

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Coeficiente de distribuição de metais pesados em solos paraenses

Anderson Martins de Souza Braz

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas**

**Piracicaba
2011**

Anderson Martins de Souza Braz
Engenheiro Agrônomo

Coefficiente de distribuição de metais pesados em solos paraenses

Orientador:
Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas**

**Piracicaba
2011**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Braz, Anderson Martins de Souza
Coeficiente de distribuição de metais pesados em solos paraenses / Anderson Martins
de Souza Braz. - - Piracicaba, 2011.
86 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2011.

1. Adsorção 2. Contaminação 3. Metais pesados do solo 4. Poluição do solo 5. Solos -
Pará - Amazônia I. Título

CDD 631.41
B827c

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

“Tudo o que tenho (de valor) trago comigo”
(*Omnia Mea Mecum Porto*)

Bias de Priene (Séc. 6 a.C.)

A Deus,
por tudo.

À minha mãe, Maria Joana, e ao meu pai (*de coração*), Ocimar “Cica”,
fontes de inspiração e exemplos de vida, amor, coragem e dedicação.

Aos irmãos Carlos, Dener e Ulisses, e irmãs Kátia, Sueli, Andréia, Adriana e Rayana,
pelo fraterno convívio, paciência, auxílio e estímulo ao longo da vida.

À sobrinha, Yasmim, e todos os familiares,
pelo incentivo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela orientação, confiança e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas e ao Departamento de Ciência do Solo (ESALQ-USP), por meio dos seus professores e funcionários, pela oportunidade de crescimento profissional e pelo apoio técnico, científico e material em todas as fases do curso.

Ao Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes, Universidade Federal Rural da Amazônia, pela amizade incondicional e imprescindível apoio para realização deste trabalho.

Ao Projeto PLUPH (Poor Land Use, Poor Health), nas pessoas do Dr. Robert Davidson (Biodôme de Montréal), Prof. Dr. Marc Lucotte (Université du Québec à Montréal) e, o meu grande amigo, Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira (Universidade Federal Rural da Amazônia), pela convivência, amizade e apoio total na região do Rio Tapajós (PA).

Ao Prof. Dr. José Roberto Ferreira (CENA-USP), pela amizade e colaboração analítica na determinação das concentrações de mercúrio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao grande amigo e companheiro Neilo Moreira, pelo convívio diário, conselhos e auxílio nos momentos difíceis.

À Thayana Lopes, por todo o auxílio para a realização do presente trabalho e, principalmente, pela amizade.

À Rodnei Rizzo, pela amizade incondicional e os momentos de descontração.

Aos amigos esalqueanos, especialmente Cíntia Lopes, Dirceu Arraes, Marina Colzato, Osmar Bazaglia, Gustavo Arruda, Akenya Alkimim, Benedito Correa, Leônidas Melo, Fernando Garbuio, Susana Blum, Mariana Gabos, Evandro Silva, Alexys Boin, Luís Silva, Lucas Joaquim, Rodrigo Almeida, Roque Pinho, Roberta Nogueirol, Sueli Rodrigues, Osvaldo Guedes, Sérgio Damaso, Edison Mome Filho, Sâmala Silva, Sabrina Santos, Josiane Lopes, Alexandre Nascimento, Ingrid Horak, Fabrício Terra, Susana Araújo, Joice Bonfim, Rodrigo Macedo, Raphael Beirigo, Raul Toma, Mariana Delgado, Rafael Vasconcellos, Marcio Megda, Michele Megda, Diego Vale, Simone Vicente, Thalita Abbruzzini, Julio Gaspar, Marston Domingues, Gustavo Vasques, Leandro Góia, Marta Santos, que, em diferentes momentos e maneiras, ajudaram a tornar possível a realização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, me impulsionaram na concretização deste projeto de formação profissional.

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 DESENVOLVIMENTO.....	17
2.1 Revisão Bibliográfica.....	17
2.1.1 O Estado do Pará.....	17
2.1.2 Elementos potencialmente tóxicos - Metais Pesados.....	18
2.1.3 Reações de adsorção.....	19
2.1.4 Isotermas de adsorção.....	21
2.1.5 Coeficiente de distribuição (Kd).....	23
2.2 Material e Métodos.....	25
2.2.1 Solos.....	25
2.2.2 Análises químicas, físicas e complementares.....	27
2.2.3 Análises mineralógicas.....	31
2.2.4 Procedimento experimental e determinação analítica.....	36
2.2.5 Obtenção do Kd.....	36
2.2.6 Análise estatística.....	38
2.3 Resultados e Discussão.....	39
2.3.1 Atributos dos solos.....	39
2.3.2 Isotermas de Freundlich e coeficientes de distribuição (Kd).....	40
2.3.3 Log Kd vs outras bases de dados.....	53
2.3.4 Seletividade e análise de componentes principais (PCA).....	53
2.3.5 Regressões lineares múltiplas.....	59
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
REFERÊNCIAS.....	63
ANEXOS.....	73

RESUMO

Coefficiente de distribuição de metais pesados em solos paraenses

A contaminação dos solos por elementos potencialmente tóxicos provoca alterações na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas, além de oferecer riscos à saúde pública. Embora os metais pesados ocorram naturalmente, fontes antropogênicas contribuem para o aumento das taxas de redistribuição desses elementos entre os compartimentos do ambiente. O coeficiente de distribuição ou partição sólido-solução (K_d) permite observar a afinidade entre os metais e os colóides do solo. O K_d é peça-chave em muitos modelos para definição de valores orientadores e para previsão de riscos ambientais, e seu valor é dependente das condições edafoclimáticas das regiões onde se assentam os solos. Os valores de K_d de metais pesados ainda não foram determinados para solos da região Amazônica. Nesse estudo objetivou-se determinar os valores de K_d de metais pesados em solos do Estado do Pará. Para tanto foram conduzidos experimentos de adsorção, tipo “batch”, nos quais foram adicionados 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 mg L⁻¹ de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn em amostras de 21 solos paraenses. As menores variações nos valores absolutos de K_d foram registradas para o Pb (uma ordem de magnitude - 196,4 a 5.572,5 L kg⁻¹) e para o Cu, Hg e Ni (duas ordens de magnitude – 50,5 a 7.368,7; 24,9 a 4.191,6; 4,7 a 524,2 L kg⁻¹, respectivamente). Variações de três ordens de magnitude foram observadas para: Cd (6,0 a 2.471,9 L kg⁻¹), Co (2,7 a 4.604,1 L kg⁻¹), Cr (2,5 a 1.811,6 L kg⁻¹) e Zn (1,4 a 7.933,0 L kg⁻¹). Obteve-se a seguinte ordem de afinidade: Pb > Cu > Hg > Cr > Cd ≈ Co > Ni > Zn. O pH, os teores dos óxidos de Fe e de Mn e a CTC foram os atributos dos solos que mais se correlacionaram com os valores de K_d , que foram inferiores aos estabelecidos por Agências Internacionais e para o Estado de São Paulo.

Palavras-chave: Adsorção; Isoterma de Freundlich; Solos da Amazônia; Elementos potencialmente tóxicos

ABSTRACT

Distribution coefficient of heavy metals in soils of the State of Pará, Brazil

Soil contamination by potentially toxic elements affects the structure and the functioning of the ecosystems and pose risks to public health. Although heavy metals occur naturally, anthropogenic sources contribute to increased rates of redistribution of these elements between the compartments of the environment. The solid-solution coefficient of distribution or partition (K_d) shows the affinity between metals and soil colloids. K_d is a key component in many models for defining and guiding values for prediction of environmental hazards, and its value is dependent on environmental conditions in the regions where they settle the soil. K_d values for heavy metals have not been determined for soils in the Amazon region. In this study, these values were obtained for 21 soils of the State of Pará, Brazil. Adsorption experiments were conducted, type "batch", by means of the addition of 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 mg L⁻¹ of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn to the soils. The small variations in the absolute values of K_d were recorded for Pb (an order of magnitude – 196.4 to 5,572.5 L kg⁻¹) and for Cu, Hg and Ni (two orders of magnitude – 50.5 to 7,368.7; 24.9 to 4,191.6; 4.7 to 524.2 L kg⁻¹, respectively). Variations of three orders of magnitude were observed for: Cd (6.0 to 2,471.9 L kg⁻¹), Co (2.7 to 4,604.1 L kg⁻¹), Cr (2.5 to 1,811.6 L kg⁻¹), and Zn (1.4 to 7,933.0 L kg⁻¹). We obtained the following order of affinity: Pb > Cu > Hg > Cr > Cd ≈ Co > Ni > Zn. The pH, the contents of Fe and Mn oxides, and CEC were the soil attributes that correlated significantly with the values of K_d , which were lower than those set by international and the State of São Paulo, Brazil, agencies.

Keywords: Adsorption; Freundlich isotherm; Amazonian Soils; Potentially toxic elements

1 INTRODUÇÃO

O processo de desflorestamento e ocupação da Amazônia tem ocasionado, em alguns casos, a contaminação dos solos e das águas por metais pesados, principalmente, por causa das atividades de garimpo clandestino de ouro, usinas de ferro-gusa, extração madeireira, pecuária, agricultura, abertura de estradas (ex. Rodovia Transamazônica, BR-163 Cuiabá-Santarém e BR-319 Manaus-Porto Velho), além do crescimento urbano-industrial. Em 2008, a Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Pará vistoriou siderúrgicas, loteamentos, obras civis, matadouros, frigoríficos, mineradoras e projetos de reflorestamento. Na ocasião, quatro siderúrgicas, além de frigoríficos, curtumes, matadouros e laticínios da região Sudeste Paraense foram atuadas por irregularidades, incluindo poluição do solo e da água. Os impactos ambientais e sociais gerados pelos grandes projetos na região comprovam a importância e justificam o estudo detalhado da contaminação dos solos desse Estado. Destacam-se os seguintes empreendimentos: construção de hidrelétricas nos Rios Xingu, Madeira e Araguaia-Tocantins, a exploração de bauxita no município de Juruti, a oeste do Pará pela ALCOA, e a bauxita no município de Paragominas, nordeste do Pará, bem como a monocultura de soja, no oeste Paraense.

Organizações internacionais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency-US) e o Ministério da Habitação, Ordenamento do Território e do Ambiente da Holanda (Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer - VROM), utilizam o coeficiente de distribuição ou partição sólido-solução (Kd) para obtenção de valores orientadores de metais pesados e em modelos de previsão de riscos ambientais. No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) foi pioneira em desenvolver uma tabela de valores orientadores de metais pesados para o solo e águas subterrâneas. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio da resolução nº420 (2009), que dispõe sobre as diretrizes e os procedimentos para composição de uma tabela nacional de valores orientadores de elementos potencialmente tóxicos em solos. De acordo com a referida norma, cada estado deverá gerar uma tabela com valores de referência de qualidade (naturalmente encontrados em solos), de prevenção ou alerta, e de investigação de metais pesados, dada à abrangência territorial do Brasil. Para obtenção dos valores de intervenção, um dos índices mais importantes nos modelos é Kd.

O valor de K_d auxilia na avaliação da quantidade do metal pesado dissolvido na solução e possibilita prever sua afinidade com os colóides do solo, sobretudo em reações que envolvem processos de adsorção, bem como o potencial de perda por erosão, lixiviação e absorção pelas plantas. A definição do índice K_d para metais pesados nos solos do estado do Pará é um passo importante para auxílio no monitoramento ambiental em relação a extensão da poluição, com possibilidade de previsão de riscos em áreas antrópicas, principalmente, às atividades agrícolas, de mineração e de disposição de resíduos sólidos industriais e urbanos. Independentemente de questões técnicas e políticas, a poluição do solo é motivo de preocupação para a sociedade, devido não só aos aspectos de proteção à saúde pública e ao meio ambiente, mas também à publicidade dada aos relatos de episódios críticos de poluição por todo mundo.

A partir da premissa que o valor de K_d depende das propriedades do contaminante e das características edafoclimáticas, tem-se como hipótese que, independente das classes de solos, os valores de K_d estarão positivamente correlacionados com os teores de argila, matéria orgânica e à capacidade de troca de cátions, e negativamente correlacionados com a acidez. Os objetivos deste estudo foram:

- Estabelecer valores de coeficientes de distribuição (K_d) de metais pesados em solos paraenses;
- Estudar a correlação desses metais com atributos físicos e químicos dos solos;
- Avaliar as correlações dos resultados com os valores já estabelecidos para os solos do Estado de São Paulo.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 O Estado do Pará

O Pará é o segundo maior estado do País, com 1.247.950,003 km² e é o mais populoso da região norte, com 7.588.078 habitantes (IBGE, 2010). A economia baseia-se no extrativismo mineral (ferro, bauxita, manganês, calcário, ouro, estanho) (Figura 1), vegetal (madeira), agricultura, pecuária, indústria e turismo. Mais de US\$ 24 bilhões deverão ser investidos no setor de mineração no Pará de 2011 a 2015. Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2011), a previsão de investimentos, no mesmo período, na mineração nacional é de US\$ 64,8 bilhões. Desse montante, 37,1% serão direcionados ao Pará, que será o estado com maior aporte de recursos.

A mineração é atividade preponderante na região sudeste do estado, sendo Parauapebas a principal cidade produtora. A atividade pecuária está mais presente no sudeste do estado, enquanto a agricultura é mais intensa no nordeste. O estado do Pará é o maior produtor de pimenta-do-reino do Brasil e está entre os primeiros na produção de coco da Bahia. São Félix do Xingu é o município com maior produção de banana do País (GOVERNO DO ESTADO DO PARÁ, 2011). As unidades de conservação (federais, municipais e particulares) mais as terras indígenas (identificadas, demarcadas, homologadas ou registradas) correspondem a 57% da superfície do Estado (SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE – SEMA, 2011).

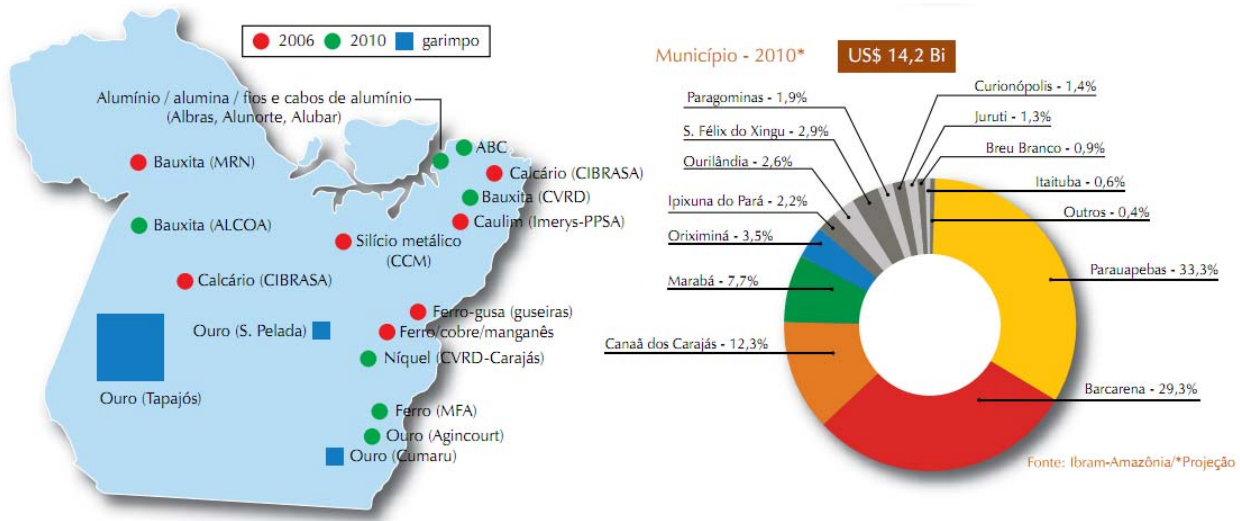


Figura 1 - Principais reservas minerais do estado do Pará

2.1.2 Elementos potencialmente tóxicos - Metais Pesados

Os elementos estão, naturalmente, presentes no ambiente (Tabela 1), e muitos deles são essenciais às plantas e ao homem. O incremento nos níveis deles nos solos ocorrem, principalmente, por fontes antropogênicas. O termo “metal pesado” (ALLOWAY, 1995) ou “elemento traço / metal traço” (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001) é aplicado a um grupo de elementos que incluem metais, semimetais e não metais, e são designados como elementos com densidades atômicas maior que 5 g cm^{-3} ou que possuem número atômico maior que 20 (MARQUES et al., 2002). Dentre os mais comumente encontrados em casos de contaminação do solo e que apresentam sérios riscos à saúde humana e ao ambiente destacam-se arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni), selênio (Se), e zinco (Zn). Apesar de alguns destes elementos serem classificados como não-metal (Se) e semi-metal (As), os princípios químicos que governam seu comportamento no solo são similares àqueles dos metais (McBRIDE 1994; CAMARGO et al., 2001). Alleoni et al. (2005) revisaram a evolução e os processos que controlam a dinâmica dos metais pesados em solos.

Tabela 1- Conteúdo médio natural de elementos potencialmente tóxicos nos principais tipos de rochas e na solução do solo

Elemento	Crosta Terrestre	Rochas Ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo
		Ultramáficas	Máficas	Graníticas	Carbonatos	Arenitos	Folhelhos	
-----mg kg ⁻¹ -----								mmol L ⁻¹
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	0,01
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	0,08
Cr	100	2980	200	4	11	35	90	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	0,0005
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	0,005
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	0,08

Fonte: Soares (2004), adaptado de Alloway (1995) e Wolt (1994)

2.1.3 Reações de adsorção

As reações entre os metais pesados e as partículas do solo envolvem fenômenos de adsorção, dessorção, precipitação, complexação, oxi-redução, dissolução etc. (Figura 2), e são responsáveis pelo seu destino e mobilidade (SPARKS, 1999). Embora todas estas reações possam ocorrer simultaneamente, são os mecanismos de adsorção que controlam a disponibilidade e a solubilidade dos metais no solo (FORD et al., 2001). A adsorção resulta da acumulação de uma substância na região limítrofe entre fases (sólido-sólido, sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás ou líquido-líquido) (SPOSITO, 1989). A natureza dos constituintes minerais e orgânicos é determinante ao acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; BRADY; WEIL, 2004). Em decorrência, há formação de um gradiente de concentração na interface da substância adsorvida (adsorvato) sobre a qual ocorre a adsorção (adsorvente).

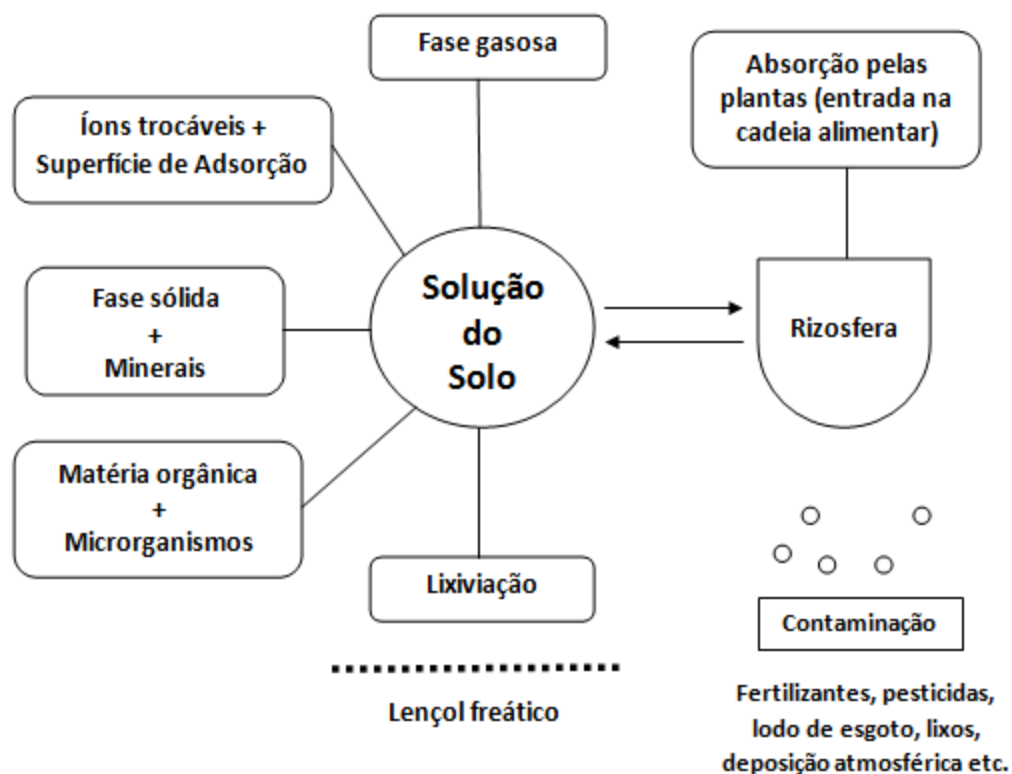


Figura 2 – Representação da dinâmica de equilíbrio que ocorre nos solos; modificado de Lindsay (1979), Alloway (1995) e McBride (1994)

Diversos mecanismos estão envolvidos na adsorção dos elementos, destacando-se a troca iônica (adsorção não-específica), a adsorção específica (quimissorção) e a complexação com o material orgânico do solo (CAMARGO et al., 2001). Por exemplo, os cristais de caulinita (argilomineral comum nos solos) desenvolvem dois tipos de superfície: arestas, que apresentam posições passíveis de adsorção não-específica e/ou específicas; e superfícies planas, as quais, favorecem a troca iônica. Pelo fato de a adsorção reduzir a energia livre dos átomos ou moléculas, ela também reduz sua atividade química. As mais importantes interfaces envolvidas na adsorção de metais pesados em solos são, predominantemente, os colóides orgânicos e os inorgânicos, como os minerais de argila, óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos metálicos, fosfatos e carbonatos (McBRIDE, 1994; SPARKS, 1995).

As interações entre íons ou moléculas presentes na solução do solo com grupos funcionais de superfície podem formar complexos de esfera-externa (outer-sphere), quando não ocorre ligação de coordenação, o que diminui a energia da interação, por causa da interposição de pelo menos uma molécula de água, ou de esfera-interna (inner-sphere) onde não há molécula

de água interpondo o grupo funcional, sendo caracterizado por ligações fortes (covalentes). Com base na teoria ácido-base de Arrhenius (ácido libera H^+ e base OH^-), de Bronsted e Lowry (hidrônio, H^+ solvatado) e de Lewis (ácido aceita elétron e base doa elétron), Pearson (1963) estabeleceu o princípio chamado de ácidos e bases, moles e duros (o termo duro indica alta eletronegatividade, baixa polaridade e pequeno raio iônico, enquanto o termo mole indica o contrário). Grupos funcionais que apresentam ligações com N, S e P (bases moles) têm maior preferência por Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} do que por Ni^{2+} e Cu^{2+} (ALLEONI et al., 2005). Variações pequenas de pH e/ou do potencial de óxirredução (Eh) podem causar grandes modificações nesse sistema (LINDSAY, 1979).

Ao entrar no solo, o soluto pode ser adsorvido rapidamente nas superfícies mais próximas, ou lentamente, à medida que se difunde através dos microporos, alcançando superfícies mais distantes ou sítios intracristalinos (HARTER; NAIDU, 2001). Pelo processo de adsorção, os metais são removidos da solução do solo e retidos na superfície da fase sólida. Por isso, a adsorção é considerada o mais importante processo no controle do comportamento de metais em solos (SPOSITO, 1989; McBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995; SPARKS, 1995). Soares e Casagrande (2009) apresentaram boa revisão sobre o assunto.

2.1.4 Isotermas de adsorção

Desde a isoterma de Carl Boedeker (1859), e passando pela obra “*Die Absorption*” de Jakob Maarten van Bemmelen (1910), considerado por Carl Wilhelm Wolfgang Ostwald um dos fundadores da teoria de adsorção em soluções, até chegar nas isotermas mais famosas como a de Hebert Max Finlay Freundlich que, em 1906, interpretou a isoterma de Boedeker (GILES, 1973) e ganhou notoriedade a partir da obra “*Colloid & Capillary Chemistry*” (1922); Irving Langmuir (1918); Stephen Brunauer, Paul Hug Emmett e Edward Teller – BET (1938), as isotermas de adsorção vêm, cada vez mais, sendo empregadas em diferentes matrizes. Em estudos sobre contaminação ambiental, as de Langmuir e Freundlich são as mais comuns (DABROWSKI, 2001).

Baseado na classificação proposta por Giles et al. (1974): Isotermas tipo-S apresentam inclinação inicial da curva que aumenta com a concentração do soluto. Isso indica que, em baixas concentrações, a superfície tem baixa afinidade pela substância adsorvida, mas esta afinidade aumenta em maiores concentrações. A isoterma tipo-L (L = Langmuir) é caracterizada

por um decréscimo na inclinação da curva, à medida que o número de sítios disponíveis para adsorção diminui, devido ao recobrimento da superfície adsorvedora, ou seja, em baixas concentrações, a superfície tem alta afinidade pela substância adsorvida, e esta afinidade diminui em maiores concentrações. A tipo-H (H = high) indica alta afinidade do adsorvato à superfície adsorvente (característica de complexos de esfera-interna, adsorção específica). Na isoterma tipo-C (C = constante), os íons ou moléculas adsorvidas são distribuídos entre a interface de contato sólido-solução, sem nenhuma ligação específica entre eles (Figura 3).

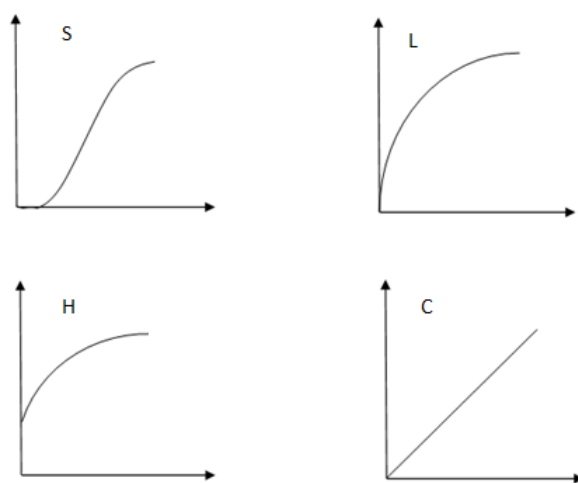


Figura 3 – Ilustração dos tipos de isotermas de adsorção (S – sigmoidal; L – Langmuir; H – high; C- constante)

A isoterma de Langmuir (1918), baseada na cinética dos gases, pressupõe que: i) a superfície de adsorção é homogênea; ii) a adsorção é localizada, ou seja, em sítios específicos; iii) os sítios de adsorção são finitos. Uma vantagem desse modelo é a possibilidade de se obter um valor estimado da adsorção máxima. A equação de Langmuir é a seguinte:

$$q = \frac{KCb}{1 + KC}$$

em que: q é a quantidade adsorvida (mg kg^{-1}); C é a concentração do metal na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); K é uma medida da afinidade do adsorvato pela superfície (L kg^{-1}); b representa a máxima adsorção do adsorvato.

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pode descrever resultados experimentais de adsorção sem sólida base teórica. Sua forma não linear é:

$$q = K_f C^n$$

em que q é a quantidade de soluto retida pelo solo; C é a concentração do soluto na solução; K_f é o coeficiente de Freundlich e n é um parâmetro adimensional.

A isoterma de Freundlich também pode ser linearizada pela aplicação de logaritmos em ambos os lados da equação:

$$\text{Log}q = \text{Log}K_f + n\text{Log}C$$

Quando $\text{Log}q$ é plotado no eixo y contra $\text{Log}C$ no eixo x , a linha reta de ajuste possui uma inclinação n , cujo intercepto é K_f . A isoterma de Freundlich pressupõe que: i) a superfície de adsorção é heterogênea; ii) a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato.

2.1.5 Coeficiente de distribuição K_d

O K_d é obtido na forma linear da isoterma de Freundlich (tipo C). Nestas condições, ou seja, quando o n da equação de Freundlich for igual a 1, a isoterma torna-se linear, passando a ser denominado modelo do coeficiente de distribuição. Por definição, K_d expressa a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de sólidos e a quantidade de adsorvato remanescente na solução de equilíbrio (EPA, 1999): $K_d = q/C$, em que K_d é o coeficiente de distribuição ($L\text{ kg}^{-1}$). Altos valores de K_d indicam que o adsorvato foi adsorvido pela fase sólida, enquanto baixos valores indicam que a maior parte do adsorvato está em solução, disponível para transporte e para reações biogeoquímicas (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988; STRANDBERG; FORTKAMP, 2005).

Nos modelos simples de equilíbrio mais utilizados para avaliação de risco, como a isoterma de Freundlich, da qual deriva o índice K_d , somente as reações rápidas de troca e de complexação são consideradas. No entanto há grande variabilidade na forma de derivação do K_d : Camargo (2005), trabalhando com solos contaminados, utilizou a relação direta entre a concentração do metal adsorvido e em solução de equilíbrio. Covelo et al., (2008) e Vega et al., (2008), utilizaram variações do K_d (K_d_{sp} , K_d_{100} e K_d_{300}), sem serem derivados da linearização das isotermas; Gomes et al., (2001) e Shaheen et al. (2009) também utilizaram variações do K_d (K_d_{25} , K_d_1), mas obtiveram a partir da linearização da isoterma de Freundlich.

Soares (2004) obteve o K_d a partir da inclinação da parte linear da curva da isoterma de Freundlich.

Há consenso na literatura que o conteúdo total de metal no solo não é uma boa medida da biodisponibilidade em curto prazo, assim como não é ferramenta muito útil para determinar o risco potencial da contaminação do solo. Por outro lado, não há consenso sobre o índice de disponibilidade “ideal” que deve ser usado como alternativa ao conteúdo total (SAUVÉ et al., 2000). Os fenômenos de adsorção são considerados os principais mecanismos que governam a mobilidade de metais pesados nos solos. Por isso, é conveniente o uso do parâmetro K_d , que, além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, fornece uma avaliação das propriedades de adsorção, que permite comparar solos e/ou elementos, sendo imprescindível em modelos de previsão de risco ambiental (STAUNTON, 2001).

Diversos autores têm mostrado a habilidade destes modelos em prever fenômenos de adsorção de vários elementos por solos intemperizados da região tropical (ALLEONI et al., 1998; ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001; DIAS et al., 2001; MESQUITA, 2001; SOARES, 2004), o que pode suportar a credibilidade dos valores de K_d para tais solos. A grande variabilidade entre os valores que poderiam ser usados para prever a mobilidade e a biodisponibilidade de metais pesados, incluindo o coeficiente K_d , é atribuída a vários fatores, entre os quais a natureza dos constituintes minerais e orgânicos, a natureza do metal, a composição e o pH da solução do solo e a cinética das reações (CAMARGO et al., 2001; MORERA et al., 2001). A dependência dos valores de K_d em relação aos atributos do solo conduziu a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) a estabelecer valores genéricos para o coeficiente de distribuição (EPA, 1996).

De acordo com a “Environmental Protection Agency”- U.S. (EPA, 1999), experimentos do tipo “batch” são os mais comuns na obtenção de valores de K_d . Porém, resultados discrepantes ocorrem devido o uso de eletrólitos suporte distintos, como o NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , NaCl , NaOCl , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, acetato de Na e H_2O , de relações sólido-solução que podem variar de 1:1 a 1:100 e, sobretudo, da variação da força iônica, cuja faixa é de 0,5-300 mmol L^{-1} (SOARES; CASAGRANDE, 2009). Por isso, a padronização de um protocolo experimental foi sugerida por Harter e Naidu (2001) indicando o uso de força iônica a 0,01 mol L^{-1} , NaNO_3 como eletrólito suporte, pH entre 5,5 e 6,0 e temperatura na faixa de 25 ± 3 °C.

Valores de coeficientes de distribuição são muito utilizados para cálculos de parâmetros relacionados ao potencial de contaminação (Tabela 2). Nesse sentido, agências comprometidas com a preservação ambiental fazem uso desses valores, introduzindo-os em modelos de avaliação de risco (HINZ, 2001), como o C-SOIL, implementado e usado pelo órgão de proteção e planejamento ambiental da Holanda (VROM, 1994) e adotado pela Cetesb para as condições do Estado de São Paulo, principalmente na definição dos valores de intervenção (CETESB, 2001).

Tabela 2 - Exemplos de modelos de avaliação de risco que dependem do cálculo do coeficiente de distribuição K_d (Fonte: Mouta, 2007)

Parâmetro	Equação	Aplicação	Referência
Fator de retardação química (R_f)	$R_f = 1 + (\rho/\eta_e)K_d$	Descreve a velocidade do contaminante em relação à velocidade linear do fluxo de água ao longo do perfil do solo	van Genuchten & Wierenga (1986)
Coefficiente de distribuição normalizado para a matéria orgânica (K_{oc})	$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$	Avalia a contaminação por contaminantes hidrofóbicos não-ionizáveis, contaminantes orgânicos	EPA (1996); Mott (2002)
Fator de bioacumulação (FBA)	$\ln FBA = 2,67 - 1,2 \times \ln K_d$	Calcula o risco pela via de exposição por ingestão, decorrente da absorção dos contaminantes presentes na solução do solo pelas raízes ou pela deposição de partículas de solo contaminadas nas folhas	EPA (1996)
Máxima Concentração Permitida no solo (MCP)	$MCP_{solo} = BC_{solo} + (MAP_{\text{água}} K_{d\text{solo}})$	Máxima concentração para a derivação de padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas	Crommentuijn et al. (2000)

ρ = densidade do solo (g cm^{-3}); η_e = porosidade efetiva do meio sob saturação; f_{oc} = fração de carbono orgânico do solo (kg kg^{-1})
MCP = máxima concentração permitida; BC = teores naturais (background concentration); MAP = máxima adição permitida.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Solos

Os solos foram selecionados, primeiramente, pela representatividade e distribuição dentro do estado do Pará, buscando compor um conjunto heterogêneo quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos. Outro critério baseou-se na escolha dos municípios de maior população do Estado, por apresentarem maior probabilidade de contaminação e os municípios com influência da extração mineral e de maior atividade agrícola e industrial (Figura 4 e Tabela 3). As amostras foram coletadas de forma a representar as classes de solos e com abrangência

geográfica, sendo coletados: Latossolo, Argissolo, Gleissolo, Neossolo, Nitossolo, Plintossolo, além de um grupo específico de solos conhecidos como Terra Preta de Índio.

Em cada local foi selecionada uma área homogênea nos quais foram alocados aleatoriamente três pontos. Nesses pontos foram coletadas, com trados e/ou sondas de aço inoxidável, 10 amostras simples para formar uma amostra composta. Sendo que as três amostras foram homogeneizadas para formar uma amostra que será utilizada para a obtenção dos valores de Kd.

Coletaram-se as amostras na camada superficial (0 a 0,2 m), de acordo com procedimentos padrões adotados pela Cetesb (2001), de forma a evitar contaminação das amostras. Após secagem, as amostras foram peneiradas em malha de 2,0 mm de abertura, de aço inoxidável, e acondicionadas em embalagens devidamente identificadas. As amostras foram coletadas em áreas adjacentes a matas nativas ou reflorestamento antigo, o que minimizou a possibilidade de escolha de áreas que tenham sofrido efeito antrópico num passado recente (SINGH; STEINNES, 1994).

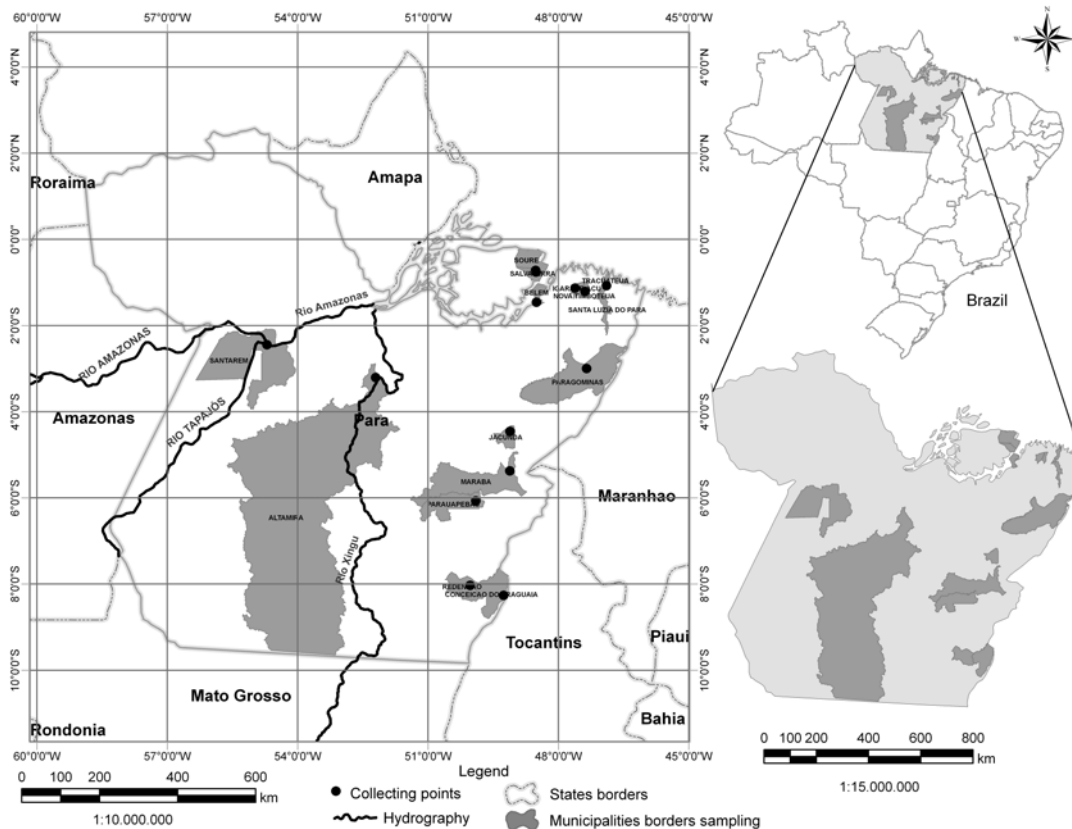


Figura 4 - Localização das áreas de amostragem de solo no Estado do Pará

Tabela 3 – Identificação e localização dos solos selecionados para o estudo^a

Solos	Local	Localização	
Latossolo Amarelo (LA-1)	Belém	1° 41' 10" S	48° 32' 24" W
Latossolo Amarelo (LA-2)	Paragominas	2° 59' 45" S	47° 21' 10" W
Latossolo Amarelo (LA-3)	Santarém (Flona do Tapajós)	2° 24' 52" S	54° 42' 36" W
Latossolo Amarelo (LA-4)-TPI	Igarapé-Açu	0° 45' 12" S	48° 31' 00" W
Latossolo Amarelo (LA-5)	Tracuateua	1° 08' 54" S	46° 58' 50" W
Latossolo Vermelho Amarelo (LVA-1)	Marabá (Prq. Zoobotânico)	5° 23' 27" S	49° 04' 17" W
Latossolo Vermelho Amarelo (LVA-2)	Santarém (Rio Tapajós)	2° 00' 15" S	54° 30' 15" W
Latossolo Vermelho Amarelo (LVA-3)	Parauapebas	6° 00' 03" S	49° 00' 55" W
Latossolo Vermelho Amarelo (LVA-4)	Redenção	8° 07' 22" S	49° 53' 52" W
Latossolo Vermelho Amarelo (LVA-5)	Conceição do Araguaia	8° 20' 20" S	49° 39' 02" W
Argissolo Amarelo (PA-1)	Igarapé-Açu	1° 07' 00" S	47° 37' 00" W
Argissolo Amarelo (PA-2)	Santarém (Flona do Tapajós)	2° 11' 00" S	54° 30' 00" W
Argissolo Amarelo (PA-3)	Parauapebas	6° 04' 00" S	49° 54' 00" W
Argissolo Amarelo (PA-4)	Santa Luzia do Pará	1° 19' 03" S	47° 05' 06" W
Argissolo Amarelo (PA-5)	Nova Timboteua	1° 11' 16" S	47° 22' 36" W
Argissolo Amarelo (PA-6)	Jacundá	4° 22' 53" S	49° 05' 52" W
Nitossolo Vermelho (NV)	Altamira	3° 17' 41" S	52° 34' 13" W
Neossolo Quartzarênico (RQ)	Ilha do Mosqueiro (Belém)	1° 09' 00" S	48° 29' 00" W
Plintossolo Háptico (FX)	Salvaterra (Ilha de Marajó)	0° 52' 21" S	48° 38' 09" W
Gleissolo Háptico (GX-1)	Santarém (Rio Amazonas)	2° 26' 00" S	54° 43' 00" W
Gleissolo Háptico (GX-2)	Soure (Ilha de Marajó)	0° 39' 38" S	48° 29' 02" W

^aTPI = Terra-Preta-de-Índio; solos classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS) (EMBRAPA, 2006)

2.2.2 Análises químicas, físicas e complementares

As análises químicas e físicas foram: pH em água e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ (1:2,5); cálcio, magnésio e alumínio trocáveis, extraídos com solução de KCl 1 mol L⁻¹; Ca e Mg quantificados por espectrofotometria de absorção atômica, e Al trocável, por titulação com solução NaOH 0,025 mol L⁻¹; K foi extraído com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ e quantificado por fotometria de chama; P disponível extraído com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ (Mehlich-1) e determinado por colorimetria; matéria orgânica (MO) por colorimetria (RAIJ et al., 2001; CANTARELLA; QUAGGIO, 2001); e granulometria (GEE; OR, 2002). De posse dos resultados obtidos das análises químicas foram calculadas a soma de bases trocáveis (SB), a capacidade de troca catiônica total (CTC) e as saturações por bases (V%) e por alumínio (m%) (Tabela 4).

Tabela 4 – Resultados das análises químicas dos solos estudados

Solos	pH		Δ pH	MO g kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC _{pH 7}	CTC _e	V	m
	H ₂ O	KCl													
Latossolos															
LA-1	3,9	3,8	-0,1	22,6	6,7	0,3	1,7	0,8	13,5	53,1	2,8	56,0	16,3	5	83
LA-2	4,4	4,0	-0,4	27,3	1,0	0,8	6,7	4,3	10,1	46,3	11,8	58,0	21,9	20	46
LA-3	4,0	3,7	-0,3	23,3	2,6	0,6	1,3	1,7	18,4	67,4	3,6	71,0	22,1	5	84
LA-4 (TPI)	4,8	4,3	-0,5	28,5	13,4	0,5	47,4	5,8	2,1	54,5	53,8	108,2	55,9	50	4
LA-5	4,3	3,6	-0,7	14,3	1,8	0,0	0,8	0,4	6,6	22,2	1,3	23,5	7,9	5	84
LVA-1	3,7	3,5	-0,2	27,9	3,1	1,7	0,7	1,9	36,8	54,6	4,3	58,9	41,1	7	90
LVA-2	5,5	4,9	-0,6	18,0	1,9	1,4	51,4	6,9	1,3	15,2	59,7	74,9	61,0	80	2
LVA-3	4,4	4,1	-0,4	28,5	0,8	1,0	14,5	3,9	5,9	58,4	19,3	77,7	25,2	25	23
LVA-4	4,9	4,1	-0,8	16,7	1,4	0,1	8,1	1,8	7,0	22,7	10,0	32,7	17,0	31	41
LVA-5	5,3	4,6	-0,7	25,1	2,2	0,0	59,4	10,9	1,5	24,8	70,3	95,1	71,8	74	2
Argissolos															
PA-1	4,7	4,2	-0,5	17,7	2,3	0,4	13,9	3,3	2,2	29,1	17,6	46,7	19,8	38	11
PA-2	3,9	3,6	-0,2	14,0	4,3	0,2	-	0,2	7,5	43,4	0,4	43,8	7,9	1	95
PA-3	4,5	4,1	-0,5	18,3	3,4	1,1	8,2	2,5	6,1	44,5	11,8	56,4	17,9	21	34
PA-4	4,1	3,5	-0,6	20,8	1,3	0,1	3,1	0,9	8,9	37,7	4,0	41,7	13,0	10	69
PA-5	4,4	3,8	-0,6	16,7	1,5	0,0	5,1	1,2	4,4	22,3	6,4	28,7	10,7	22	41
PA-6	4,6	4,0	-0,6	18,6	0,9	0,1	4,2	2,0	7,8	28,1	6,3	34,4	14,1	18	55
Nitossolo															
NV	5,0	4,9	-0,1	19,8	0,7	0,8	57,5	13,2	0,8	25,7	71,6	97,3	72,4	74	1
Neossolo															
RQ	3,8	3,6	-0,2	20,5	2,0	0,2	-	-	9,8	37,0	0,2	37,2	10,0	1	98
Plintossolo															
FX	4,9	4,1	-0,7	29,1	0,9	0,3	6,0	1,3	12,7	59,6	7,7	67,3	20,4	11	62
Gleissolos															
GX-1	4,8	4,0	-0,9	17,7	6,4	1,7	109,9	20,5	7,3	35,1	132,1	167,2	139,4	79	5
GX-2	3,5	3,1	-0,3	44,6	19,1	1,1	26,2	35,8	58,4	146,9	63,1	210,0	121,5	30	48

O ataque sulfúrico e alcalino para as determinações dos teores de SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO e TiO₂ foram de acordo com o método descrito pela Embrapa (EMBRAPA, 1997). Utilizaram-se os procedimentos sugeridos por Vettori (1969) para obtenção dos índices Ki e Kr. Para a determinação dos óxidos mal cristalizados (“amorfos”) de Fe, Al e de Mn, seguiu-se o método descrito por Camargo et al., (1986) e detalhado por Loeppert e Inskeep (1996) e por Bertsch e Bloom (1996), no qual empregam-se o oxalato de amônio e ácido oxálico. O método de Mehra e Jackson (1960) foi utilizado para obtenção dos teores de óxidos de ferro “livre” ou cristalino (ditionito-citrato-bicarbonato de sódio) (Tabela 5). Para a determinação da cor seca das amostras, empregou-se o colorímetro MINOLTA[®] ajustado para a escala Munsell (Tabela 6 e Figura 5).

Tabela 5 – Óxido de Fe livre (ditionito-citrato-bicarbonato de sódio), óxidos mal cristalizados (“amorfos”) de Fe, Al e de Mn, e teores de Si, Al, Fe, Mn e Ti obtidos pelos ataques sulfúrico e alcalino, e índices de intemperização

Solos	Fe _{DCB}	Fe _{OX}	Al _{OX}	Mn _{OX}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Ki	Kr
..... g kg ⁻¹											
Latossolos											
LA-1	8,6	1,7	10,4	0,14	32,0	42,3	9,1	0,08	42,6	1,3	1,1
LA-2	24,4	1,4	25,9	0,91	247,0	284,7	35,3	0,24	125,5	1,5	1,4
LA-3	25,8	2,1	19,1	0,24	116,0	166,2	43,3	0,06	58,4	1,2	1,0
LA-4 (TPI)	15,8	2,1	33,4	1,03	45,0	47,7	25,8	0,27	29,9	1,6	1,2
LA-5	8,6	0,6	26,9	0,11	14,0	24,5	13,7	0,03	12,8	1,0	0,7
LVA-1	25,8	1,4	19,7	1,35	89,0	75,4	41,8	0,09	21,7	2,0	1,5
LVA-2	21,5	5,4	10,6	3,68	74,0	78,6	22,2	2,63	22,3	1,6	1,4
LVA-3	100,3	9,2	27,2	2,03	146,0	185,9	172,7	0,29	127,4	1,3	0,8
LVA-4	11,5	0,5	18,1	0,32	69,0	60,7	18,5	0,15	11,6	1,9	1,6
LVA-5	67,4	3,0	15,5	1,74	99,0	101,9	127,1	0,56	292,0	1,7	0,9
Argissolos											
PA-1	8,6	2,0	7,9	0,33	48,0	37,7	17,2	0,06	26,8	2,2	1,7
PA-2	7,2	2,0	5,4	0,19	26,0	34,5	17,0	0,05	8,4	1,3	1,0
PA-3	14,3	2,7	20,3	0,86	87,0	106,2	25,8	0,02	116,6	1,4	1,2
PA-4	10,0	0,5	14,8	0,13	19,0	30,8	21,5	0,05	26,1	1,0	0,7
PA-5	7,2	0,2	5,8	0,19	24,0	31,1	14,8	0,04	23,6	1,3	1,0
PA-6	10,0	0,4	10,3	0,16	38,0	43,5	14,1	0,03	21,7	1,5	1,2
Nitossolo											
NV	107,5	12,4	14,6	6,1	156,0	143,4	139,0	3,46	388,2	1,8	1,1
Neossolo											
RQ	1,4	0,1	5,2	0,3	11,0	18,6	4,6	0,05	16,6	1,0	0,9
Plintossolo											
FX	11,5	1,9	55,2	0,3	45,0	69,0	18,2	0,06	31,2	1,1	0,9
Gleissolos											
GX-1	18,6	3,0	11,6	6,9	142,0	90,3	48,1	0,67	48,9	2,7	2,0
GX-2	12,9	1,7	24,8	0,7	91,0	42,5	20,7	0,10	30,6	3,6	2,8

Tabela 6 – Distribuição granulométrica e cor das amostras de solo conforme a escala Munsell

Solos	Areia	Silte	Argila	Cor (Munsell)		
				Matiz	Valor	Croma
g kg ⁻¹					
LA-1	750	120	130	8,9YR	5,4	2,8
LA-2	80	190	730	0,1Y	6,3	4,0
LA-3	480	40	480	9,3YR	6,3	4,3
LA-4(TPI)	782	79	139	7,8YR	4,4	2,5
LA-5	900	62	38	8,8YR	4,6	2,4
LVA-1	390	340	270	5,5YR	5,4	3,5
LVA-2	292	414	294	5,6YR	4,3	2,9
LVA-3	439	147	414	5,6YR	3,7	4,5
LVA-4	416	106	478	4,6YR	5,6	4,8
LVA-5	453	243	304	5,3YR	4,7	3,5
PA-1	566	92	342	9,3YR	5,2	3,0
PA-2	667	31	302	8,2YR	5,3	2,9
PA-3	619	24	357	8,8YR	5,7	3,3
PA-4	851	60	89	9,0YR	5,1	3,3
PA-5	879	58	63	9,3YR	5,5	3,2
PA-6	706	135	159	7,8YR	5,3	3,7
NV	167	96	737	3,1YR	3,8	2,6
RQ	879	33	88	9,7YR	5,4	1,7
FX	634	175	191	0,9Y	5,6	2,8
GX-1	74	785	141	9,4YR	5,3	2,3
GX-2	243	580	177	0,1Y	4,7	1,3

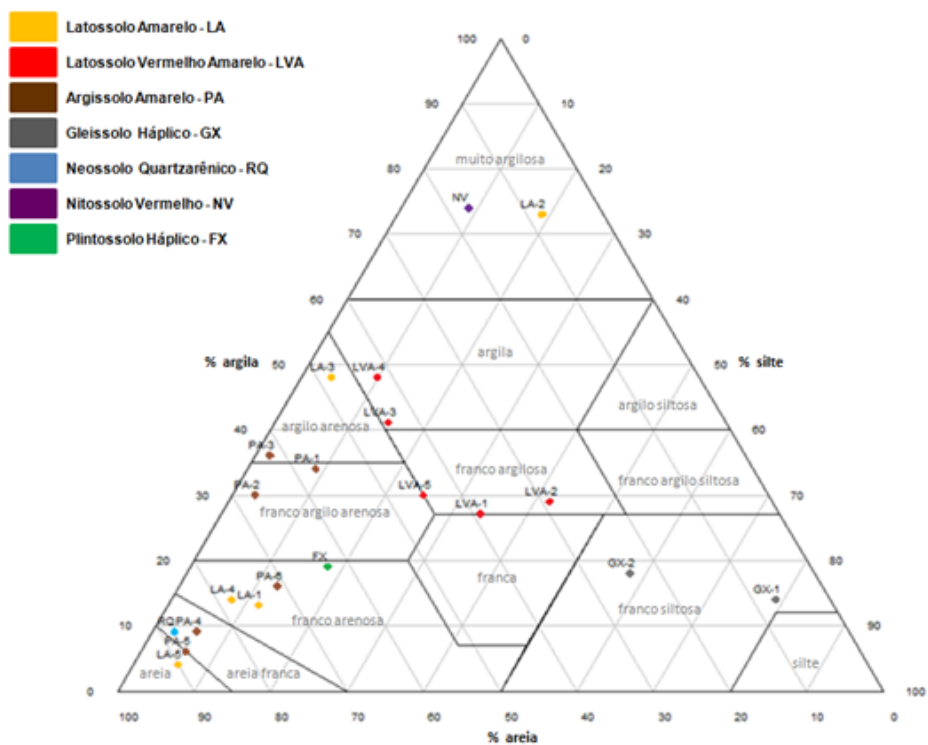


Figura 5 – Diagrama de repartição de classes texturais de horizontes superficiais dos solos do Estado do Pará utilizados nesse estudo

2.2.3 Análises mineralógicas

Para as análises mineralógicas por difração de raios-X (DRX), subamostras foram submetidas a tratamentos prévios com peróxido de hidrogênio e solução de ditionito-citrato-bicarbonato, para eliminação da matéria orgânica e óxidos de ferro, respectivamente (Jackson, 1969). As subamostras de argila saturadas com magnésio e glicoladas, e subamostras saturadas com potássio submetidas às temperaturas de 25, 300 e 500°C foram irradiadas com raios-X em difratômetro (DRX) provido de anôdo de cobre e filtro de níquel (WHITTIG; ALLARDICE, 1986). Outras subamostras de argila, sem os tratamentos de eliminação de óxidos de Fe, foram prensadas em porta amostras na forma de pó para identificação em DRX (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991). A identificação das fases minerais foi efetuada utilizando-se, como material de apoio, a obra de Resende et al. (2005) que trata sobre a mineralogia de solos brasileiros, sob uma abordagem de interpretação e aplicações (Figuras 6 a 9).

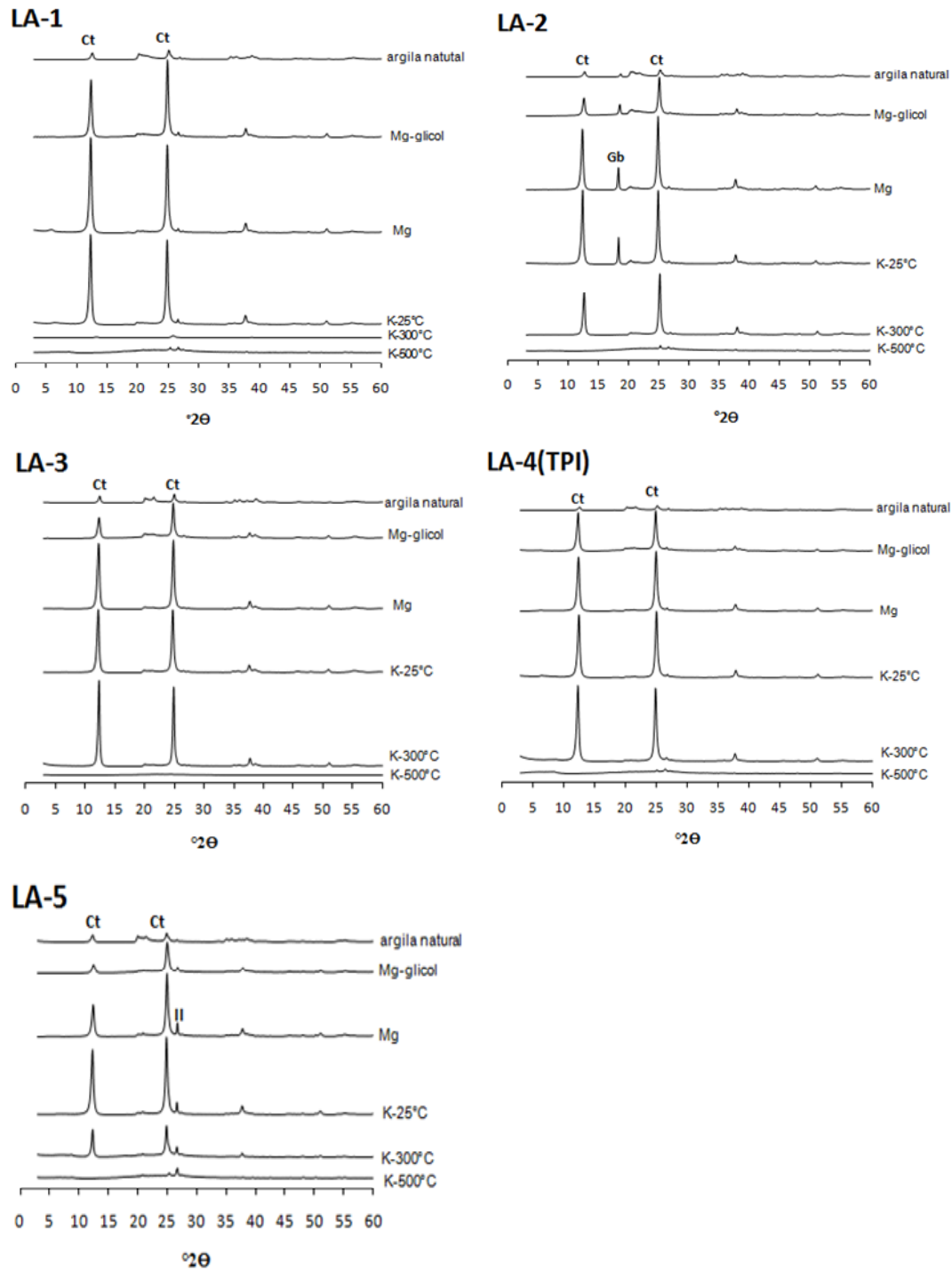


Figura 6 – Difratoigramas de raios-X da fração argila dos Latossolos Amarelos (LA): (Ct) - Caulinita, (II) - Ilita, (Gb) - Gibbsita

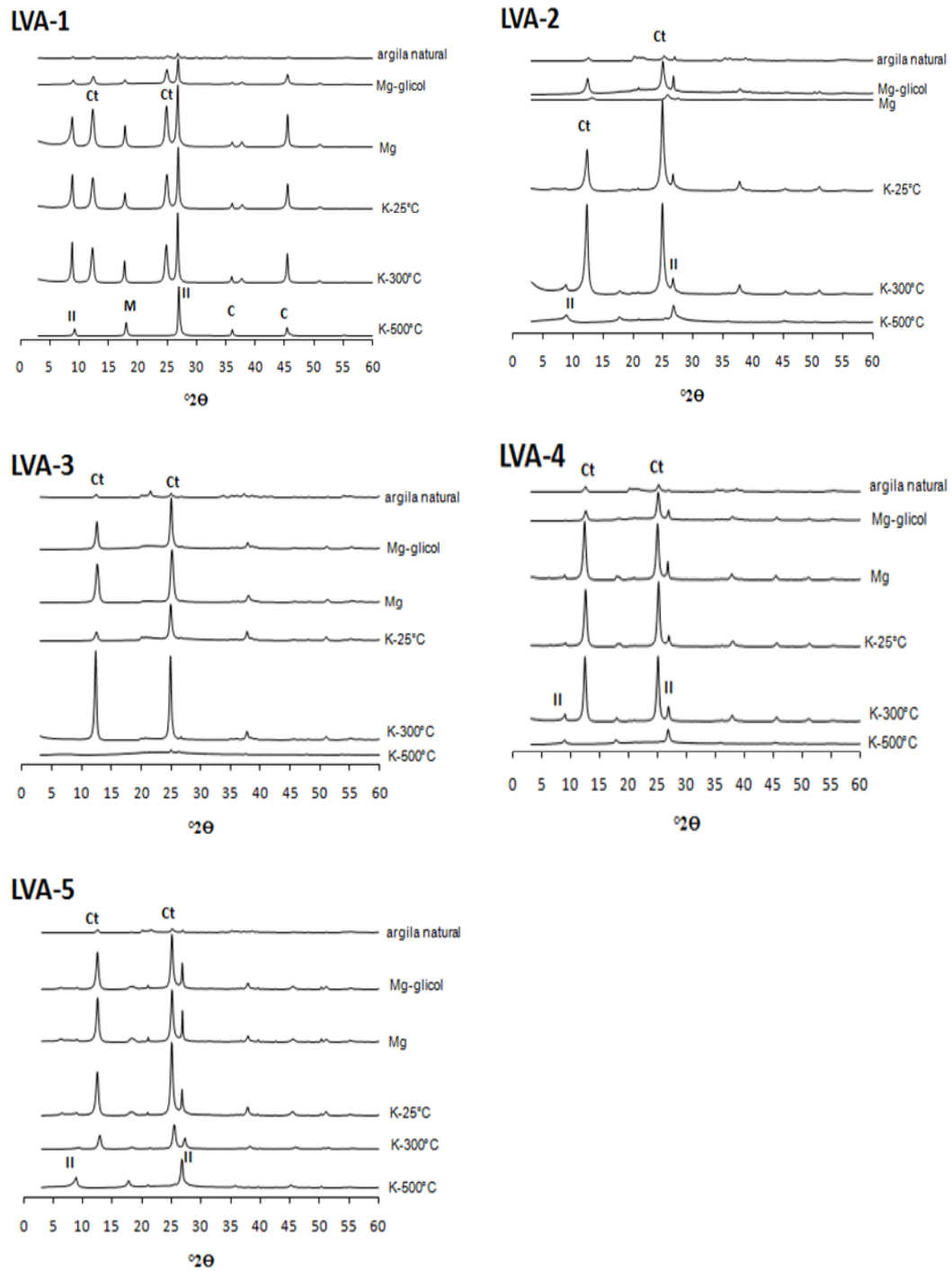


Figura 7 – Difratoigramas de raios-X da fração argila dos Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA): (Ct) - Caulinita, (II) - Ilita, (M) - Muscovita, (C) - Clorita

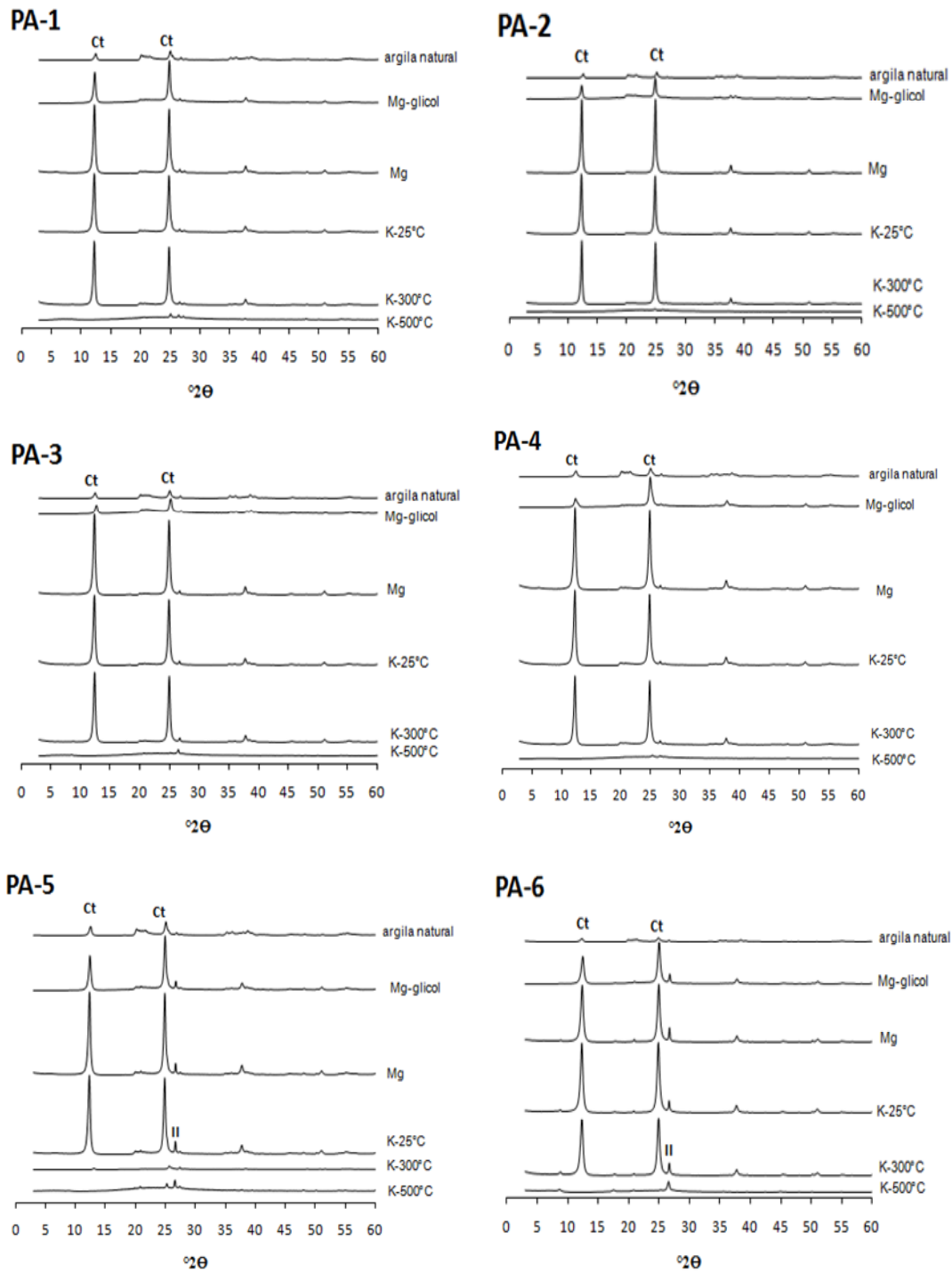


Figura 8 – Difratoqramas de raios-X da fração argila dos Argissolos Amarelos (PA): (Ct) - Caulinita, (II) - Ilita

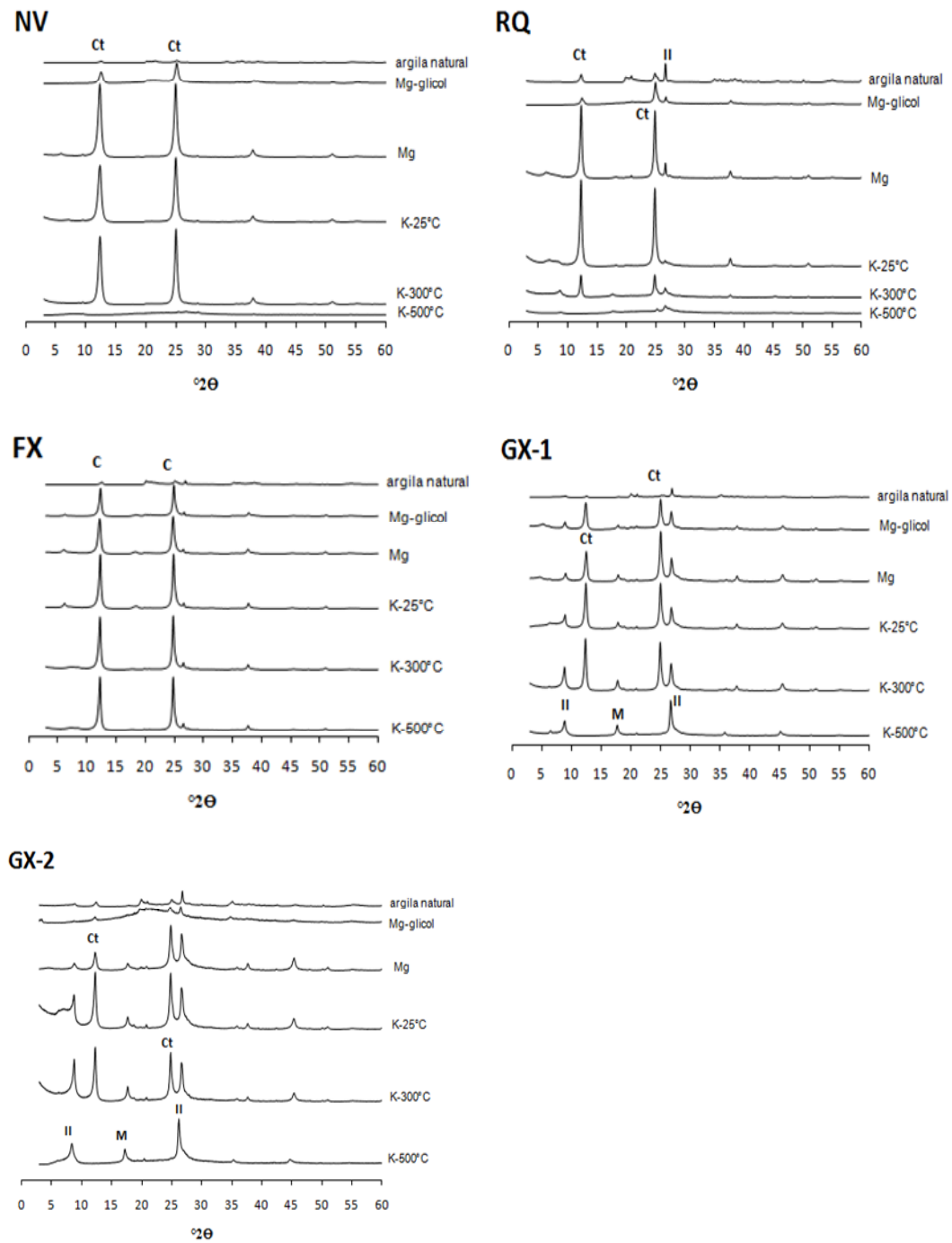


Figura 9 – Difratoigramas de raios-X da fração argila dos solos: Nitossolo Vermelho (NV); Neossolo Quartzarênico (RQ); Plintossolo Háplico (FX) e Gleissolos Háplicos (GX). (Ct) - Caulinita, (II) - Ilita, (C) - Clorita, (M) – Muscovita

2.2.4 Procedimento experimental e determinação analítica

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado, com esquema fatorial 21x 8, constituído por 21 pontos de coletas de solos e 8 metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn). Foram tomados 2,00 g de terra fina seca ao ar, passados em peneira de 2 mm de malha, e foram adicionados 20 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de NaNO₃ (relação 1:10) contendo (0,5; 1,0; 2,5; 5,0 mg L⁻¹), de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn além do tratamento controle, sem adição dos metais. Os metais foram adicionados na forma de sais de nitrato, com exceção do cromo, no qual foi adicionado dicromato, e do mercúrio, no qual foi utilizada ampola padrão 1.000 mg L⁻¹ (Merck®).

O conjunto foi agitado por 24 h em agitador horizontal a 150 osc min⁻¹. Após agitação e subsequente repouso, realizaram-se leituras do pH das soluções sobrenadantes. Em seguida, as soluções foram centrifugadas a 2.000 rpm durante 30 min. Pipetaram-se alíquotas dos sobrenadantes para tubos falcon de 12 ml, que foram preservadas em refrigeradores. As determinações das concentrações dos elementos na solução de equilíbrio foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica AAS (modo Chama) e Forno de Grafite, nos casos de baixos limites de detecção. As análises de mercúrio se deram a partir de injeção em fluxo da amostra em solução carregadora de HNO₃, posteriormente, esta solução foi reduzida na presença de SnCl₂ 2%, reduzindo-se o Hg para a forma de Hg⁰, o qual foi separado da fase líquida na câmara de separação líquido-gasosa (CS), e retirado pelo gás de arraste (argônio). Este vapor de analito foi direcionado para detecção através de uma membrana de Nafion® a fim de reduzir-se a umidade do vapor. As determinações de Hg foram realizadas através da Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS), utilizando-se o detector Merlin (PS Analytical®), os procedimentos analíticos foram de acordo com Morita, Tanaka e Shimomura (1995).

2.2.5 Obtenção do Kd

As concentrações dos metais pesados adsorvidos ao solo foram estimadas utilizando-se a expressão: $q = (C_0 - C_e) FD$, em que q é a quantidade de metal pesado retida pela fase sólida, C_0 é a concentração de metal pesado da solução colocada em contato com o solo, C_e é a concentração de metal pesado na solução após a agitação e FD é fator de diluição, que considera a relação solução/solo ($FD = 20 \text{ mL de solução} / 2 \text{ g de terra} = 10$). Foram elaborados gráficos das concentrações adsorvidas q em função das concentrações de equilíbrio C_e . Utilizou-se o

modelo linearizado da isoterma de adsorção de Freundlich, no qual o K_f foi obtido usando $\exp[\text{Log}(K_f)]$, para a obtenção do coeficiente K_d (Figura 10a).

A obtenção de modelos lineares foram feitos adotando-se a suposição de que a isoterma deve se originar no ponto de origem cartesiano (0,0). Foram considerados lineares os modelos que apresentaram coeficientes de correlação (r) maiores ou iguais a 0,9 (Figura 10b), de onde os valores de K_d foram diretamente extraídos. Como o K_d é teoricamente derivado de um modelo linear, foi necessário, em alguns casos, optar pelo cálculo da inclinação da reta tangente à isoterma (Figura 10c), para que os valores fossem obtidos sob condições semelhantes, ou seja, com o expoente o mais próximo possível da unidade. Assim quando o coeficiente de correlação (r) foi menor que 0,9, utilizou-se a dedução matemática descrita a seguir.

Para determinar a equação da reta tangente a curva $f(x) = b \ln(x) + c$, tal que o ponto $P(0,0)$ pertença a reta r . Como $P \in r$ a única forma para r é $y = a x$.

Sendo r tangente a $f(x)$, tem-se por definição que $\frac{df(x)}{dx} = a$, portanto derivando $f(x)$ em relação a

x , obtém-se

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{b}{x} \quad (1)$$

Assim

$$a = \frac{b}{x} \quad (2)$$

Portanto, o valor de y no ponto que r tangencia a curva $f(x)$ é dado por

$$y = \frac{b}{x} x = b \quad (3)$$

Como no ponto de tangente $y = f(x)$, temos que

$$b \ln(x) + c = b \quad (4)$$

Fazendo simples manipulações algébricas, obtém-se

$$x = e^{\left(\frac{b-c}{b}\right)} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (2), obtém-se o valor de coeficiente angular da reta r

$$a = \frac{b}{e^{\left(\frac{b-c}{b}\right)}} \quad (6)$$

Ou seja,
$$Kd = \frac{b}{e^{\left(\frac{b-c}{b}\right)}}$$

Procedimento similar foi adotado para obtenção do coeficiente de distribuição de metais pesados em solos do Estado de São Paulo (SOARES, 2004).

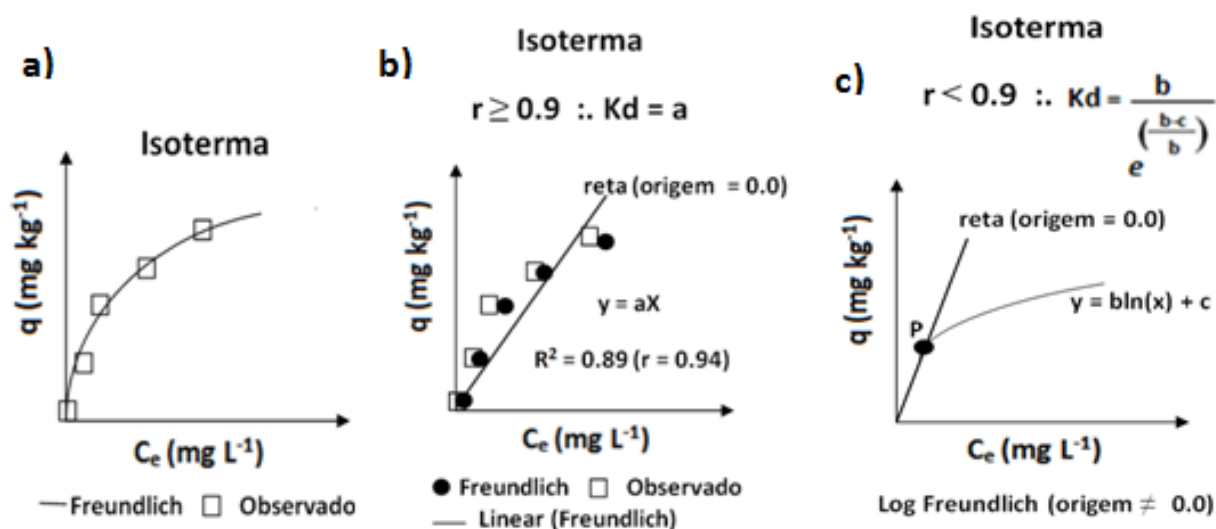


Figura 10 – Formas para obtenção do coeficiente de distribuição

2.2.6 Análise estatística

A contribuição dos atributos dos solos nos valores de Kd para cada metal foi observada por meio de uma matriz de correlação e regressão com o conjunto de atributos do solo (variáveis independentes) e Kd e $\text{Log } Kd$ (variáveis dependentes) para avaliar as relações causa-efeito entre as variáveis. Foi utilizada, ainda, a análise de agrupamento e de componentes principais, no conjunto de solos, para identificar quais variáveis foram responsáveis pela discriminação dos solos em grupos distintos. Análises de variâncias, testes de médias e regressões múltiplas, do tipo passo a passo (“stepwise”) foram realizadas com auxílio do pacote estatístico computacional *Statistica*[®]. Os critérios para valores críticos foram calculados de acordo com Libardi et al. (1996). Para cálculo do limite inferior (Li) e do limite superior (Ls), foi adotado o critério que considera como prováveis resultados discrepantes valores menores do que a diferença entre o quartil inferior (Qi) e 1,5 vez a amplitude interquartilica (Ai), ou seja, aqueles abaixo do Li,

estimados por $Li=Qi-1,5Ai$, e dados com valores maiores do que a soma do quartil superior (Qs) com 1,5 vez a amplitude interquartílica, ou seja, acima do Ls , estimado por $Ls = Qs + 1,5Ai$. Quando os atributos do solo apresentaram valores discrepantes, foi repetida a análise estatística, após eliminação destes resultados. A análise exploratória dos resultados foi feita pela composição de gráficos de caixa do tipo “*boxplot*“, pela verificação de problemas de valores periféricos ou *outliers* e pelo ajuste dos dados à distribuição normal, com base nos testes de Shapiro-Wilk (W).

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Atributos dos solos

Os atributos de solos da região Amazônica variam tanto entre classes de solos como dentro de cada classe (Tabela 4). Os solos da região são ácidos, e os valores de ΔpH são negativos, indicativos de balanço negativo de cargas, sendo que a maior amplitude (-0,85) foi observada no Gleissolo (GX-1). Os teores de matéria orgânica foram mais elevados nos solos GX-2, FX, LA-4(TPI) e LVA-3. Tomando como base as classes de interpretação propostas por Alavarez et al. (1999), apenas o LA-4 (Terra Preta de Índio I) apresentou valor médio de V% (40-60%) dentre os Latossolos Amarelos. No grupo dos Latossolos Vermelhos-Amarelos, o LVA-2 e LVA-5 apresentaram valores altos (60-80%). O NV e o GX-1 também tiveram V% altas. Os solos PA-2 e o RQ tiveram os mais baixos valores de V%.

Os teores de Fe e de Al extraídos pelo ataque sulfúrico foram maiores do que as formas livres e amorfas (Tabela 5). Em solos tropicais da região úmida é comum a cristalização dos óxidos de Fe e Al, por isso ocorrem baixas relações entre as formas livres com as amorfas (extraídas com oxalato de amônio) (MELO et al., 2001). Os valores de $Ki (> 0,75)$ e de $Kr (> 0,75)$ comprovam a predominância de argilominerais do grupo da caulinita (RESENDE; SANTANA, 1988). A composição mineralógica representativa das classes de solos estudados encontram-se nas figuras 6 a 9.

A mineralogia caulínica da fração argila dos solos concorda com os valores de Ki encontrados e com Melo et al. (2006). Em solos que sofrem a influência do lençol freático como os Gleissolos e também, em alguns casos, Plintossolos, destaca-se a presença de minerais primários como a clorita (LIMA et al., 2006). Lima et al. (2006) também consideram comum a presença de illita em solos da Amazônia Ocidental.

2.3.2 Isotermas de Freundlich e coeficientes de distribuição (Kd)

O ajuste dos dados à isoterma de Freundlich foi satisfatório para descrever a retenção de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn nos solos paraenses estudados (Figuras 11 a 18). As curvas de adsorção foram do tipo H (alta afinidade) para o Cd: LA-4(TPI), LVA-5, NV e GX-1 (Figura 11); para Co no LVA-2, LVA-5 e NV (Figura 12); para o Cr apenas no GX-2 (Figura 13); para o Cu no LA-2, LA-4(TPI), LVA-2, LVA-3, LVA-4, LVA-5, PA-1, PA-3, PA-5, PA-6, FX, NV e GX-1 (Figura 14); para o Hg no LA-1, LA-2, LA-4(TPI), LVA-5, PA-5, PA-6, NV, FX, GX-1 e GX-2 (Figura 15); para o Ni no LA-4(TPI), LVA-2, LVA-5, NV e GX-1 (Figura 16); para o Pb em todos os solos (Figura 17); para o Zn no LA-4(TPI), LVA-2, LVA-5, NV e GX-1 (Figura 18). Estas isotermas foram ajustadas para modelos lineares, cujos ajustes redenram coeficientes de correlação acima ou iguais a 0,9 e das quais extraiu-se diretamente o valor de Kd, sem necessidade de aplicação da tangente.

Algumas isotermas ajustaram-se ao tipo L (Langmuir), e nesses casos utilizou-se a fórmula descrita no item 2.2.5 (Figura 10c) para obtenção do Kd. A adsorção de Zn no PA-4 ajustou-se ao tipo C (Constante). Nesse caso, o parâmetro de Freundlich (Kf) e o Kd foram equivalentes. Excelentes ajustes para adsorção de metais pesados e determinação de Kd, por meio da isoterma de Freundlich foram obtidas por Soares (2004) e por Mouta (2007) para solos paulistas. Para o Estado de Minas Gerais, Linhares et al. (2008), testaram os modelos de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de Cd e Pb em Latossolo, Luvisolo, Chernossolo, Cambissolo, Plintossolo e Neossolo, e obtiveram melhor ajuste para o modelo de Freundlich.

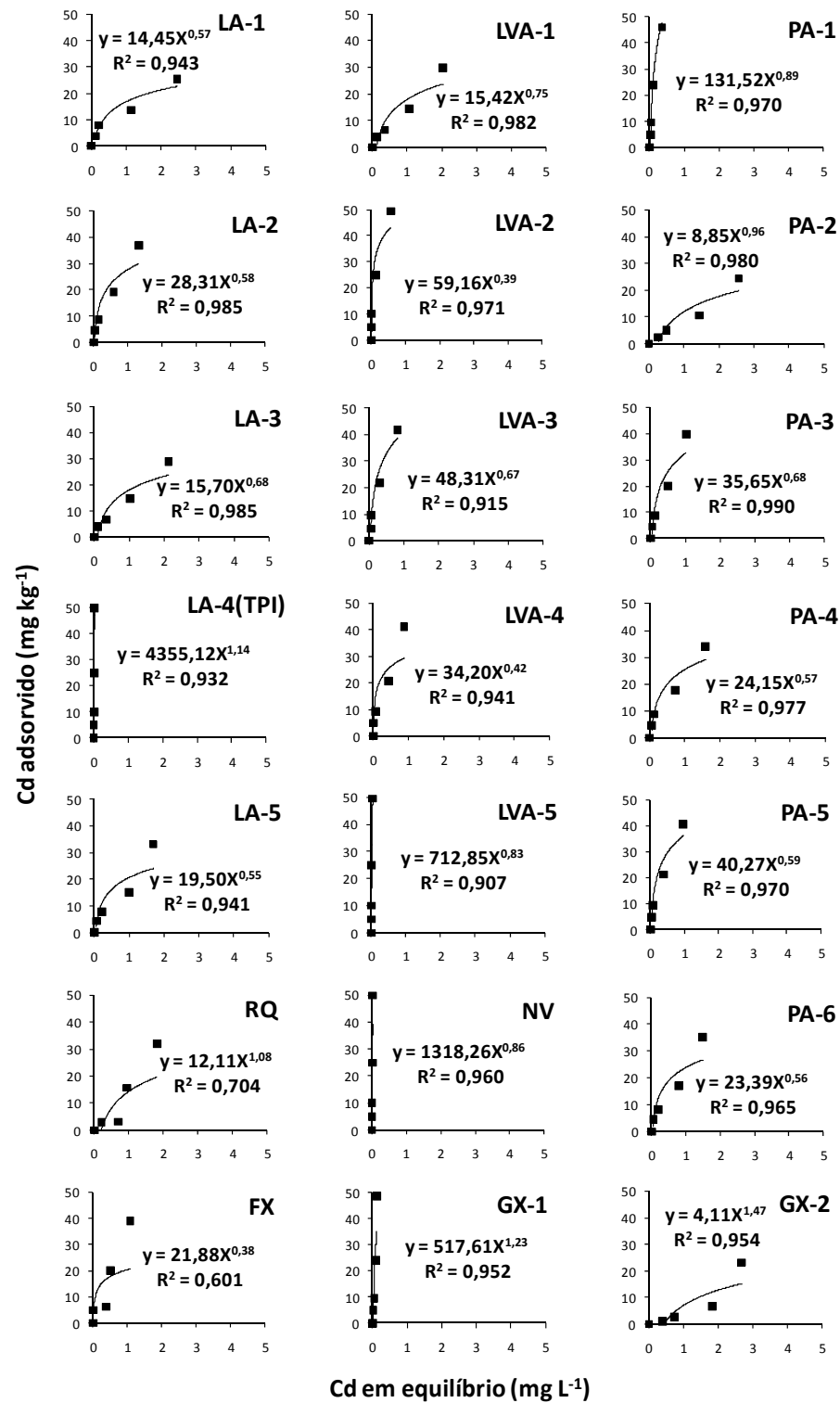


Figura 11 – Isothermas de adsorção de Cd: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

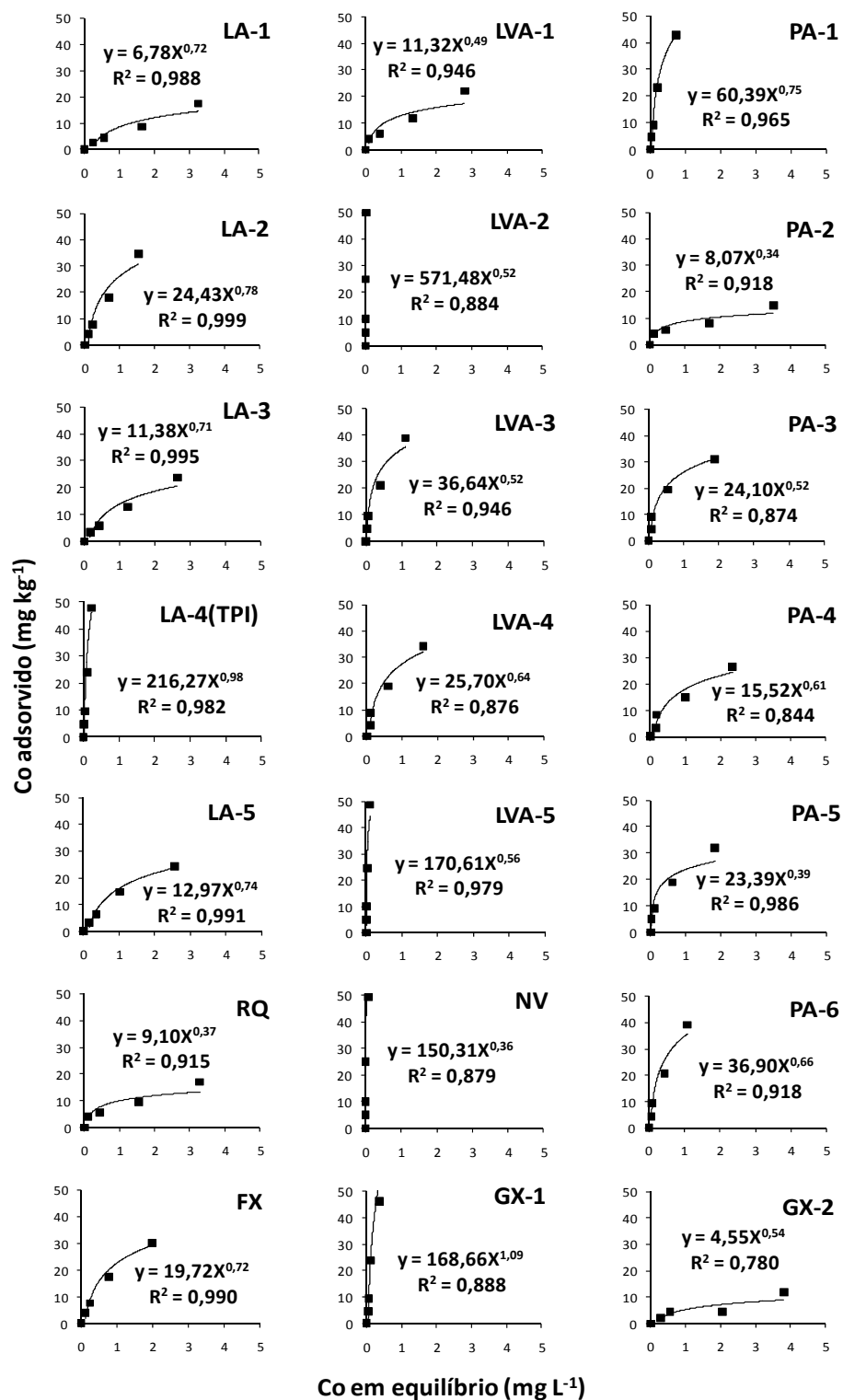


Figura 12 – Isothermas de adsorção de Co: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

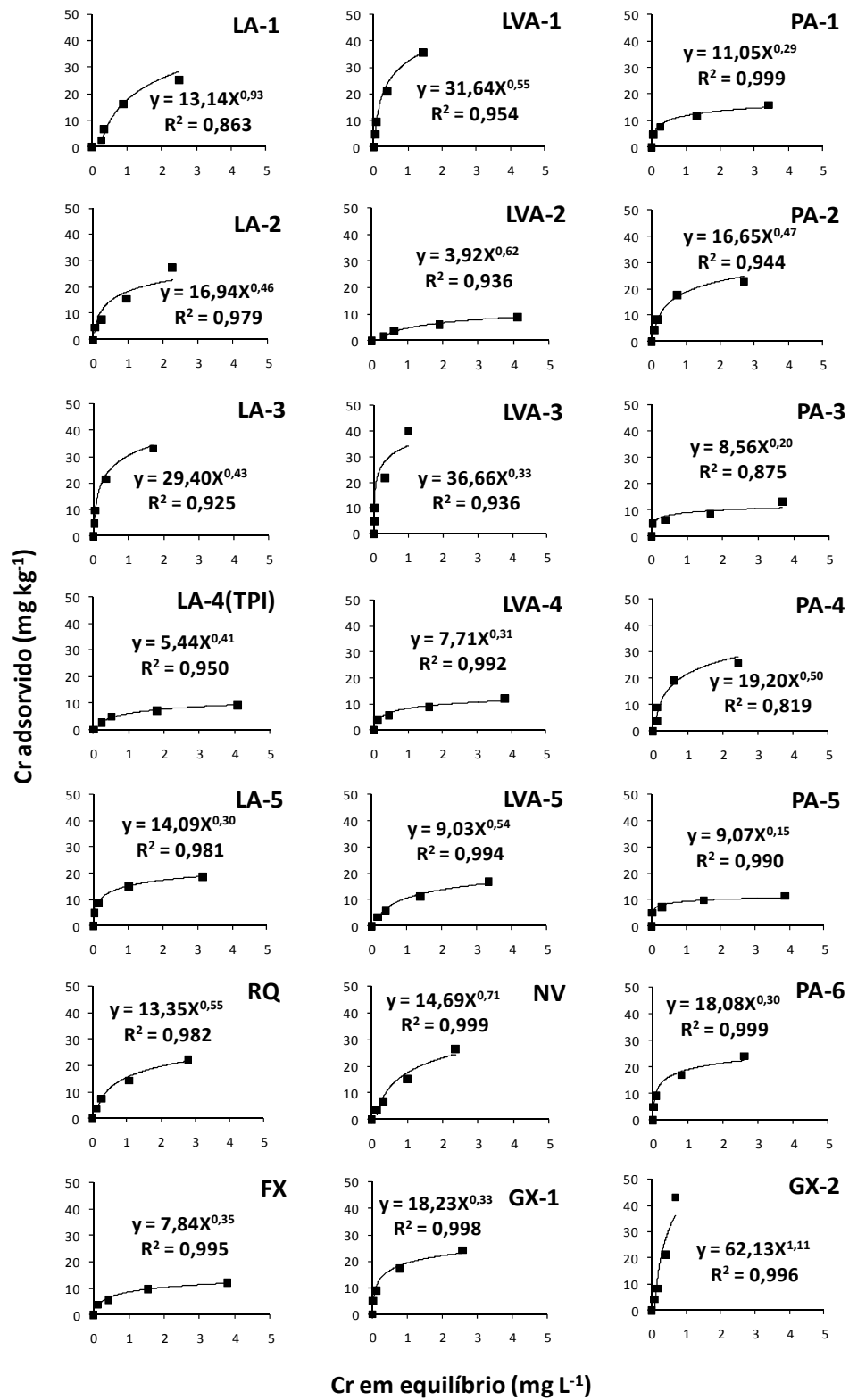


Figura 13 – Isothermas de adsorção de Cr: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

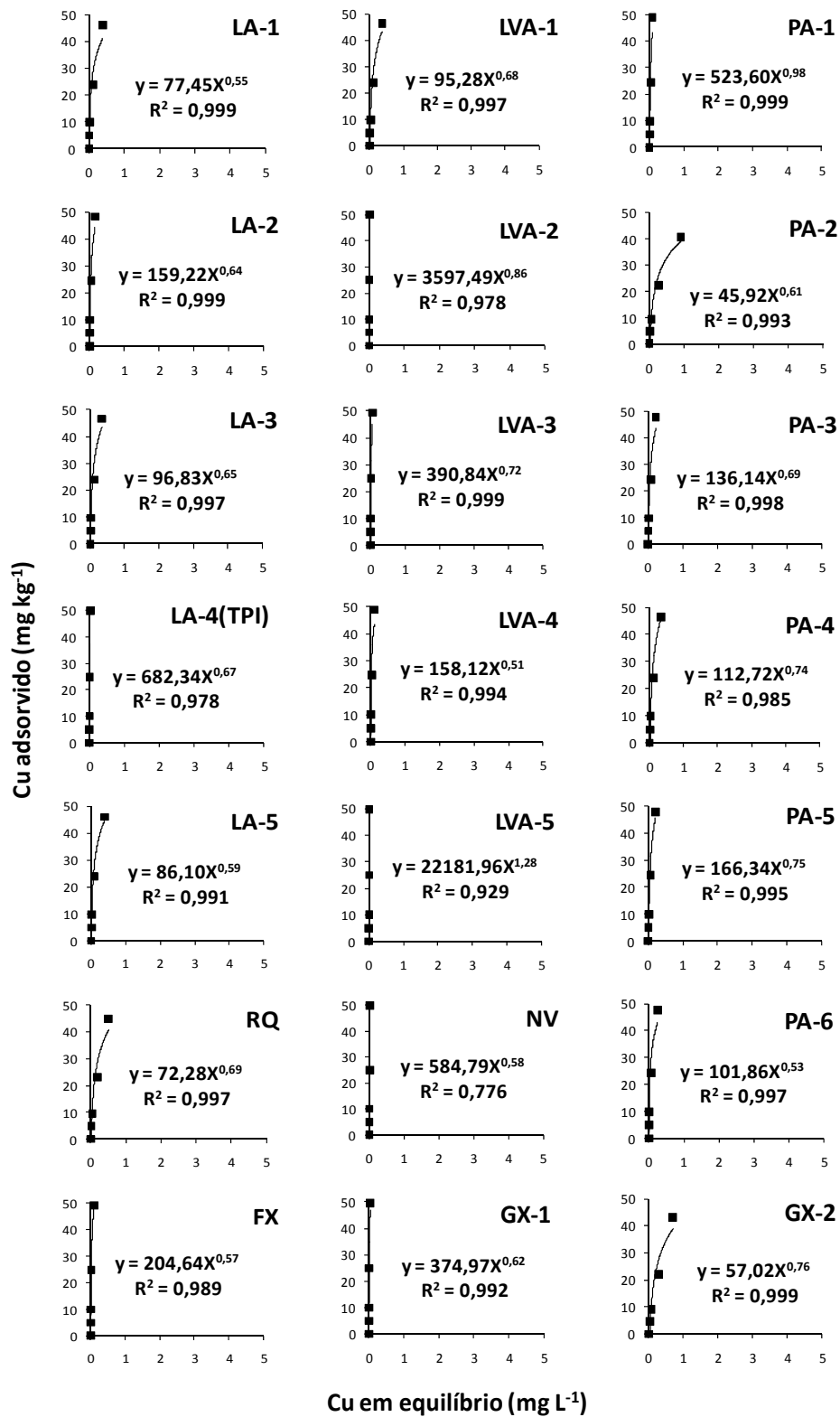


Figura 14 – Isotermas de adsorção de Cu: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

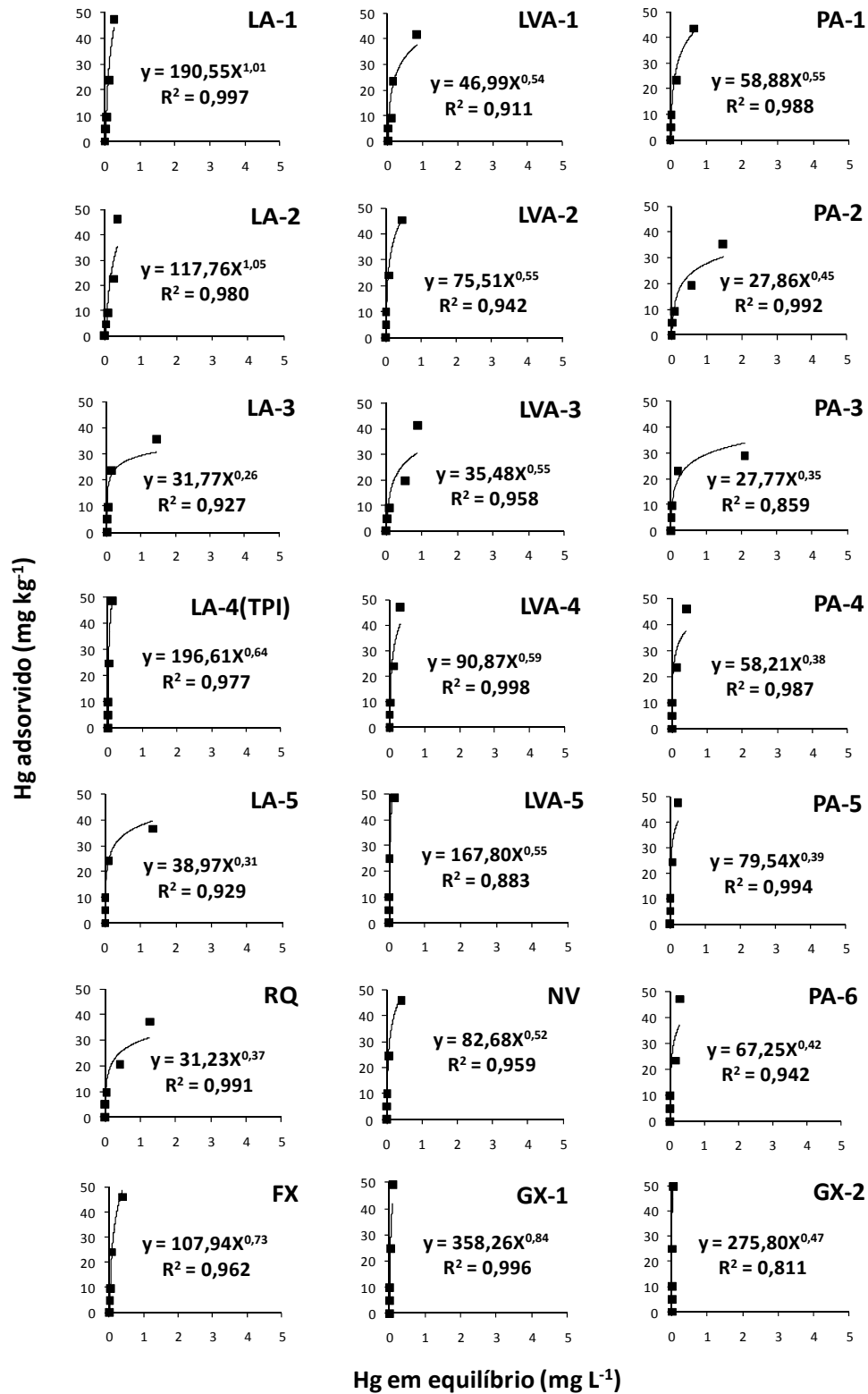


Figura 15 – Isothermas de adsorção de Hg: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

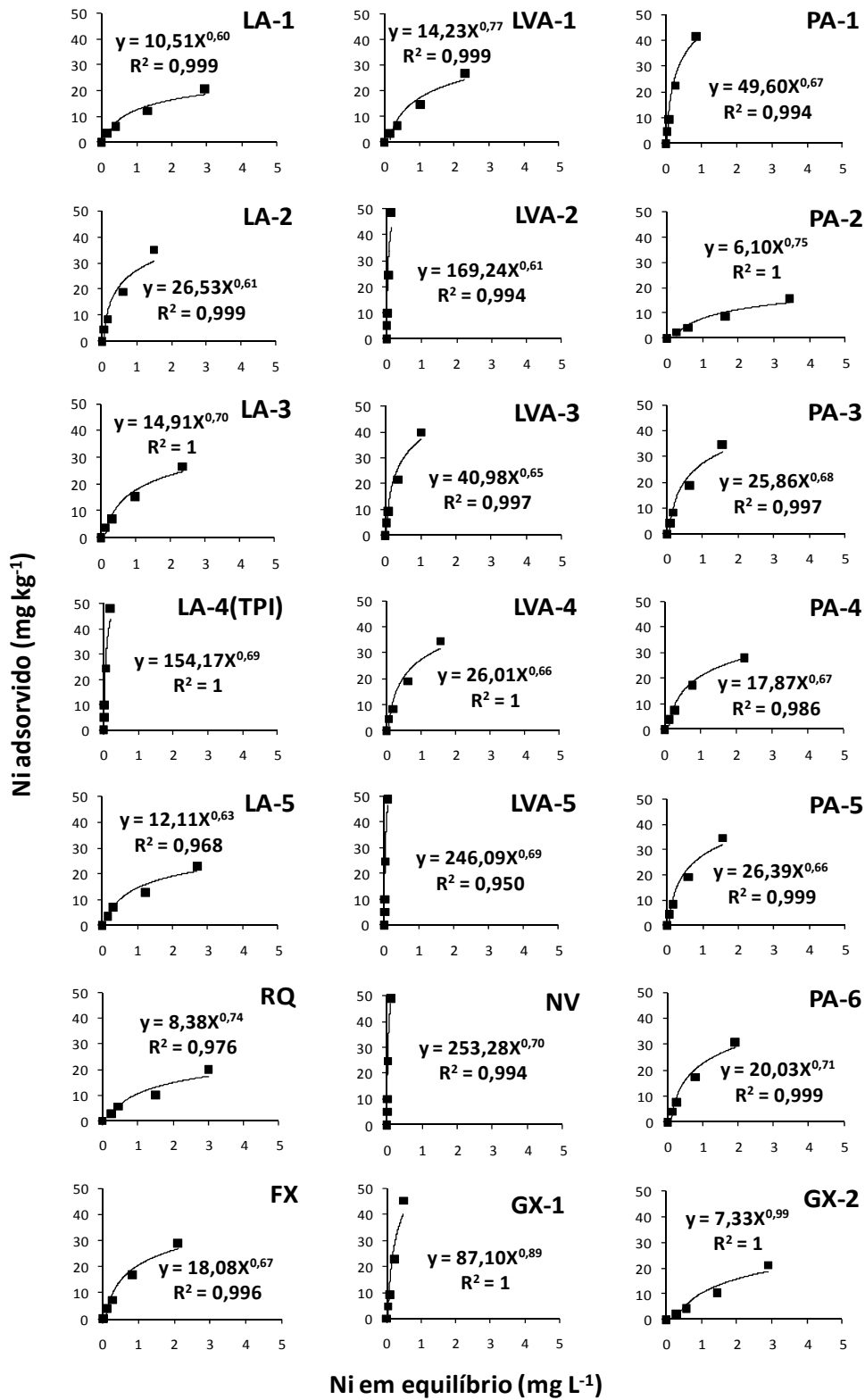


Figura 16 – Isotermas de adsorção de Ni: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

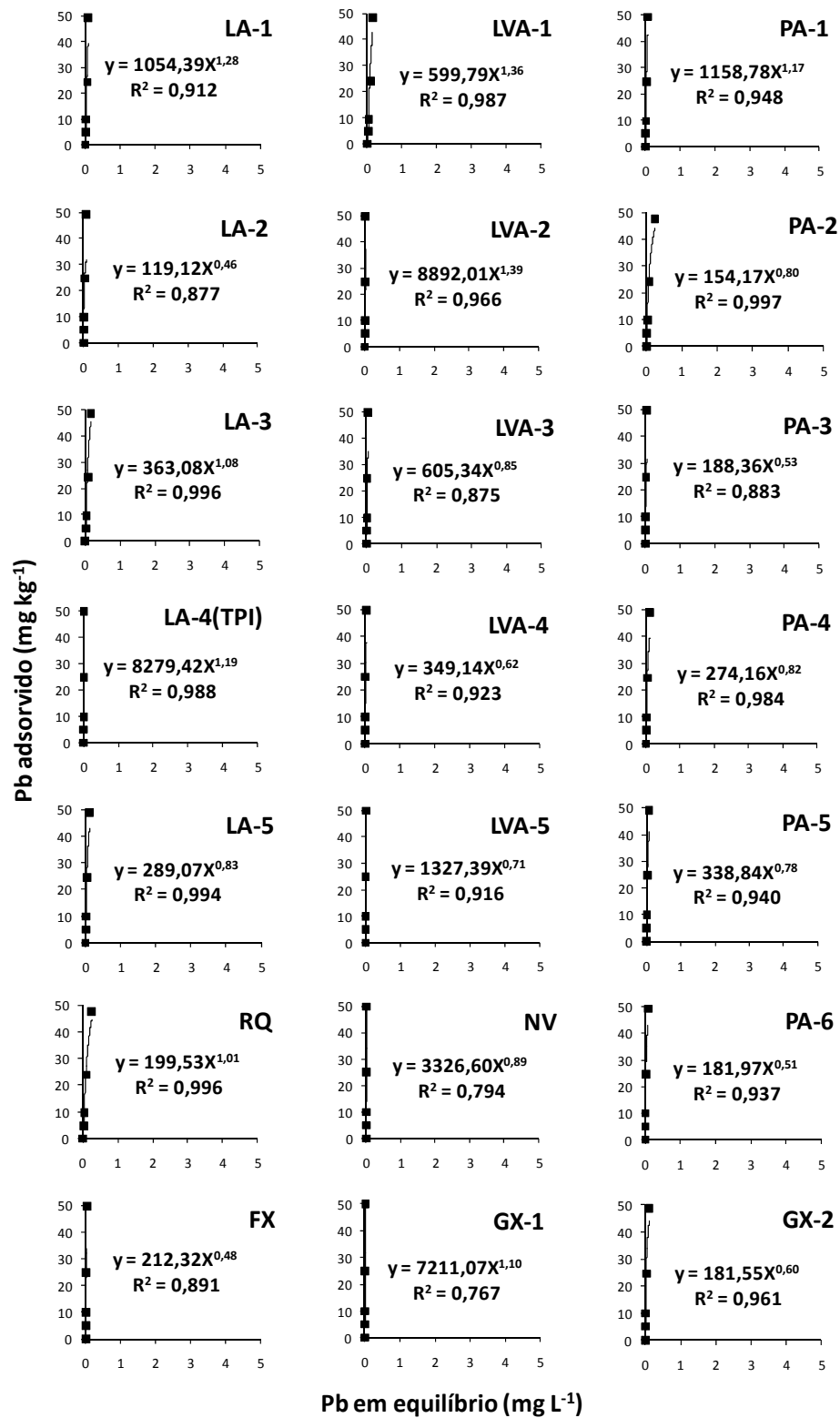


Figura 17 – Isothermas de adsorção de Pb: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

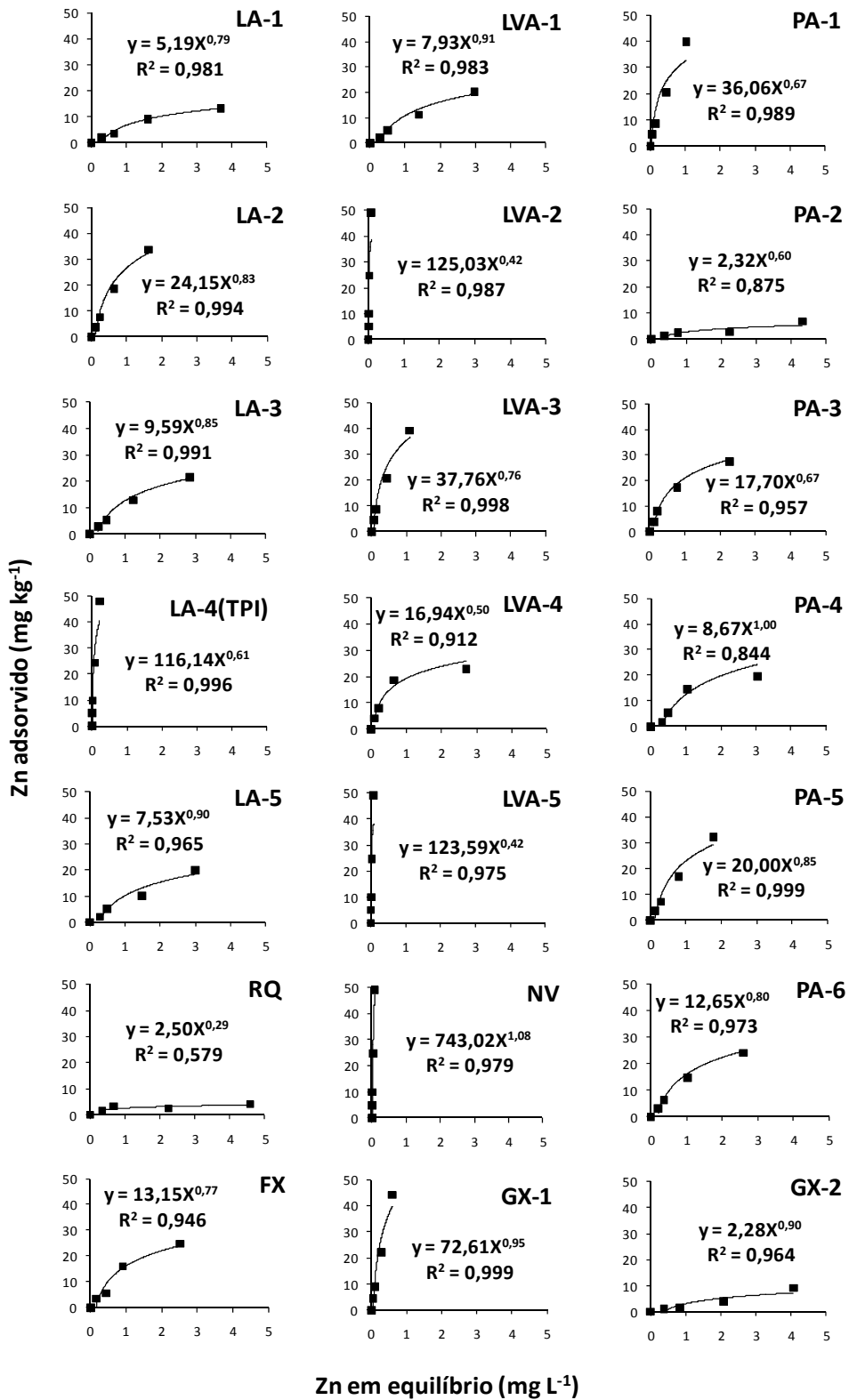


Figura 18 – Isothermas de adsorção de Zn: pontos são os resultados experimentais; linhas correspondem ao ajuste pelo modelo de Freundlich

Os solos que apresentaram os maiores valores de K_f foram: a Terra-Preta-de-Índio (LA-4) para o Cd; LVA-2 para o Co e Pb; GX-2 para o Cr; LVA-5 para Cu; GX-1 para Hg; NV para o Ni e Zn. Os solos LA-4(TPI), LVA-2, LVA-5, NV e GX-1 tiveram alta afinidade pelos metais, com exceção do Cr, cujas isothermas apresentaram curvatura acentuada logo nas primeiras doses (Figura 13). Esse comportamento foi observado por outros autores, estando relacionado aos baixos valores de n (BUCHTER et al., 1989; ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001; SOARES, 2004), que está relacionado com a energia média de adsorção. Quanto maior o valor de n , maior é a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Baixos valores de n indicam interação adsorvente/adsorvato muito fraca, enquanto altos valores sugerem forte interação adsorvente/adsorvato. Quanto mais baixo o valor de n , maior será a heterogeneidade dos sítios de adsorção (SPOSITO, 1980). Os maiores valores de n observados para o Cr foram encontrados nos solos: GX-2, LA-1 e NV, respectivamente. Coeficientes n e K_f de Freundlich para todos os solos estão agrupados na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros K_f e n obtidos após ajuste dos resultados de adsorção de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn à isoterma de Freundlich

Solos	K_f (L kg ⁻¹)								n							
	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Latosolos																
LA-1	14,5	6,8	13,1	77,4	190,5	10,5	1054,4	5,2	0,57	0,72	0,93	0,55	1,01	0,60	1,28	0,79
LA-2	28,3	24,4	16,9	159,2	117,8	26,5	119,1	24,2	0,58	0,78	0,46	0,64	1,05	0,61	0,46	0,83
LA-3	15,7	11,4	29,4	96,8	31,8	14,9	363,1	9,6	0,68	0,71	0,43	0,65	0,26	0,70	1,08	0,85
LA-4 (TPI)	4355,1	216,3	5,4	682,3	196,6	154,2	8279,4	116,1	1,14	0,98	0,41	0,67	0,64	0,69	1,19	0,61
LA-5	19,5	13,0	14,1	86,1	39,0	12,1	289,1	7,5	0,55	0,74	0,30	0,59	0,31	0,63	0,83	0,90
LVA-1	15,4	11,3	31,6	95,3	47,0	14,2	599,8	7,9	0,75	0,49	0,55	0,68	0,54	0,77	1,36	0,91
LVA-2	59,2	571,5	3,9	3597,5	75,5	169,2	8892,0	125,0	0,39	0,52	0,62	0,86	0,55	0,61	1,39	0,42
LVA-3	48,3	36,6	36,7	390,8	35,5	41,0	605,3	37,8	0,67	0,52	0,33	0,72	0,55	0,65	0,85	0,76
LVA-4	34,2	25,7	7,7	158,1	90,9	26,0	349,1	16,9	0,42	0,64	0,31	0,51	0,59	0,66	0,62	0,50
LVA-5	712,9	170,6	9,0	22182,0	167,8	246,1	1327,4	123,6	0,83	0,56	0,54	1,28	0,55	0,69	0,71	0,42
Argissolos																
PA-1	131,5	60,4	11,0	523,6	58,9	49,6	1158,8	36,1	0,89	0,75	0,29	0,98	0,55	0,67	1,17	0,67
PA-2	8,9	8,1	16,7	45,9	27,9	6,1	154,2	2,3	0,96	0,34	0,47	0,61	0,45	0,75	0,80	0,60
PA-3	35,6	24,1	8,6	136,1	27,8	25,9	188,4	17,7	0,68	0,52	0,20	0,69	0,35	0,68	0,53	0,67
PA-4	24,2	15,5	19,2	112,7	58,2	17,9	274,2	8,7	0,57	0,61	0,50	0,74	0,38	0,67	0,82	1,00
PA-5	40,3	23,4	9,1	166,3	79,5	26,4	338,8	20,0	0,59	0,39	0,15	0,75	0,39	0,66	0,78	0,85
PA-6	23,4	36,9	18,1	101,9	67,3	20,0	182,0	12,6	0,56	0,66	0,30	0,53	0,42	0,71	0,51	0,80
Nitossolo																
NV	1318,3	150,3	14,7	584,8	82,7	253,3	3326,6	743,0	0,86	0,36	0,71	0,58	0,52	0,70	0,89	1,08
Neossolo																
RQ	12,1	9,1	13,4	72,3	31,2	8,4	199,5	2,5	1,08	0,37	0,55	0,69	0,37	0,74	1,01	0,29
Plintossolo																
FX	21,9	19,7	7,8	204,6	107,9	18,1	212,3	13,2	0,38	0,72	0,35	0,57	0,73	0,67	0,48	0,77
Gleissolos																
GX-1	517,6	168,7	18,2	375,0	358,3	87,1	7211,1	72,6	1,23	1,09	0,33	0,62	0,84	0,89	1,10	0,95
GX-2	4,1	4,5	62,1	57,0	275,8	7,3	181,6	2,3	1,47	0,54	1,11	0,76	0,47	0,99	0,60	0,90

Elevados valores de K_f e n para os metais pesados, com exceção do Cr, ocorreram nos solos com $\text{pH} \geq 4,7$. A Terra-Preta-de-Índio (LA-4) tem muito destaque no meio científico por

causa da sua elevada fertilidade e foi o solo com o maior valor de Kf para o Cd. Independentemente da classe de solo, os valores mais elevados de Kf para o Cd foram observados em $\text{pH} \geq 4,7$. Os Gleissolos e o Neossolo apresentaram valores de n para o Cd mais elevados do que os observados por Soares (2004), para solos paulistas, o que pode estar relacionado aos maiores valores de CTCe dos solos paraenses. Em Latossolos Ácricos e em Nitossolo do Estado de São Paulo, o aumento da capacidade de adsorção de Cd foi devido a elevação do pH (DIAS et al., 2001). A adsorção de Cd ocorre por meio das forças eletrostáticas das partículas com cargas negativas, por isso é muito dependente da CTC dos solos (Pierangeli et al., 2007). O mesmo foi observado em solos do Cerrado brasileiro por Oliveira et al. (2010ab). A correlação entre CTC, distribuição de Cd em função do pH também foi observada por Holm et al. (2003). As tabelas 8 e 9, apresentam os coeficientes de distribuição (valores absolutos e log-transformados), e as correlações entre os parâmetros de Freundlich (Kf e n), o Kd e o Log Kd com os atributos dos solos paraenses. Quando os resultados de Kd apresentam distribuição log-normal é mais comum a utilização de valores de Log Kd (SOARES, 2004). Assim, por serem menos heterogêneos, optou-se por transformar os valores para Log Kd.

Tabela 8 – Valores absolutos e log-transformados de coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos paraenses

Solos	Kd									LogKd						
	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
L kg ⁻¹																
Latossolos																
LA-1	10,7	5,2	12,5	126,8	187,7	7,4	496,5	4,1	1,03	0,71	1,10	2,10	2,27	0,87	2,70	0,62
LA-2	27,4	23,2	66,4	323,8	110,7	24,4	548,3	23,0	1,44	1,37	1,82	2,51	2,04	1,39	2,74	1,36
LA-3	13,2	9,1	186,5	148,1	4191,6	12,2	308,9	8,4	1,12	0,96	2,27	2,17	3,62	1,09	2,49	0,93
LA-4 (TPI)	2471,9	223,6	11,4	2866,5	418,9	271,7	3482,5	225,7	3,39	2,35	1,06	3,46	2,62	2,43	3,54	2,35
LA-5	16,8	10,7	133,6	132,5	1416,0	9,0	430,3	6,9	1,22	1,03	2,13	2,12	3,15	0,96	2,63	0,84
LVA-1	13,6	7,5	28,6	137,8	54,2	12,3	285,3	7,3	1,13	0,87	1,46	2,14	1,73	1,09	2,46	0,86
LVA-2	1672,0	4604,1	2,5	7368,7	111,0	401,0	1836,4	7933,0	3,22	3,66	0,40	3,87	2,05	2,60	3,26	3,90
LVA-3	54,8	37,8	1106,8	906,0	40,8	43,3	1010,0	38,6	1,74	1,58	3,04	2,96	1,61	1,64	3,00	1,59
LVA-4	416,1	23,1	37,0	516,6	157,5	23,8	1345,0	45,0	2,62	1,36	1,57	2,71	2,20	1,38	3,13	1,65
LVA-5	1238,6	481,9	5,7	5662,9	410,1	524,2	4885,0	7642,3	3,09	2,68	0,76	3,75	2,61	2,72	3,69	3,88
Argissolos																
PA-1	150,0	67,9	91,8	551,8	75,7	55,2	704,2	38,2	2,18	1,83	1,96	2,74	1,88	1,74	2,85	1,58
PA-2	8,6	33,8	50,3	50,5	24,9	4,7	212,0	1,4	0,93	1,53	1,70	1,70	1,40	0,67	2,33	0,15
PA-3	37,6	19,1	296,7	226,5	295,7	23,8	918,7	14,3	1,58	1,28	2,47	2,35	2,47	1,38	2,96	1,16
PA-4	21,4	12,0	13,2	154,5	2051,2	14,6	422,8	8,7	1,33	1,08	1,12	2,19	3,31	1,16	2,63	0,94
PA-5	44,0	210,3	1811,6	257,1	3717,8	24,2	614,2	18,9	1,64	2,32	3,26	2,41	3,57	1,38	2,79	1,28
PA-6	21,4	38,2	275,8	209,3	154,0	17,5	728,5	10,9	1,33	1,58	2,44	2,32	2,19	1,24	2,86	1,04
Nitossolo																
NV	2361,9	807,1	12,1	5417,1	130,6	520,3	5572,5	601,0	3,37	2,91	1,08	3,73	2,12	2,72	3,75	2,78
Neossolo																
RQ	12,5	35,5	9,2	94,1	494,1	6,6	196,4	7,8	1,10	1,55	0,96	1,97	2,69	0,82	2,29	0,89
Plintossolo																
FX	293,6	17,2	27,4	589,3	145,0	15,1	1482,9	11,1	2,47	1,23	1,44	2,77	2,16	1,18	3,17	1,05
Gleissolos																
GX-1	306,1	151,7	186,3	1321,1	543,6	96,5	4568,5	75,2	2,49	2,18	2,27	3,12	2,74	1,98	3,66	1,88
GX-2	6,0	2,7	58,3	65,0	1630,6	7,3	467,5	2,0	0,78	0,43	1,77	1,81	3,21	0,86	2,67	0,31

*Valores em negrito foram considerados influentes e não foram considerados nos modelos de regressão

As menores variações nos valores absolutos de K_d foram registradas para o Pb (uma ordem de magnitude – 196,4 a 5.572,5 L kg⁻¹) e para o Cu, Hg e Ni (duas ordens de magnitude – 50,5 a 7.368,7; 24,9 a 4.191,6 ; 4,7 a 524,2 L kg⁻¹, respectivamente). Variações de três ordens de magnitude foram observadas para Cd (6,0 a 2.471,9 L kg⁻¹), Co (2,7 a 4.604,1 L kg⁻¹), Cr (2,5 a 1.811,6 L kg⁻¹) e Zn (1,4 a 7.933,0 L kg⁻¹). As variações foram decorrentes de alguns valores considerados marginais, contudo essas amplitudes de variações foram menores do que as observadas por Soares (2004). Tanto o solo que apresentou os valores mais elevados (LVA-2) quanto o que apresentou os menores valores absolutos de K_d (PA-2) são da região do Rio Tapajós. O LVA-2 apresentou V% igual a 80, enquanto o valor foi igual a 1% para o PA-2 (Tabela 4). O pH 5,5 no LVA-2 foi o mais elevado entre os solos desse estudo, enquanto o PA-2 esteve entre os solos mais ácidos (pH < 4).

O atributo do solo que apresentou a maior correlação com os metais pesados foi o pH (Tabela 9). O pH influencia fortemente a adsorção de cátions e de ânions (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988; BUCHTER et al., 1989; BRADL, 2004). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA, mais da metade da variação do K_d para o Cd é explicada pelo pH (USEPA, 1999). Considerando que o acréscimo de 0,5 a 1,0 unidade no pH pode aumentar (PIERANGELI et al., 2005;2009a) e até duplicar (BOEKHOLD et al., 1993) a adsorção de íons metálicos, foi sugerida a inclusão de um fator empírico (H⁺)^{-0,5} na equação de Freundlich (SOARES, 2004). Casagrande et al. (2004), Mouta et al. (2008) e Soares et al. (2009) observaram que o pH foi o principal fator que controlou a disponibilidade de metais na solução de solos tropicais.

O teor de matéria orgânica não apresentou correlação com os parâmetros das isotermas de Cd, Co, Cu, Hg, Pb e Zn. Por sua vez, apenas o Cr e o Ni apresentaram correlações entre os parâmetros de Freundlich e o teor de MO (Tabela 9). Embora alguns estudos tenham demonstrado a afinidade entre o Hg e a matéria orgânica (VALLE et al.,2005; 2006; OLIVEIRA et al.,2007), os resultados obtidos por outros pesquisadores apontaram para um baixo nível ou nenhuma correlação entre o Hg total e a matéria orgânica (FADINI; JARDIM, 2001; PIERANGELI et al., 2009b).

Tabela 9 – Coeficiente de correlação (r) entre os atributos dos solos com os parâmetros de Freundlich (K_f e n) e com o coeficiente de distribuição (valores absolutos e log-transformados)

Atributos	Elementos	K_f								n							
		Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Argila								0,5138*									
Fe _{DcB}						0,6246**		0,6930**									
Fe _{ox}						0,6274**		0,7947**									
Al _{Ox}																	
Mn _{Ox}		0,5512**			0,4456*	0,6427**	0,6532**	0,6665**									
pH _{H2O}		0,6940**	-0,6313**	0,4391*		0,7211**	0,5578**										
MO			0,6972**								0,5766**			0,4796*			
CTC _e					0,8197**	0,4788*	0,5592**		0,6456**					0,7147**			
		K_d								$\text{Log } K_d$							
Argila																	
Fe _{DcB}		0,4486*			0,5165*		0,6061**	0,5751**				0,5710**		0,5729**	0,5106*	0,4968*	
Fe _{ox}		0,5529**			0,5918**		0,6140**	0,5708**		0,4898*	0,4889*	0,6072**		0,5991**	0,5371*	0,4902*	
Al _{Ox}																	
Mn _{Ox}		0,5169*			0,5957**		0,5921**	0,7740**		0,5678**	0,5967**	0,6504**		0,6629**	0,6935**	0,5617**	
pH _{H2O}		0,6403**	0,5449*		0,7464**		0,6978**	0,6720**	0,6060**	0,8989**	0,8069**	0,8979**		0,8405**	0,8254**	0,8622**	
MO																	
CTC _e							0,4375*	0,6355**						0,4686*	0,5706**		

* $p < 0,05$ e ** $p < 0,01$

Para o Co, houve correlações positivas entre K_f e pH e óxido de Mn (Tabela 9). A adsorção de Co esta diretamente relacionada aos teores de óxidos de Mn (MALAVOLTA, 2006), e sua disponibilidade é dependente do pH (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988; FAGERIA et al., 2002; SOARES, 2004).

O Cu, apesar dos elevados valores do parâmetro K_f , não apresentou valores de n elevados, concordando como Soares (2004). Linhares et al. (2010), estudaram a adsorção de Cu e Zn em solos brasileiros, e observaram que a adsorção do Zn foi caracterizada por mecanismos predominantemente eletrostáticos, com adsorção não específica, sendo o pH e a CTC os atributos dos solos mais influentes, enquanto a adsorção de Cu foi predominantemente específica, com participação importante dos óxidos de ferro e de alumínio.

O Ni e o Pb tiveram correlações com o maior número de atributos dos solos. O Pb foi o elemento que teve maior afinidade pelos solos do Estado do Pará, comportamento semelhante ao obtido para os solos de São Paulo (SOARES, 2004). Os maiores coeficientes de correlação do K_f e K_d para o Ni foi com o pH. O pH é o atributo que melhor explica a adsorção de Ni (VANDENHOVE et al., 2009). Não foram observadas correlações entre o K_d de Hg com os atributos dos solos, sendo que apenas o parâmetro K_f apresentou correlação com a CTC e com o teor de óxido de Mn (Tabela 9).

2.3.3 Log Kd vs outras bases de dados

Houve similaridade dos valores de coeficientes de distribuição (log-transformado) para metais pesados em solos paraenses com referências internacionais (Tabela 10). Já com relação ao Estado de São Paulo, os resultados foram inferiores para todos os metais. Contudo os maiores valores de Kd atribuídos aos elementos menos móveis, como o Cu, Hg e Pb foram muito similares, exceto para o teor muito elevado de Cr obtido pela Companhia Ambiental de São Paulo (CETESB).

Tabela 10 – Comparação dos resultados de LogKd de metais pesados obtidos para solos paraenses, com os solos de São Paulo e uma base de dados internacional

Base de dados	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
 L kg ⁻¹							
¹ Este estudo	1,87	1,64	1,72	2,61	2,46	1,49	2,93	1,48
¹ Buchter et al. (1989)	1,77	1,57	1,05	2,50	2,06	1,56	3,53	1,68
² CETESB (2001)	2,28	2,08	4,16	2,73	3,52	2,75	3,38	2,39
³ Soares (2004)	2,35	1,93	2,01	2,91	-	2,07	3,33	2,13

¹valores da média; ²valores log-transformados; ³valores da mediana

2.3.4 Seletividade e análise de componentes principais (PCA)

As medianas dos valores de Log Kd sugerem a seguinte ordem de afinidade: Pb > Cu > Hg > Cr > Cd ≈ Co > Ni > Zn. Soares (2004) também tomou como base os valores das medianas e obteve a seguinte ordem: Pb > Cu > Cd > Zn > Ni ≈ Cr > Co. O predomínio do Pb e de Cu também foi observado por Gomes et al. (2001) e Fontes e Gomes (2003), que concluíram que Cr, Cu e Pb são mais fortemente adsorvidos do que Cd, Ni e Zn. Vega et al. (2006) estudaram a adsorção e dessorção competitiva de metais em solos da Espanha e concluíram que Pb, Cu e Cr predominaram em ambos os casos. Moreira e Alleoni (2010) avaliaram a adsorção competitiva e não-competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos paulistas. Em ambas as situações o Cu predominou. As sequências de preferência de adsorção para os 21 solos paraenses desse estudo (Tabela 11), comprovam o predomínio do Pb e baixa relação com o Zn.

Tabela 11 – Sequência de seletividade de adsorção de metais pesados (Kd log-transformados) em solos paraenses

n°	Solos	Coeficiente de distribuição (Log kd, L kg ⁻¹)								Sequência de seletividade
		Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
1	LA-1	1,03	0,71	1,10	2,10	2,27	0,87	2,70	0,62	Pb > Hg > Cu > Cr > Cd >> Ni > Co > Zn
2	LA-2	1,44	1,37	1,82	2,51	2,04	1,39	2,74	1,36	Pb > Cu > Hg > Cr > Cd > Ni > Co > Zn
3	LA-3	1,12	0,96	2,27	2,17	3,62	1,09	2,49	0,93	Hg > Pb > Cr > Cu > Cd > Ni >> Co > Zn
4	LA-4(TPI)	3,39	2,35	1,06	3,46	2,62	2,43	3,54	2,35	Pb > Cu > Cd > Hg > Ni > Co = Zn > Cr
5	LA-5	1,22	1,03	2,13	2,12	3,15	0,96	2,63	0,84	Hg > Pb > Cr > Cu > Cd > Co >> Ni > Zn
6	LVA-1	1,13	0,87	1,46	2,14	1,73	1,09	2,46	0,86	Pb > Cu > Hg > Cr > Cd > Ni >> Co > Zn
7	LVA-2	3,22	3,66	0,40	3,87	2,05	2,60	3,26	3,90	Zn > Cu > Co > Pb > Cd > Ni > Hg >> Cr
8	LVA-3	1,74	1,58	3,04	2,96	1,61	1,64	3,00	1,59	Cr > Pb > Cu > Cd > Ni > Hg > Zn > Co
9	LVA-4	2,62	1,36	1,57	2,71	2,20	1,38	3,13	1,65	Pb > Cu > Cd > Hg > Zn > Cr > Ni > Co
10	LVA-5	3,09	2,68	0,76	3,75	2,61	2,72	3,69	3,88	Zn > Cu > Pb > Cd > Ni > Co > Hg >> Cr
11	PA-1	2,18	1,83	1,96	2,74	1,88	1,74	2,85	1,58	Pb > Cu > Cd > Cr > Hg > Co > Ni > Zn
12	PA-2	0,93	1,53	1,70	1,70	1,40	0,67	2,33	0,15	Pb > Cu = Cr > Co > Hg >> Cd > Ni > Zn
13	PA-3	1,58	1,28	2,47	2,35	2,47	1,38	2,96	1,16	Pb > Hg = Cr > Cu > Cd > Ni > Co > Zn
14	PA-4	1,33	1,08	1,12	2,19	3,31	1,16	2,63	0,94	Hg > Pb > Cu > Cd > Ni > Cr > Co >> Zn
15	PA-5	1,64	2,32	3,26	2,41	3,57	1,38	2,79	1,28	Hg > Cr > Pb > Cu > Co > Cd > Ni > Zn
16	PA-6	1,33	1,58	2,44	2,32	2,19	1,24	2,86	1,04	Pb > Cr > Cu > Hg > Co > Cd > Ni > Zn
17	NV	3,37	2,91	1,08	3,73	2,12	2,72	3,75	2,78	Pb > Cu > Cd > Co > Zn > Ni > Hg > Cr
18	RQ	1,10	1,55	0,96	1,97	2,69	0,82	2,29	0,89	Hg > Pb > Cu > Co > Cd >> Cr > Zn > Ni
19	FX	2,47	1,23	1,44	2,77	2,16	1,18	3,17	1,05	Pb > Cu > Cd > Hg > Cr > Co > Ni > Zn
20	GX-1	2,49	2,18	2,27	3,12	2,74	1,98	3,66	1,88	Pb > Cu > Hg > Cd > Cr > Co > Ni > Zn
21	GX-2	0,78	0,43	1,77	1,81	3,21	0,86	2,67	0,31	Hg > Pb > Cu > Cr >> Ni > Cd > Co > Zn

A adsorção e dessorção de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para onze solos ácidos da Galicia (Espanha), avaliados por meio do (Kd100), quando a concentração inicial do metal (adicionado) é 100 mg L⁻¹, tiveram o Pb, Cu e Cr como predominantes na sequência de seletividade (COVELO et al., 2007a). A sequência de seletividade: Pb > Cu > Zn > Ni > Cd, foi obtida em solos do Egito (USMAN, 2008).

As relações entre os metais e os solos foram abordadas por meio da análise de componentes principais (PCA), os solos estão identificados com os números correspondentes aos apresentados na tabela 11. Os critérios adotados na formação de grupos para os solos paraenses foram considerar como variáveis o coeficiente de distribuição (log-transformados) de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn; e o número de grupos formados devem ser suficientes para explicar 90% (no mínimo) da variação. Dessa forma, três componentes principais foram criadas: PC1 (69,60%), PC2 (13,09%) e PC3 (10,18%), representando mais de 90% da variação (Figura 19). Outra forma de abordagem da análise de componentes principais (PCA) considera como variáveis para formação de grupos o Kd_{médio} e Kd100 dos metais (VEGA et al., 2006; COVELO et al., 2007b). O agrupamento de solos pela análise de componentes principais utilizado por Soares (2004), que

considerou apenas os atributos físicos e químicos dos solos para formação dos grupos, apresentou bons resultados entre os grupos e a adsorção de metais pesados.

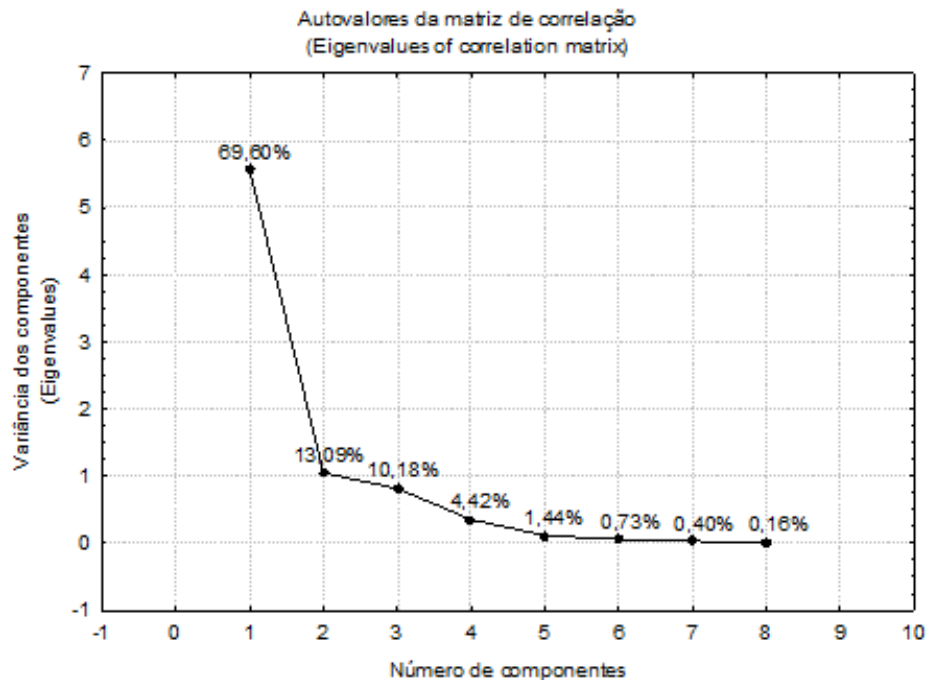


Figura 19 – Identificação do número de fatores explicativos para formação de grupos (PCs)

Os resultados dos três componentes principais e suas correlações com atributos dos solos (Tabela 12) indicam que: i) PC1 contém solos, na porção negativa (Figura 20), com alta capacidade de adsorver Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Ni; ii) PC2 contém solos, na porção negativa (Figura 21), com alta capacidade de adsorver o Hg; iii) PC3 contém solos, na porção negativa (Figura 22), com alta capacidade de adsorver o Cr.

A PC1 possui correlação altamente significativa com o pH, além de apresentar correlações com os teores de óxidos de Fe e Mn. PC2 foi correlacionada, positivamente com a CTCe e negativamente com o teor de argila.

Tabela 12 – Resultados da análise de componentes principais

n	Autovalores	Variância		Acumulativo	
		total%	autovalores	Acumulativo %	
1	5,568	69,595	5,568	69,595	
2	1,047	13,085	6,614	82,680	
3	0,814	10,179	7,429	92,859	
4	0,353	4,417	7,782	97,277	
5	0,115	1,436	7,897	98,713	
6	0,058	0,729	7,955	99,442	
7	0,032	0,396	7,987	99,838	
8	0,013	0,162	8,000	100,000	
		PC1	PC2	PC3	
Autovetores					
Log Kd Cd		-0,407	-0,017	-0,014	
Log Kd Co		-0,375	-0,042	-0,078	
Log Kd Cr		0,178	-0,518	-0,812	
Log Kd Cu		-0,418	-0,040	-0,072	
Log Kd Hg		0,082	-0,828	0,547	
Log Kd Ni		-0,414	-0,096	-0,045	
Log Kd Pb		-0,379	-0,178	-0,138	
Log Kd Zn		-0,407	-0,034	0,090	
Correlação dos atributos dos solo com PC1, PC2 e PC3					
Argila			0,231*		
Fe _{DCB}		-0,511**		-0,309*	
Fe _{OX}		-0,563**		-0,318*	
Al _{OX}					
Mn _{OX}		-0,648**			
pH _{H2O}		-0,894***			
MO					
CTC _e			-0,201*		

* $p < 0,05$ ** $p < 0,01$ *** $p < 0,001$

No PC3 apenas os óxidos de Fe apresentaram correlações (Tabela 12). O Log Kd de Cr representado pelo PC3 (autovetor = - 0,812), agrupa os solos com predomínio de sua adsorção, e isso é confirmado pela sequência de seletividade (Tabela 11). O LVA-3 (representado pelo número 8 nas PCs), é o solo em que predominou a adsorção de Cr (Tabela 11; Figuras 21 e 22), ou seja, quanto mais na porção negativa das PCs estiverem os solos, maior será a relação com a variável (adsorção do metal). A relação entre a adsorção do Cr e os óxidos de Fe foi observada também pela Agência de Proteção Ambiental (USEPA, 1999) e por Bradl (2004).

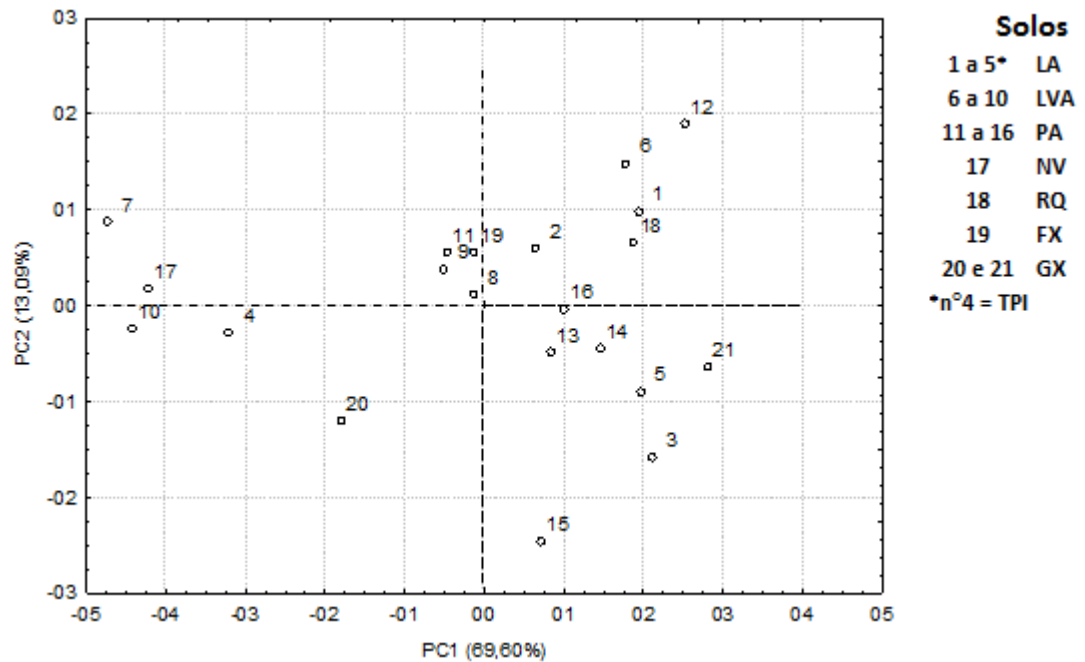


Figura 20 – Grupos de solos semelhantes de acordo com as componentes principais 1 (PC1) e 2 (PC2)

O PA-5 (representado pelo número 15 nas PCs) é um dos solos que apresentaram maior afinidade pelo Hg (Figuras 20 e 22, Tabela 11). O LVA-2 (representado pelo número 7) é o solo que apresentou maior adsorção de Zn, Cu, Co, Pb, Cd, Ni e menor para o Hg e Cr (Tabela 11 e Figura 20). Para representar de forma mais didática essa distância do Hg e do Cr em relação aos outros elementos foi elaborado um dendrograma dos coeficientes de distribuição, log-transformados (Figura 23), o que imprime mais visibilidade aos resultados das sequências de seletividade e da análise de componentes principais (PCA). A análise de agrupamentos representada no dendrograma mostra as similaridades da capacidade de adsorção do Pb e Cu para os solos (Tabela 11; Figura 23).

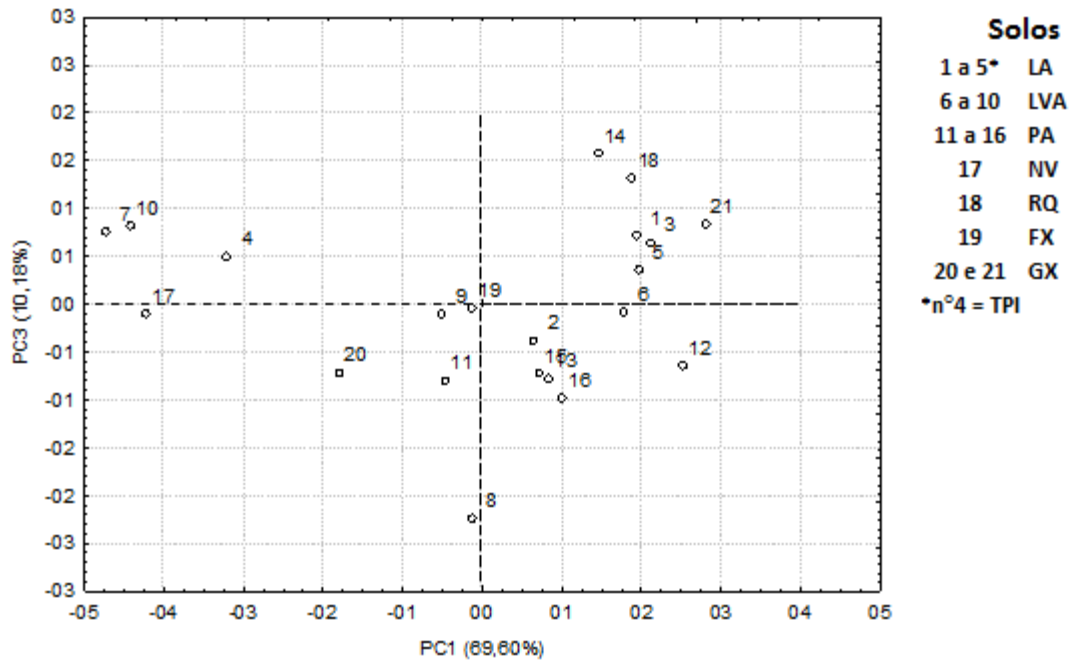


Figura 21 – Grupos de solos semelhantes de acordo com as componentes principais 1 (PC1) e 3 (PC3)

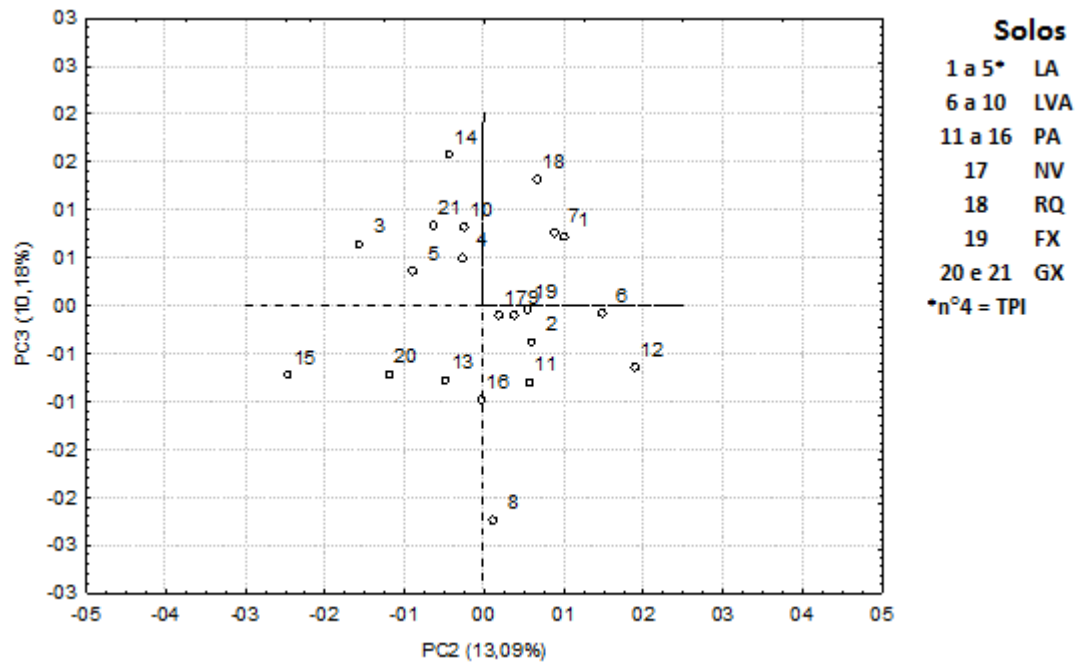


Figura 22 – Grupos de solos semelhantes de acordo com as componentes principais 2 (PC2) e 3 (PC3)

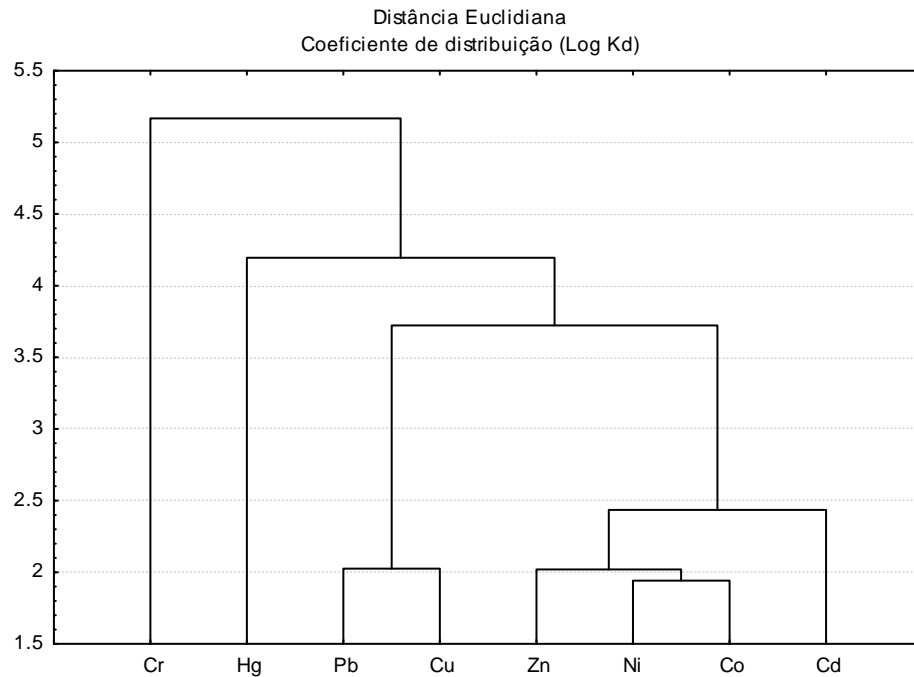


Figura 23 – Dendrograma dos coeficientes de distribuição (log-transformados) de metais pesados em solos paraenses

2.3.5 Regressões lineares múltiplas

As variáveis independentes das análises de regressões lineares múltiplas foram as mesmas utilizadas nas correlações simples. Os valores de Kd (log-transformados) apresentaram melhor distribuição normal do que os valores absolutos (Anexos) e, por isso, foram empregados para os modelos de regressões (Tabela 13).

Tabela 13 – Coeficientes para regressões lineares múltiplas de atributos do solo em relação aos valores de Log Kd (sem os valores considerados influentes - *outliers*) – n = 21

Log Kd (L kg ⁻¹)	Intercepto	Parâmetro do solo			r
Cd	-5,08 ± 0,9	+ 1,47 ± 0,17 pH*	+ 0,0034 ± 0,0026 CTC _e	+ 0,0137 ± 0,0141 MO	0,92*
Co	-3,09 ± 0,74	+ 1,138 ± 0,17 pH*	- 0,024 ± 0,007 Al _{ox} *	+ 0,052 ± 0,03 Fe _{ox}	0,89*
Cr	+3,81 ± 1,74	-0,37 ± 0,33 pH	- 0,019 ± 0,025 MO		0,30
Cu	-1,81 ± 0,38	+ 0,94 ± 0,09 pH*	+ 0,005 ± 0,002 Fe _{DCB} *	+ 0,004 ± 0,001 CTC _e *	0,96*
Hg	+2,68 ± 0,27	-0,001 ± 0,001 Argila	- 0,063 ± 0,057 Fe _{ox}	+ 0,004 ± 0,004 CTC _e	0,48
Ni	-2,55 ± 0,49	+ 0,84 ± 0,115 pH*	+ 0,005 ± 0,002 CTC _e *	+ 0,006 ± 0,002 Fe _{DCB} *	0,93*
Pb	+0,16 ± 0,31	+ 0,57 ± 0,07 pH*	+ 0,005 ± 0,001 CTC _e *	+ 0,002 ± 0,001 Fe _{DCB}	0,94*
Zn	-5,25 ± 0,89	+ 1,44 ± 0,21 pH*	+ 0,005 ± 0,003 CTC _e	+ 0,006 ± 0,004 Fe _{DCB}	0,90*

* $p < 0,05$; Stepwise (Statistica 7 Software)

Como o Cr e o Hg não apresentaram correlações significativas, especulou-se desconsiderar alguns solos e/ou valores além daqueles considerados influentes “*outliers*”. Porém,

isso poderia descaracterizar a abrangência dos resultados, ou seja, não representariam a heterogeneidade de solos e de seus atributos. Os valores desconsiderados foram calculados de acordo com o método proposto por Libardi et al. (1996). As variações nos valores de K_d foi bem explicada pela variação de pH (Figuras 24 e 25), assim como observado por Soares (2004). Shaheen et al. (2009) determinaram o K_d de Cu para os solos do Egito e da Grécia e concluíram que 81% da variação na capacidade de adsorção de Cu foram decorrentes da CTC juntamente com o pH. Luo et al. (2006) estimaram o K_d de Cd e Zn por meio de regressões lineares múltiplas e concluíram que o pH é o atributo imprescindível para esses modelos. Sauvé et al. (2003) também reconhecem a importância do pH no controle das reações de adsorção.

A elevação de pH provoca aumentos na adsorção de cátions por meio da formação de complexos de esfera interna (SPARKS, 1995). Em solos de Porto Rico (Mollisol, Oxisol e Ultisol), Appel e Ma (2002) sugeriram que a adsorção de Pb ocorreu por meio da formação de complexos de esfera interna. A adsorção máxima de Cd em solos do Rio Grande do Sul teve correlação positiva com o pH (POMBO, 1995). Para a representação gráfica dos valores de coeficientes de distribuição (log-transformados), utilizaram-se os parâmetros significativos ($p < 0,05$), nos quais o pH foi fator comum (Tabela 13; Figuras 24 e 25). De forma geral, o valor de K_d aumentou com a elevação dos valores de pH em direção à neutralidade e, em alguns casos, ocorre uma diminuição em meio alcalino (STAUNTON, 2004).

O Cu, Pb e Ni apresentaram os maiores coeficientes de correlação com os atributos dos solos, porém o Cu e Ni foram os que mostraram correlações significativas ($p < 0,05$) com o maior número de atributos (Tabela 13). As contribuições do teor de argila e da matéria orgânica, na capacidade de adsorção dos solos, podem estar implícitos na CTC.

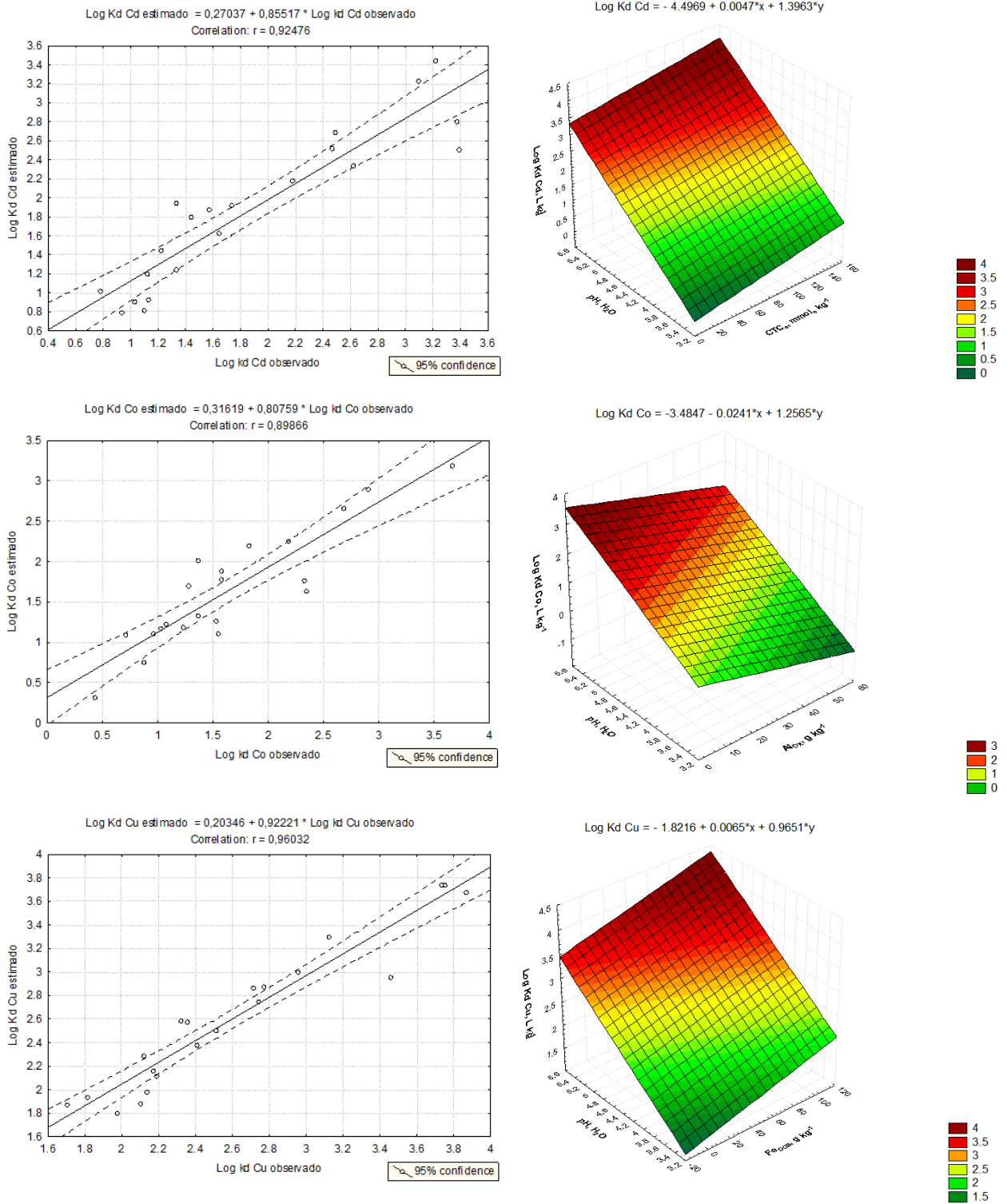


Figura 24 – Relação entre os resultados observados e os estimados e representação gráfica da variação dos valores de Log Kd de Cd, Co e Cu em relação às variáveis previstas pelos modelos de regressões lineares múltiplas

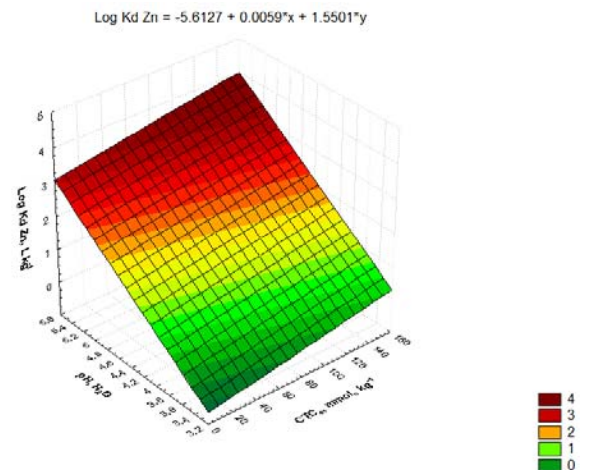
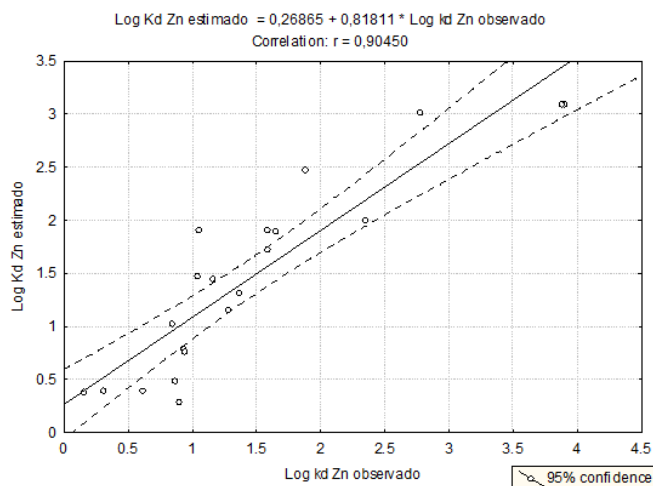
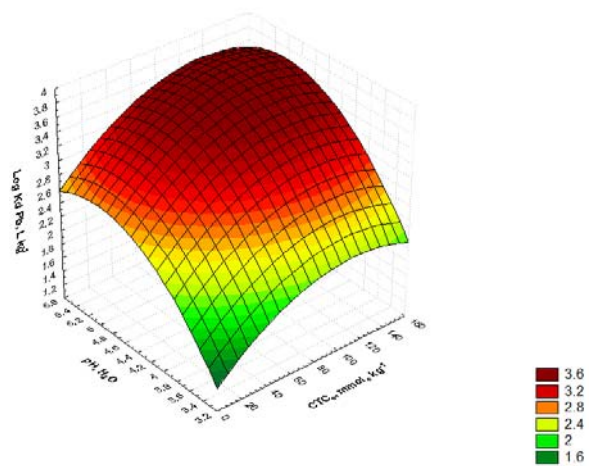
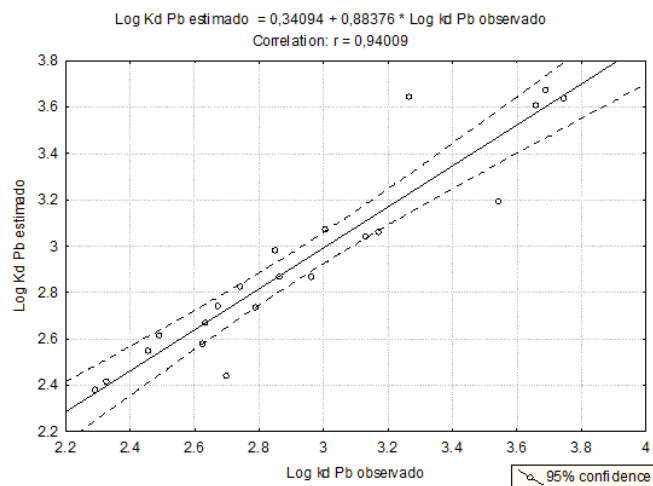
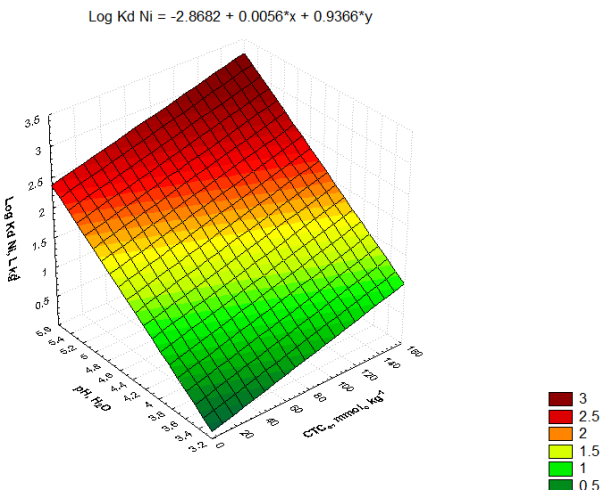
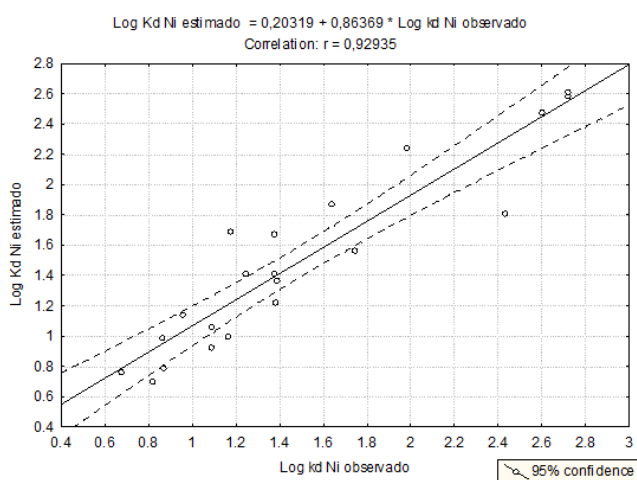


Figura 25 – Relação entre os resultados observados e os estimados e representação gráfica da variação dos valores de Log Kd de Ni, Pb e Zn em relação às variáveis previstas pelos modelos de regressões lineares múltiplas

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os solos paraenses apresentaram valores de coeficientes de distribuição para o Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn inferiores aos determinados para solos paulistas. Isso está ligado à menor capacidade da maioria dos solos paraenses em reter esses elementos.

Dentre os atributos dos solos que se correlacionaram com o Kd de metais pesados, o pH foi o mais significativo.

Não houve correlação entre os valores de coeficientes de distribuição e as classes de solos. De forma geral, a ordem de afinidade foi: $Pb > Cu > Hg > Cr > Cd \approx Co > Ni > Zn$.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M.A.K.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de Freundlich para crômio (III) em latossolos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, n.3, p.567-572, 2001.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.55, n.3, p.379-387, 1998.
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros, In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v.4, p. 1-42.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2nd ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364p.
- ALVAREZ, V.H.V.; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B.; LOPES, A.S. Interpretação dos resultados das análises de solo. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ, V.H.V. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5ª aproximação**. Viçosa, 1999. p. 25-36.
- ANDERSON, P.R.; CHRISTENSEN, T.H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.39, p.15-22, 1988.
- APPEL, C.; MA, L. Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 581-589, 2002.
- BEMMELEN, J.M. van. **Die absorption**. Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Absorption. 1910.

BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods os soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1996. cap.18, pt 3. p. 517-550.

BOEDEKER, C.H.D. **Journal für Landwirtschaft**, Berlin,v.7, p.48, 1859.

BOEKHOLD, A.E.; TEMMINGHOFF, E.J.M.; van der ZEE, S.E.A.T.M. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. **Journal Soil Science**, Madison, v. 44, p. 85-96, 1993.

BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 277, p.1-18, 2004.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **Elements of the Nature and Properties of Soil**. 2nd.ed. Pearson Prentice Hall Pub.; Upper Saddle River, NJ. 2004. 606p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in ultimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, Dordrecht, v. 148, n.5, p. 370-379, 1989.

CAMARGO, I.M.C. **Estudo da influência do coeficiente de partição de metais no solo de Figueira, Paraná, no cálculo de risco à saúde humana, utilizando o modelo C-Soil**. 2005. 156p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico de Campinas**. Campinas, 1986. 94p. (IAC, Boletim Técnico, 106).

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-124.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Determinação da matéria orgânica. In: van Raij, B.; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. cap.9, p. 173-180.

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; ARDONE, A.D. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.35, p. 2087-2095, 2004.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247p.

COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: I. Selectivity sequences. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 147, p. 852–861, 2007a.

_____. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: II. Soil ranking and influence of soil characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 147, p. 862–870, 2007b.

_____. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, p. 342-347, 2008.

CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; BRUIJN, J.; HOOP, M. van den; LEEUWEN, K. van; PLASSCHE, E. J. van. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. **Journal of Environmental Management**, London, v.60, p.121-143, 2000.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, p. 135-224, 2001.

_____. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.5, n.2, p.229-234, 2001a.

_____. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 297-304, 2001b.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document**. Washington: EPA, 1996. 168p. (EPA/540/R-95/128).

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. Office of Air and Radiation. **Understanding variation in partition coefficient, K_d, values: The K_d model, methods of measurements, and application of chemical reaction codes**. Washington: EPA, 1999. v.1(402-R-99-004A).

FADINI, P.S., JARDIM, W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **The Science of the Total Environment**, v. 275, p. 71-82, 2001.

FAGERIA, N.K.; BALIGAR, V.C.; CLARK, R.B. Micronutrients in crop production. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 77, p. 185-267, 2002.

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

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos e disponibilidade de nutrientes, elementos tóxicos e metais pesados em solos tropicais. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.63, n.6, p.589-608, 2006.

FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.74 , p.41-62, 2001.

FREUNDLICH, H. **Colloid and capillary chemistry**. New York, Dutton and Company Publishers, 1922. 884p. Disponível em: <<http://chla.library.cornell.edu/cgi/t/text/pageviewer>>.

GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In : DANE, J.H.; TOOP, G.C. (Ed.). Methods of soil analysis: physical methods. **Soil Science Society of America**, Madison, p. 255-293, 2002. (Book Series, 5).

GILES, C.H. The History and Use of the Freundlich Adsorption Isotherm. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, Bradford, v. 89, n.8, p. 287-291, 1973.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal Colloid Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

GOMES, P.C.; FONTSE, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1115-1121, 2001.

GOVERNO DO ESTADO DO PARÁ. Disponível em: <http://www.pa.gov.br/O_Para/opara.asp>. Acesso em: 5 abril 2011.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, n.3, p.597-612, 2001.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, Amsterdam, v.99, p.225-243, 2001.

HOLM, P.E.; ROOTZÉN, H.; BORGGAARD, O.K.; MOBERG, J.P.; CHRISTENSEN, T.H. Correlation of cadmium distribution coefficients to soil characteristics. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, p. 138-145, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo 2010**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=pa>>. Acesso em: 9 abril 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Indústria da Mineração n° 7**. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/>>. Acesso em: 9 abril 2011.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: advanced course**. Madison: University of Wisconsin, 1969. 991p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd.ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413p.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces os glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, New York, 1918. v. 40, p. 1361-1403.

LIBARDI, P.L.; MANFRON, P.A.; MORAES, S.O.; TUON, R.L. Variabilidade da umidade gravimétrica de um solo hidromórfico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.20, p.1-12, 1996.

LIMA, H.N.; MELLO, J.W.V. de; SCHAEFER, C.E.G.R.; KER, J.C.; LIMA, A.M.N. Mineralogia e química de três solos de uma topossequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.30, p. 59-68, 2006.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. Wiley-Interscience publication, 1979. 449p.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; IANHEZ, R.; dos SANTOS, E.A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, Maringá, v. 17, p. 49-60, 2008.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; de BELLIS, V.M.; dos SANTOS, E.A.; IANHEZ, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronómica**, Colombia, v. 59, n.3 2010. Disponível em: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/17659>. Acesso em: 20 abril 2011.

LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. Iron. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1996. cap.24, pt.3. p. 639-664.

LUO, X.S; ZHOU, D.M.; LIU, X.H.; WANG, Y.J. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, p. 19-27, 2006.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 631p.

MARQUES, J.J.G. de S.M.; CURI, N.; SCHULZE, D.G. Trace elements in Cerrado soils. In: VENEGAS, V.H.A.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2, p.103-142.

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

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND MINERALS, 7., New York, 1960. **Proceedings...** New York: Pergamon Press, 1960. p. 317-327.

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

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, L.E.F.; CHAGAS, A.C.; LEMOS JÚNIOR, J.B.; ANDRADE, R.P. de. Caracterização física, química e mineralógica de solos da colônia agrícola do Apiaú (Roraima, Amazônia), sob diferentes usos e após queima. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.30, n.6, p. 1039-1050, 2006.

MESQUITA, M.E. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption in two soils. Effect of pH. **Agrochimica**, Pisa, v.45, n.1/2, p.32-45, 2001.

MOREIRA, C.S.; ALLEONI, L.R.F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems, **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 3, p. 301-307, 2010.

MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v.113, p.135-144, 2001.

MORITA, H.; TANAKA, S.; SHIMOMURA, S. Atomic fluorescence spectrometry of mercury: principles and developments. **Spectrochimica Acta, Part B**, Oxford, v. 50, n. 1, p. 69-84, 1995.

MOTT, H.V. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: evaluation of the database of Koc values. **Advances in Environmental Research**, v.6, p.577-593, 2002.

MOUTA, E.R. **Adsorção e Coeficientes de Distribuição de Selênio em Solos do Estado de São Paulo**. 2007. 98p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal (SP), 2007.

MOUTA, E.R.; SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption as a function of solutions parameters of variable charge soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, p. 996-1009, 2008.

OLIVEIRA, L.C. de; SERUDO, R.L.; BOTERO, W.G.; MENDONÇA, A.G.R.; SANTOS, A.; ROCHA, J.C.; CARVALHO NETO, F.S. distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n 2, p.274-280, 2007.

OLIVEIRA, L.F.C.; LEMKE-DE-CASTRO, M.L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J.D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.14, n.7, p. 776-782, 2010a.

OLIVEIRA, L.F.C.; LEMKE-DE-CASTRO, M.L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J.D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.14, n.8, p. 848-855, 2010b.

PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 85, p. 3533-3539, 1963.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, n. 4, p. 523-532, 2005.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J. M.; MARQUES, J.J.G.S.M.; FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.819-826, 2007.

PIERANGELI, M.A.P.; NÓBREGA, J.C.A.; LIMA, J.M; GUILHERME, L.R.G.; ARANTES, S.A.C.M. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.4, n.1, p.42-47, 2009a.

PIERANGELI, M.A.P.; EGUCHI, E.S.; RUPPIN, R.F.; COSTA, R.B.F.; VIEIRA, D.F. Teores de As, Pb, Cd e Hg e fertilidade de solos da região do Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 39, n.1, p.59-60, 2009b.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 19, p. 19-24, 1995.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285p.

RESENDE, M.; SANTANA, D.P. Uso das relações K_i e K_r na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos. REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988. Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS, 1988. p. 225-232 (Documentos SNLCS, 12).

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. **Mineralogia de solos brasileiros: Interpretações e aplicações**. Lavras:Universidade Federal de Lavras, 2005. 192p.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 34, n. 7, p. 1125-1131, 2000.

SAUVÉ, S.; MANNA, S.; TURMEL, M.C.; ROY, A.G.; COURCHESNE, F. Solid Solution Partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the Organic Horizons of a Forest Soil. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, p. 5191-5196, 2003.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: VCH, 1991. 137p.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE. **Unidades de Conservação Federais, Estaduais e Municipais do Estado do Pará**. Disponível em:
< <http://www.sema.pa.gov.br/interna.php?idconteudocoluna=4625>>. Acesso em: 5 abril 2011.

SHAHEEN, S.M.; TSADILAS, C.D.; MITSIBONAS, T.; TZOUVALEKAS, M. Distribution coefficient of copper in different soils from Egypt and Greece. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 40, p. 214-226, 2009.

SINGH, B.R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R; STEWART, B. A. (Ed). **Advances in soil science: soil process and water quality**. Lewis, 1994. p.233-237.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. Adsorção e modelos, In: RIBEIRO, M.R.; NASCIMENTO, C.W.A.; RIBEIRO FILHO, M.R.; CANTALICE, J.R.B. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.6, p. 71-201.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; MOUTA, E.R. Effects of soil solution parameters on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.32, 2009. (in press).

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

SPARKS, D.L. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: SPARKS, D.L. **Soil physical chemistry**. 2nd ed. New York: CRC Press, 1999. p. 135-192.

SPOSITO, G. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. **Soil Science society of America Journal**, Madison, v.44, p.652, 1980.

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

STAUNTON, S. Usefulness and limitations of the distribution coefficient, K_d , in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 15., 2001. Wroclaw, Poland. Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment. Wroclaw, Poland: **Polish Society of Humic Substances (PTSH)**, 2001. p.49-50.

STAUNTON, S. Sensitivity analysis of the distribution coefficient, K_d , of nickel with changing soil chemical properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, p. 281–290, 2004.

STRANDBERG, J.; FORTKAMP, U. **Investigations on methods for site specific determination of the partition coefficient – K_d , for contaminants in soil**. IVL Swedish Environmental Research Institute, 2005. 59p. (Report B1619).

USMAN, A.R.A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd, and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. **Geoderma**, Amsterdam, v.144, p. 334-343, 2008.

VALLE, C.M. do; SANTANA, G.P.; AUGUSTI, R.; EGREJA FILHO, F.B.; WINDMÖLLER, C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). **Chemosphere**, Oxford, v. 58, p. 779–792, 2005.

VALLE, C.M. do; SANTANA, G.P.; WINDMÖLLER, C.C. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, p. 166–175, 2006.

van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Madison: Physical and mineralogical methods. **Soil Science society of America Journal**, 1986. cap.44, p.1025-1054.

VANDENHOVE, H.; HEES, M. van; VIDAL, M. Proposal for new best estimates for the soil solid–liquid distribution coefficient and soil-to-plant transfer of nickel. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 100, p. 342–347, 2009.

VEGA, F.A.; COVELO, E.F.; ANDRADE, M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 298, p. 582-592, 2006.

VEGA, F.A.; COVELO, E.F.; ANDRADE, M.L. A versatile parameter for comparing the capacities of soils for sorption and retention of heavy metals dumped individually or together: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 327, p. 274-286, 2008.

VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (boletim técnico, 7).

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Intervention values and target values: soil quality standards**. The Hague : VROM, 1994. 19p. (DBO/07494013).

WHITTIG, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part 1- Physical and mineralogical methods**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1986. cap.12, p. 331-382.

WOLT, J. **Soil solution chemistry**: application to environmental science and agriculture. New York: Wiley Interscience, 1994.

ANEXOS



Figura 1 – Excursões para coletas de amostras de solos: (A) Gleissolo; (B) Oeste do Pará, BR 163 (trecho coincidente com a BR 230 – Rodovia Transamazônica)

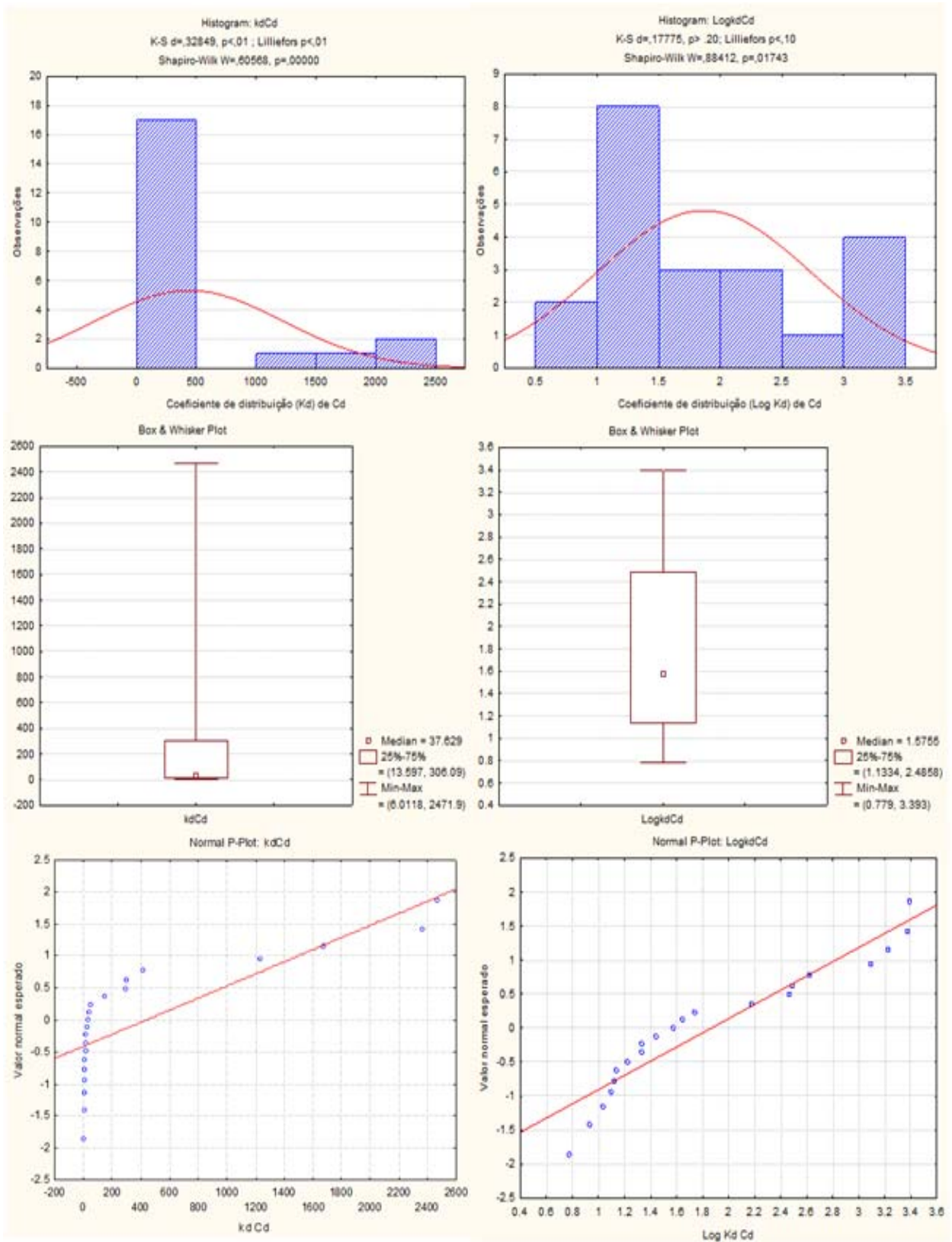


Figura 2 – Histogramas, gráficos “box-plot”, probabilidade e distribuição normal para o Cd

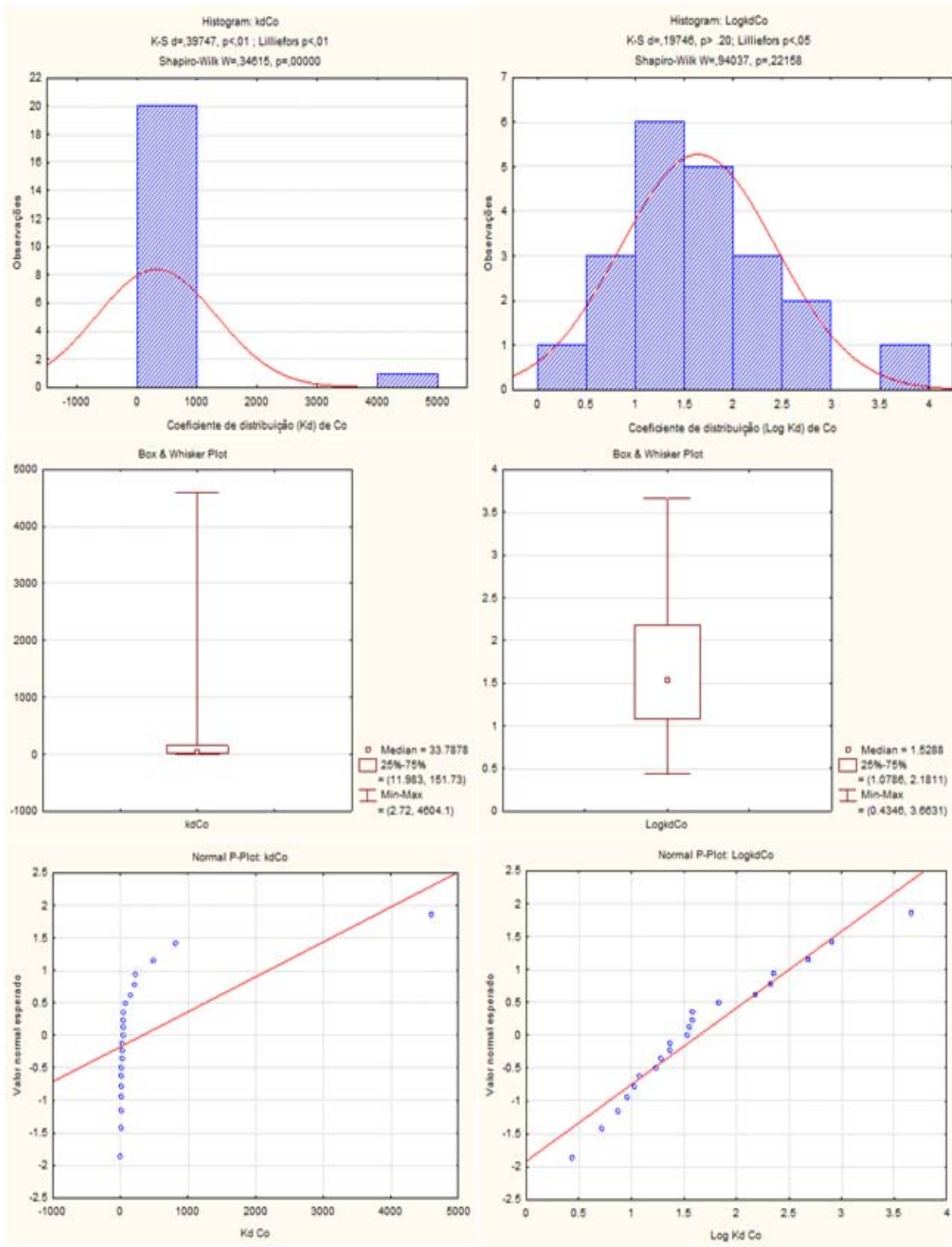


Figura 3 – Histogramas, gráficos “box-plot”, probabilidade e distribuição normal para o Co

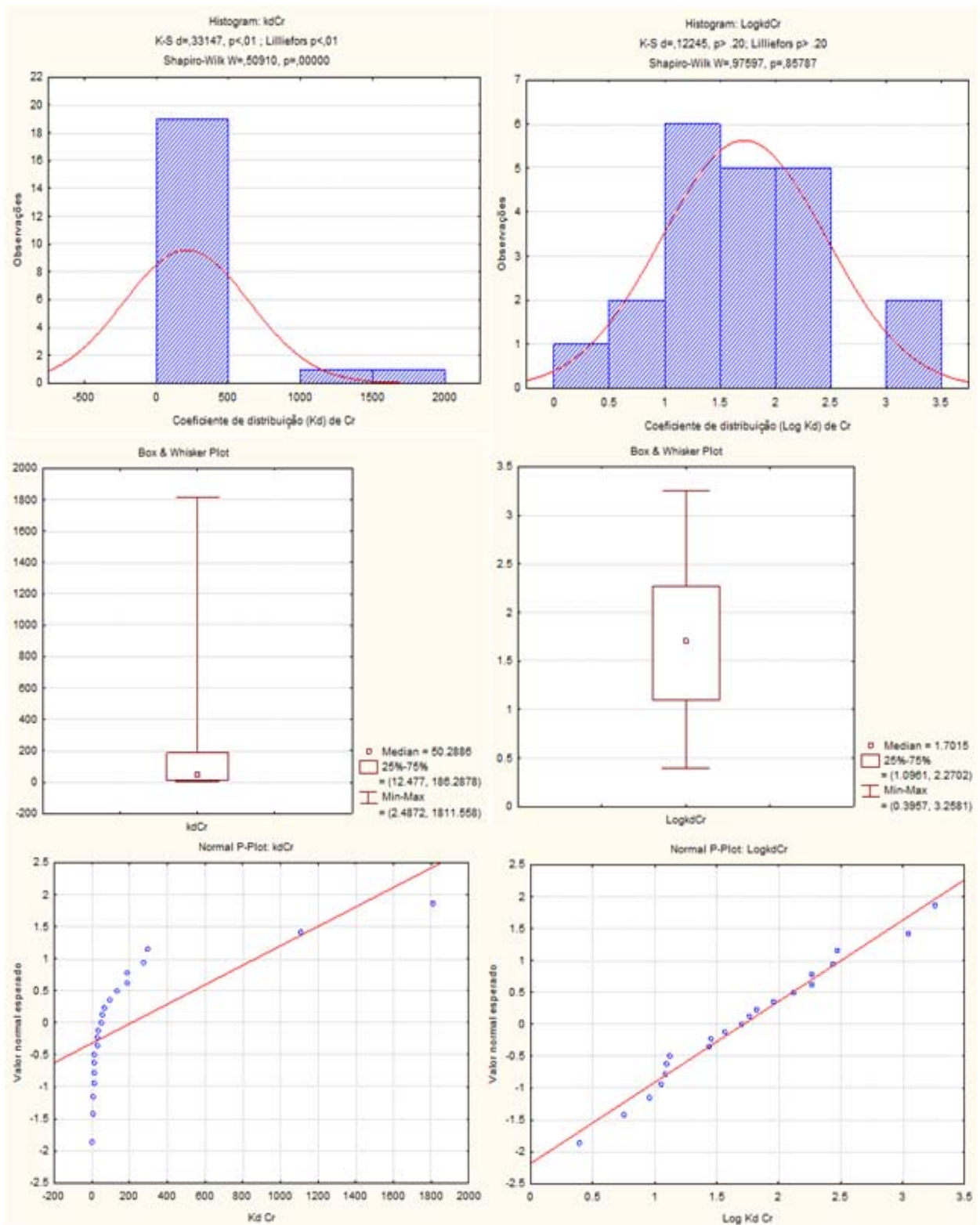


Figura 4 – Histogramas, gráficos “*box-plot*”, probabilidade e distribuição normal para o Cr

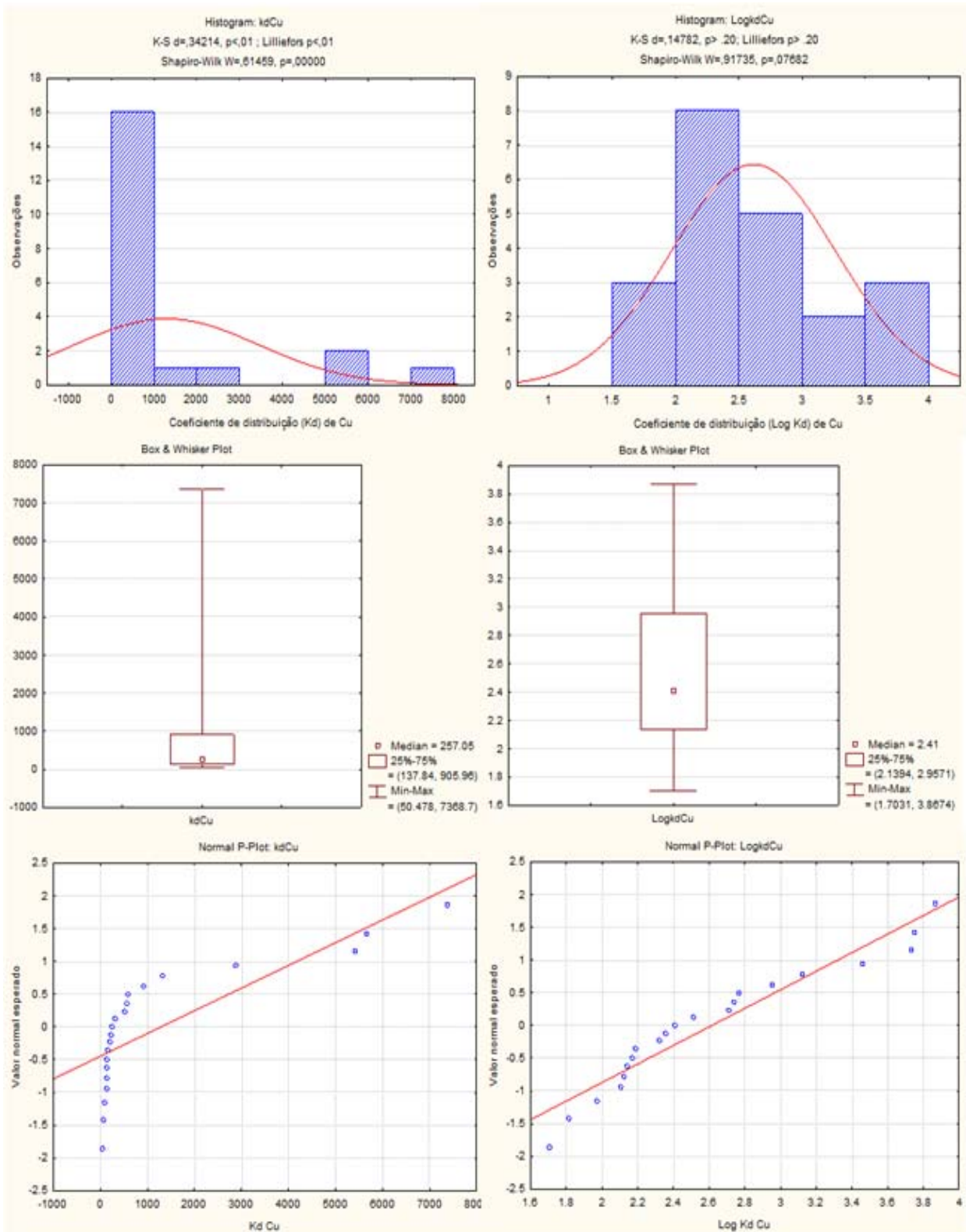


Figura 5 – Histogramas, gráficos “box-plot”, probabilidade e distribuição normal para o Cu

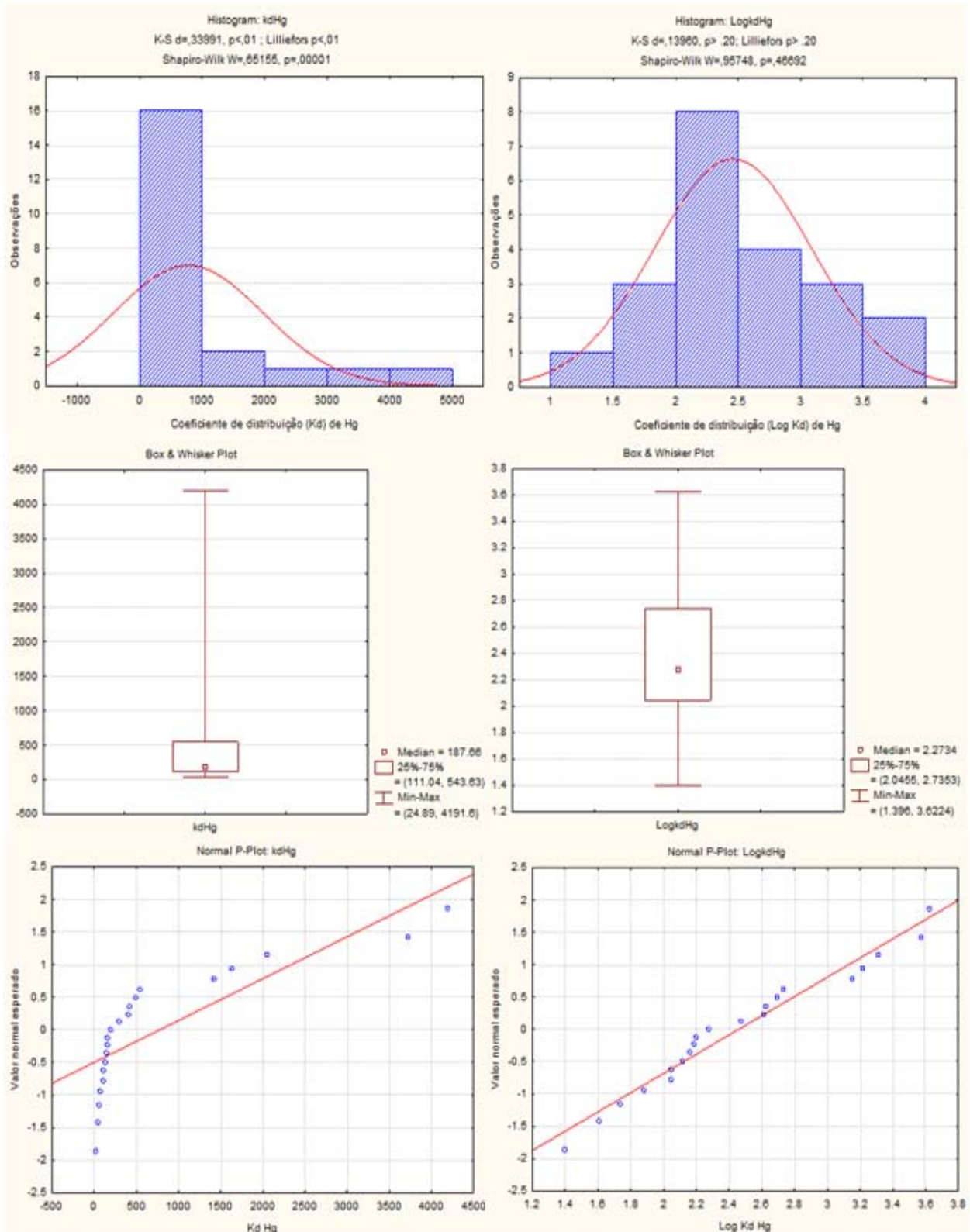


Figura 6 – Histogramas, gráficos “box-plot”, probabilidade e distribuição normal para o Hg

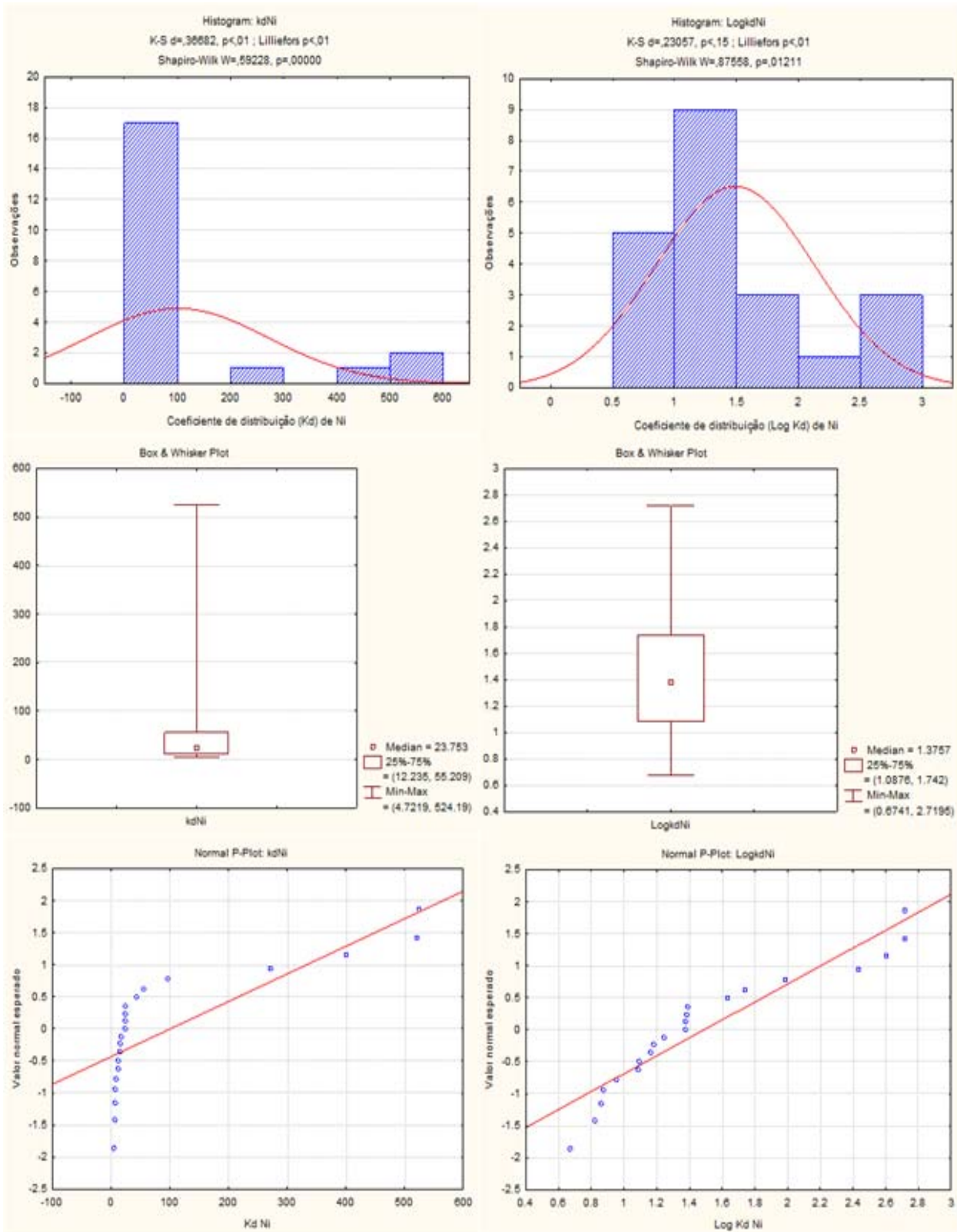


Figura 7 – Histogramas, gráficos “*box-plot*”, probabilidade e distribuição normal para o Ni

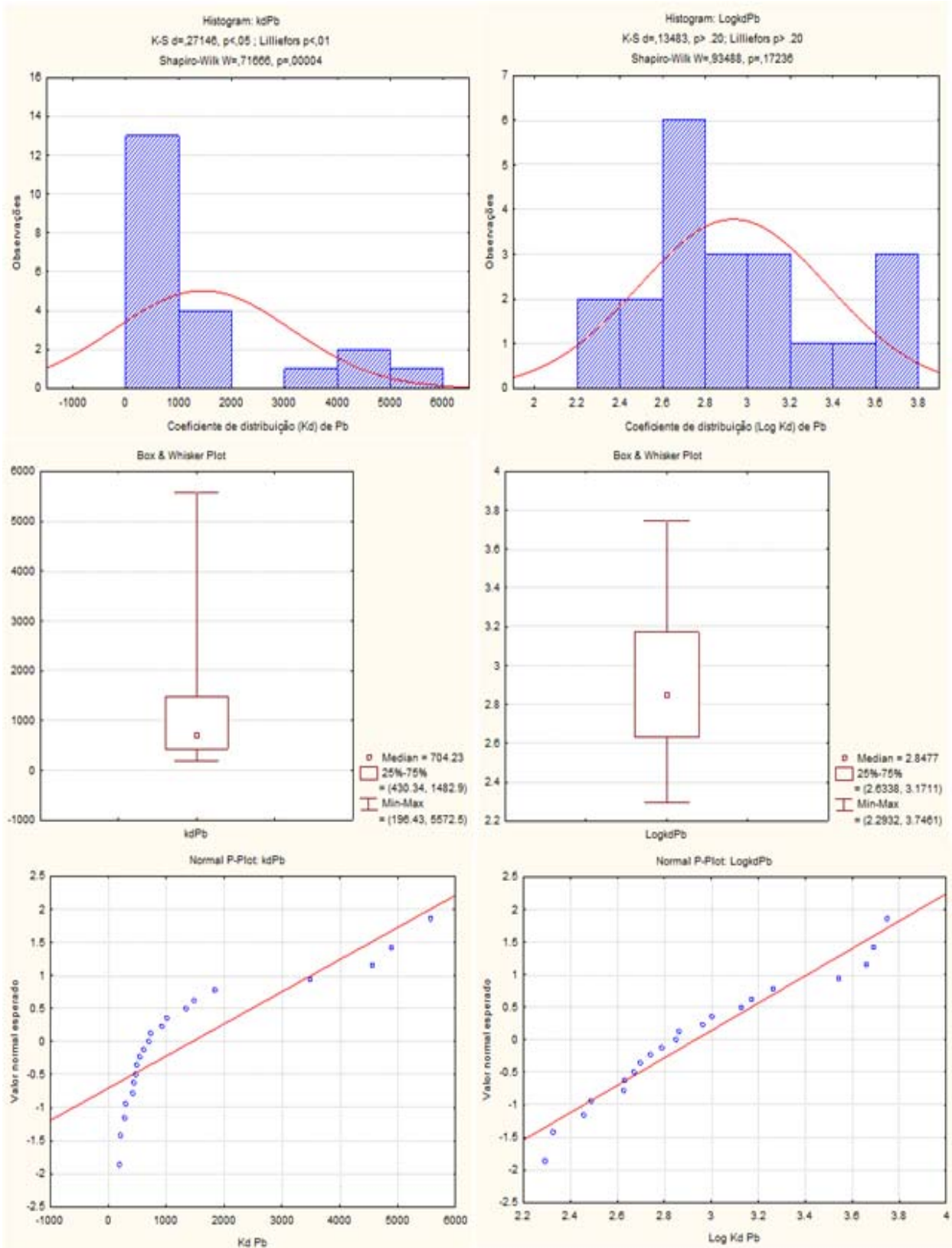


Figura 8 – Histogramas, gráficos “*box-plot*”, probabilidade e distribuição normal para o Pb

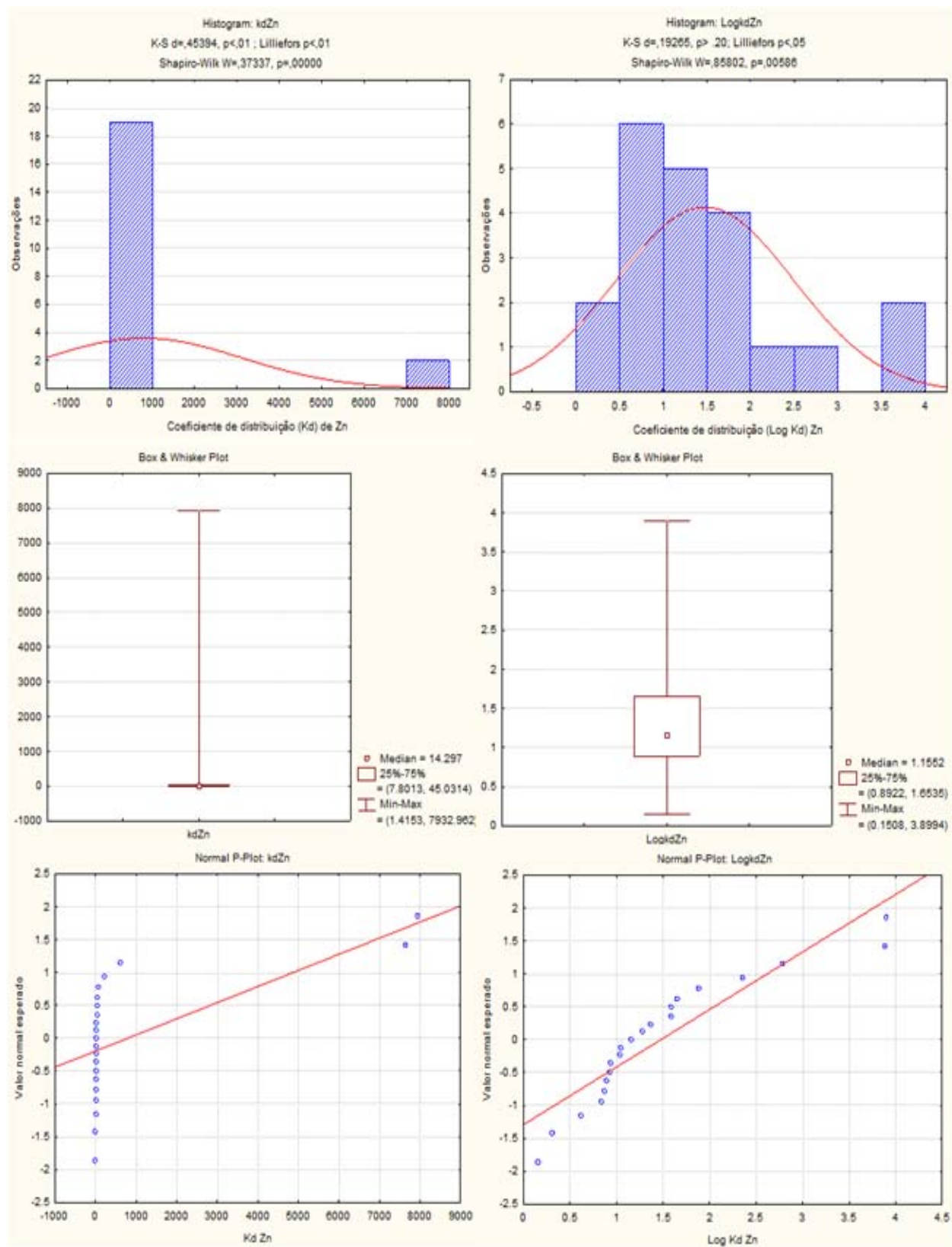


Figura 9 – Histogramas, gráficos “*box-plot*”, probabilidade e distribuição normal para o Zn

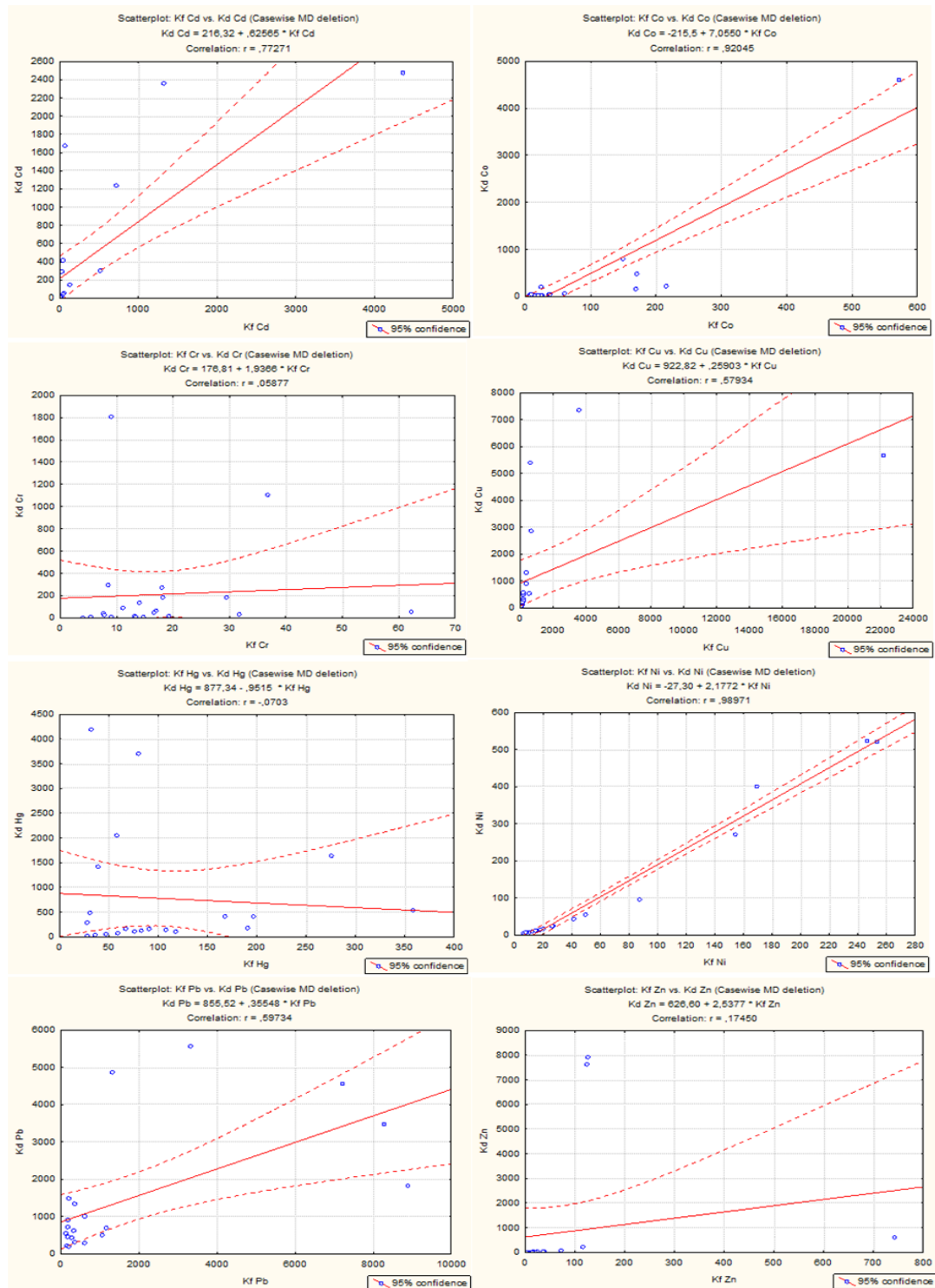


Figura 10 – Correlação entre o coeficiente de distribuição (K_d) e o parâmetro de Freundlich (K_f) de cada metal em todos os solos

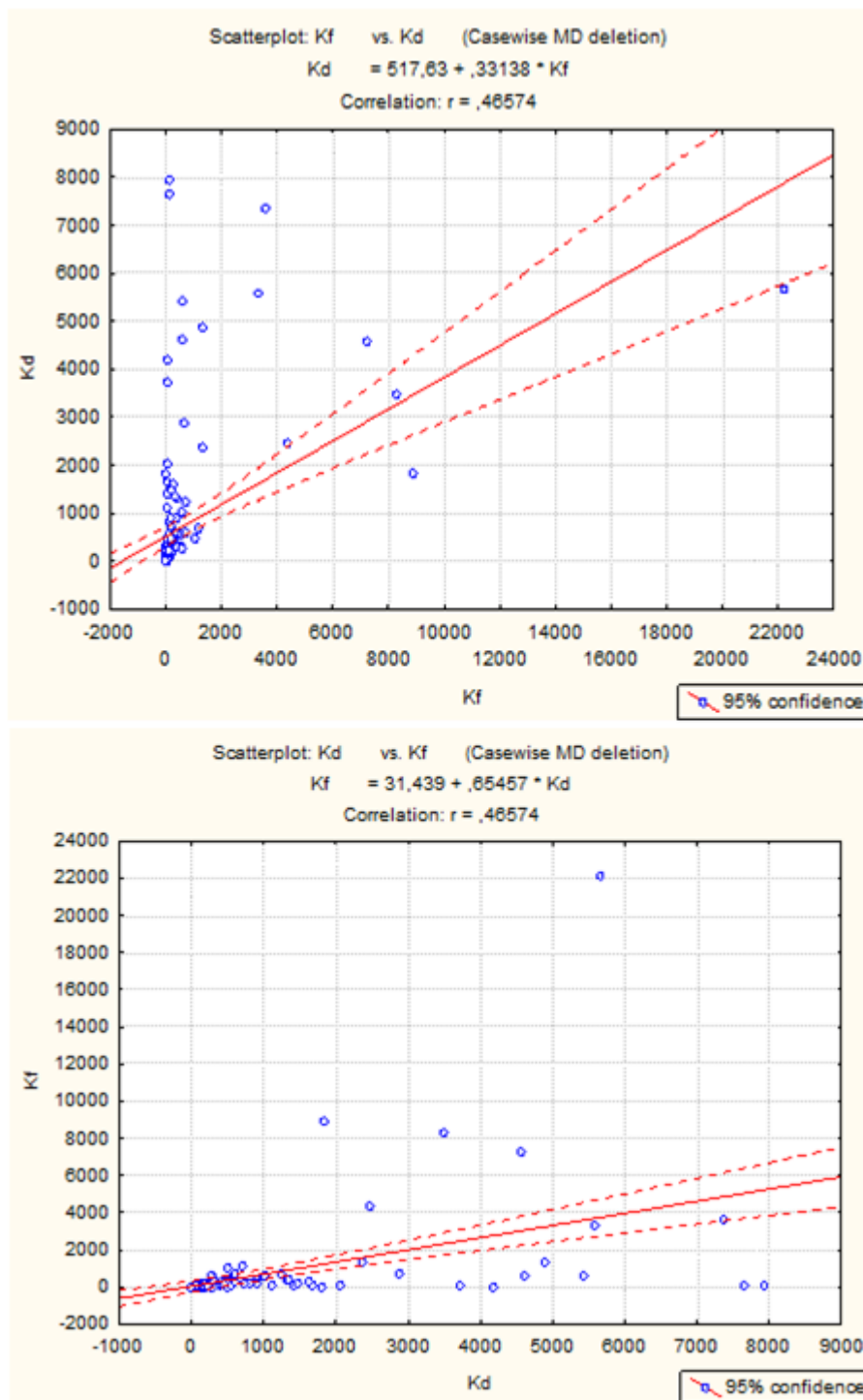


Figura 11 – Correlação entre o coeficiente de distribuição (K_d) e o parâmetro de Freundlich (K_f) para todos os metais e todos os solos