do solo original era o mais ácido entre os solos. No pH de 5,8, parte do alumínio trocável do solo LR pode ter formado complexos de esfera interna com o cobre (Sposito, 1989), quando precipitaram formando gibsita (Hsu, 1989). Outra hipótese para este comportamento, seria que o deslocamento do pH para 5,8 disponibilizou cargas negativas ao solo, devido ao alto valor de pH no ponto de carga zero da caulinita e dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Sposito, 1989). Em condições ácidas, metais como o cobre são lixiviados, podendo penetrar vários centímetros no solo após a aplicação de um pulso de CaCl₂ 0,01M (McBride, 1994).

Os solos R e V possuíam pH inicial acima de 6, sem alumínio trocável (Tabela 1) e maior CMACu no pH 4 devido ao predomínio de argilas silicatadas do tipo 2:1 que apresentam cargas independentes do pH. A faixa de variação de pH, na qual o experimento foi conduzido, é muito estreita, podendo não oferecer resultados conclusivos para o processo de adsorção do metal em relação a tal fator. McBride e Blasiak (1979) também constataram que o pH pode não influenciar significativamente os experimentos de adsorção do cobre e do chumbo pelo solo.

Referências bibliográficas

- Almeida, V. de C.; Lenzi, E.; Favero, L.O.B.; Luchese, E.B. Avaliação de metais pesados no lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE-2) de Maringá, Paraná - Brasil. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BÍOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1, 1998, Curitiba. *Anais...* Curitiba: Finep, 1998. p.175-181.
- Alloway, B. *Heavy metals in soils*. New York: Halstead Press, 1990.
- Bohn H.; Mcneal, B.; O'Connor, G. *Soil Chemistry*. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- Böttcher, J. Use of scaling to quantify variability of heavy metal sorption isotherms. *Eur. J. Soil Sci.*, 48(2):379-386, 1997.
- Camargo, N.M.; Klant, E.; Kauffman, J.H. Classificação de solos em levantamentos pedológicos no Brasil. *Rev. Brasil. Ciênc. Solo*, 12:11-33, 1987.
- Camargo, O.A.; Alleoni, L.F.R.; Casagrande, J.C. Adsorção de cobre em três latossolos álicos. In: FERTBIO 98, 1998, Caxambú. *Resumos...* Caxambú: SBCS-SBM, 1998. p. 662.
- Cavallaro, N.; McBride, M.B. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42(3):550-556, 1978.
- Costa, A.C.S.da. *Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River Basin, Brazil*. Columbus, 1996. (Doctoral Thesis in Agronomy) - The Ohio State University.
- Dyal, R.S.; Hendricks, S.B. Total surface of clays in polar liquids as a characteristics index. *Soil Sci.*, 69(2):421-432, 1950.
- Embrapa-S.N.L.C.S. Instituto Agrônomo do Paraná. *Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná*. Vol. I e II. Londrina, 1984. 791p.
- Embrapa-S.N.L.C.S. *Manual de métodos e análises de solos*. Rio de Janeiro: [s.n.], 1979.
- Galli, F.; Carvalho, P.C. Ferrugem do cafeeiro: medidas gerais de controle. In: SEMINÁRIO SOBRE FERRUGEM DO CAFEIEIRO, 1971, Londrina. *Resumos...* Londrina: GERCA, 1971. p.47.
- Gomes. P.C.; Fontes, M.P.F.; Costa, L.M.; Mendonça, E. de S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Rev. Brasil. Ciênc. Solo*, 21(3):543-551, 1997.
- Haan, F.A.M.; Zwermer, P.J.. Soil pollution. In: Bolt, G.H.; Bruggenwer, M.G.M. (Ed.). *Soil chemistry - A basic elements*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.
- Harter, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47(1):47-51, 1983.
- Hoog, D.S.; McLaren, R.G.; Swift, R.S. Desorption of copper from New Zealand soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57(3):361-366, 1993.
- Hsu, P.H.; Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: Dixon, J.B.; Weed, B. (eds). *Minerals in soil environments*, 2.ed., Book Ser. n° 1. Soil Sci. Soc. Am. Madison, 1989. P.279-338.
- Iapar. *Manual de análise química de solo e controle de qualidade*. Londrina, 1992.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC Press, 1985.
- Ker, J.C.; Fontes, M.P.F.; Souza, A.R.; Resende, M. Adsorção de fósforo em alguns solos latossólicos: relação entre mineralogia e efeito da calagem. *Rev. Ceres.*, 43(246):216-226, 1996.
- Logan, E.M; Pulford, I.D.; Cook, G.T.; Mackenzie, A.B. Complexation of Cu²⁺ and Pb²⁺ by peat and humic acid. *Eur. J. Soil Sci.*, 48(4):685-696, 1997.
- Matos, A.T.; Fontes, M.P.F.; Jordão, C.P.; Costa, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em

- latossolo vermelho-amarelo. *Rev. Brasil. Ciênc. Solo*, 20(2):379-386, 1996.
- McBride, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994.
- McBride, M.B.; Blasiak, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in a acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43(4):866-870, 1979.
- McBride, M.B.; Sauvé, S.; Hendershot, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 48(2):379-386, 1997.
- Miller, W.P., Martens, D.C.; Zelazny, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50(4):598-601, 1986.
- Moniz, A. C. 1996. Evolução de conceitos no estudo da gênese de solos. *Rev. Brasil. Ciênc. Solo*, 20(1):349-362, 1996.
- Schnitzer, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound, and inorganic constituents. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 33(1):75-81, 1969.
- Schwertmann, U.; Herbillon, A.J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: Lal, R.; Sanchez, P.A. (Ed.) *Myths and Science of soils of the tropics*. Madison: SSSA Spec. Pub. n 29, 1992. p.61-91.
- Schwertmann, U.; Taylor, R.M. Iron oxides. In: Dixon, J.B.; Weed, B. (eds). *Minerals in soil environments*, 2nd Ed., Book Ser. n° 1. Soil Sci. Soc. Am. Madison, 1989. P.379-438.
- Sposito, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989.
- Swift, R.S., McLaren, R.G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: Bolt, G.H.; De Boodt, M.F.; Hayes, M.H.B.; McBride, M.B. (Eds). *Interaction at the soil-colloid-soil solution interfaces*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1991. p. 257-292.
- Temminghoff, E.J.M.; Van der Zee, S.E.A.T.M.; De Haan, F.A.M. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31(4):1109-1115, 1997.
- Vasconcelos, H.L.; Luchese, E.B.; Lenzi, E. Estudo da fitodisponibilidade do cobre em alguns solos do estado do Paraná. *Arq. Biol. Tecnol.*, 40(3):580-585, 1997.
- Wilcke, W.; Kretzschmar, S.; Bundt, M.; Saborio, G.; Zech, W. Aluminum and heavy metal partitioning in a horizons of soil in Costa Rican plantations. *Soil Sci.*, 136(6):463-471, 1998.
- Zachara J.M.; Smith, S.C.; Resch, C.T.; Cowan, C.E. Cadmium sorption soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56(6):1074-1084, 1992.

Received on May 31, 1999.

Accepted on August 24, 1999.