

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

DISSERTAÇÃO

**Sorção de Zinco, Cádmio, Cobre e Chumbo em
Organossolos**

Izabella Bezerra Coutinho

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**SORÇÃO DE ZINCO, CÁDMIO, COBRE E CHUMBO EM
ORGANOSSOLOS**

IZABELLA BEZERRA COUTINHO

Sob a orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor
Marcos Gervasio Pereira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Setembro de 2014

631.41
C871s
T

Coutinho, Izabella Bezerra, 1988-
Sorção de zinco, cádmio, cobre e chumbo em organossolos /
Izabella Bezerra Coutinho. – 2014.
96 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência
do Solo, 2014.

Bibliografia: f. 88-96.

1. Química do solo - Teses. 2. Solos – Absorção - Teses. 3.
Metais pesados - Teses. 4. Organossolos – Teses. I. Amaral
Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956- II. Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em
Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

IZABELLA BEZERRA COUTINHO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 11/09/2014.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Daniel Vidal Pérez. Dr. Embrapa Solos

Ademir Fontana. Dr. Embrapa Solos

Aos meus pais Paulo Cesar e Maria Dione.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por mais esta etapa concluída;

Aos meus pais, Maria Dione e Paulo Cesar, meus grandes amigos e incentivadores. Obrigada pelo apoio, compreensão, confiança, companheirismo, amor e dedicação em todos os momentos;

Ao meu irmão, Leonardo, pelo apoio e amizade;

Aos meus familiares, em especial aos meus avós Hildebrando, Ozir e Elody, à Tia Ana e aos meus padrinhos Tia Lorena e Tio Gil por toda a torcida e vibração por minhas conquistas;

Ao professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação desde a iniciação científica até o mestrado e pela confiança em mim depositada para o desenvolvimento deste trabalho;

A todos os professores que contribuíram para a minha formação da educação infantil ao mestrado, por todos os ensinamentos que foram fundamentais para que eu chegasse até aqui;

Aos Doutores Ademir Fontana e Daniel Vidal Pérez, pela participação na banca de avaliação e pelas contribuições ao meu trabalho;

À Erica Souto Abreu Lima, pelos ensinamentos, paciência, discussões e amizade durante todo o mestrado;

Ao Laboratório de Química e Poluição do Solo pelo acolhimento desde a iniciação científica e aos amigos Adriana, Amanda, Bruna, Erica, Filipe, Jair, Leilane, Marcio, Michel, Yusimí e Talita pelas discussões, trocas de experiências e agradável convivência;

Aos bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Química e Poluição do Solo, Davi, Erick, Fábio, Felipe, Filipe, Marcos e à Adriana pelo auxílio com as análises;

A todos os amigos pela paciência, apoio e amizade ao longo desses anos, em especial Aline, Amanda, Ana Terra, Annelise, Bernardo, Cássia, Felipe, Luciana, Mariana, Natália e Tine;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto;

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo.

Muito obrigada!

BIOGRAFIA

Izabella Bezerra Coutinho, filha de Maria Dione Bezerra Coutinho e Paulo Cesar Gomes Coutinho, nasceu na cidade do Rio de Janeiro-RJ, em 13 de junho de 1988. Iniciou o Curso de Graduação em Ciências Biológicas no ano de 2007, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde obteve o título de Licenciatura Plena em Ciências Biológicas (2011) e Bacharela em Ciências Biológicas (2013). Durante a graduação, foi estagiária e bolsista de iniciação científica PIBIC/CNPq no Laboratório de Química e Poluição do Solo, no Instituto de Agronomia, sob orientação do Professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, e monitora de Biologia e Taxonomia de Criptógamas I e II, disciplina do curso de Ciências Biológicas da UFRRJ. No ano de 2012, lecionou Biologia e Ciências para turmas de Ensino Médio e Fundamental da rede particular de Ensino. Em setembro de 2012, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Em novembro do mesmo ano, assumiu o cargo de Professora Docente I de Biologia na Secretaria de Estado de Educação do Rio de Janeiro.

RESUMO

COUTINHO, Izabella Bezerra. **Sorção de Zinco, Cádmio, Cobre e Chumbo em Organossolos**. 2014. 97f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2014.

Os solos possuem a capacidade de reter metais devido à ocorrência do fenômeno da sorção, que consiste no acúmulo de íons ou moléculas na superfície dos colóides orgânicos e minerais. Por apresentarem alto teor de matéria orgânica, portanto grande quantidade de colóides orgânicos, os Organossolos possuem elevada capacidade adsorptiva. A sorção pode ser descrita por meio de diferentes modelos, que são equações que buscam descrever o fenômeno com o mínimo de perda de informações. Como cada modelo se baseia em diferentes pressupostos, é fundamental selecionar o que melhor se adequa às condições que se pretende analisar, evitando, assim, possíveis contaminações do ambiente causadas por erros na previsão da capacidade adsorptiva do solo. Este estudo teve como objetivos selecionar os modelos que melhor descrevem a sorção de Zn, Cd, Cu e Pb em Organossolos. O estudo foi conduzido através de uma adaptação do Método Batch de Laboratório, com concentrações crescentes de $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ e $CuCl_2$. Após a determinação dos teores de metais adsorvidos, os teores de metais envolvidos em complexos de esfera interna e externa foram avaliados através de estudos de dessorção. Os parâmetros das isotermas de sorção foram determinados pelo programa IsoFit. Para comparação do ajuste dos modelos, foram analisados o Coeficiente de Correlação, Coeficiente de Determinação, o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AIC_c), Variação de AIC_c (ΔAIC_c) e a Ponderação de AIC_c (AIC_{cw}). Observou-se que o modelo Linear foi o que melhor descreveu a sorção de Zn, enquanto Langmuir foi o que melhor descreveu a sorção de Cd e Pb e o de Freundlich apresentou melhor ajuste à sorção de Cu. Em geral, os teores de N e ácidos fúlvicos foram os fatores que mais influenciaram a sorção dos metais. A maior parte de Zn, Cd e Pb sorvidas encontra-se em ligações eletrostáticas, facilmente reversíveis. Entretanto, o Cu encontra-se em ligações fortes e quase irreversíveis.

Palavras chave: Modelos de sorção. IsoFit isotermas. Metais pesados.

ABSTRACT

COUTINHO, Izabella Bezerra. **Sorption of Zinc, Cadmium, Copper and Lead in Histosols**. 2014. 97f. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

Soils have the capacity to retain metals due to the occurrence of the phenomenon of sorption, which is the accumulation of ions or molecules on the surface of organic and mineral colloids. For their high organic matter content, therefore large amount of organic colloids, the Histosols have high adsorptive capacity. Sorption can be described by means of different models, which consist in equations that seek to describe the phenomenon with minimal loss of information. Because each model is based on different assumptions, it is essential to select the best suited to the conditions to be analyzed, thus avoiding possible contamination of the environment caused by errors in predicting the adsorption capacity of the soil. This study aimed to select the models that best describe the sorption of Zn, Cd, Cu and Pb on Histosols. The study was conducted by an adaptation of the Batch of Lab Batch, with increasing concentrations of $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ and $CuCl_2$. After determination of the concentration of adsorbed metals, the metal levels involved in complex internal and external sphere were evaluated through by desorption studies. The parameters of the sorption isotherms were determined by the ISOFIT program. To compare the fit of the models, the correlation coefficient, determination coefficient, the Akaike Information Criterion Corrected (AIC_c), AIC_c Range (ΔAIC_c) and the Weighting of AIC_c (AIC_{cw}) were analyzed. It was observed that the linear model was the best to describe the sorption of Zn, while Langmuir was the best to describe the sorption of Cd and Pb and the Freundlich showed better adjustment to the sorption of Cu. In general, the concentrations of N and fulvic acids were the most important factors that influences the sorption of metals. Most of Zn, Cd and Pb is sorbed in electrostatics bonds, easily reversible. However, Cu in strong and almost irreversible bonds.

Keywords: Models of sorption. ISOFIT isotherms. Heavy metals.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Superfície específica de alguns colóides do solo.....	11
Tabela 2. Constante de estabilidade (K^{cond}) dos metais estudados com ácido húmico e fúlvico em pH 5,0-5,5.	12
Tabela 3. Horizontes utilizados no trabalho.	18
Tabela 4. Caracterização química dos horizontes orgânicos.	20
Tabela 5. Teores de material mineral, matéria orgânica, C, N e fracionamento da matéria orgânica do solo.	21
Tabela 6. Teores pseudototais de metais nas amostras dos horizontes estudados.....	28
Tabela 7. Comparação dos modelos de adsorção de Zn.	30
Tabela 8. Comparação de modelos de adsorção de Cd.	36
Tabela 9. Comparação de modelos de adsorção de Cu.	41
Tabela 10. Comparação de modelos de adsorção de Pb.....	46
Tabela 11. Parâmetros de isothermas de adsorção de Zn gerados pelo IsoFit.	51
Tabela 12. Parâmetros de isothermas de adsorção de Cd gerados pelo IsoFit.	52
Tabela 13. Parâmetros de isothermas de Cu gerados pelo IsoFit.	53
Tabela 14. Parâmetros de isothermas de Pb gerados pelo IsoFit.....	54
Tabela 15. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Zn e atributos do solo.....	57
Tabela 16. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Cd e atributos do solo.....	57
Tabela 17. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Cu e atributos do solo.....	57
Tabela 18. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Pb e atributos do solo.....	57
Tabela 19. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isothermas de adsorção de Zn e os atributos do solo.	58
Tabela 20. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isothermas de adsorção de Cd e os atributos do solo.....	59
Tabela 21. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isothermas de adsorção de Cu e os atributos do solo.....	61
Tabela 22. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isothermas de adsorção de Pb e os atributos do solo.	62
Tabela 23. Média de Zn adsorvido em complexos de esfera interna e externa.	64
Tabela 24. Média de Cd adsorvido em complexos de esfera interna e externa.....	67
Tabela 25. Média de Cu adsorvido em complexos de esfera interna e externa.....	69
Tabela 26. Média de Pb adsorvido em complexos de esfera interna e externa.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de isotermas de Sorção. Fonte: Alleoni et al. (2009).....	13
Figura 2. Etapas de um experimento de Sorção de acordo com o Método Batch de laboratório. Fonte: Adaptado de Soares (2004).....	22
Figura 3. Arquivo de entrada do IsoFit para construção de isotermas de Cu do horizonte.....	25
Figura 4. Arquivo de saída gerado pelo IsoFit para isoterma de Langmuir para Cu no horizonte MA5-Hdo2.....	26
Figura 5. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Zn e os atributos do solo (Gráfico Biplot).	59
Figura 6. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Cd e os atributos do solo (Gráfico Biplot).	60
Figura 7. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Cu e os atributos do solo (Gráfico Biplot).	62
Figura 8. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Pb e os atributos do solo (Gráfico Biplot).	63
Figura 9. Sorção específica e não específica de Zn em função do aumento das concentrações de Zn – Parte I.....	65
Figura 10. Sorção específica e não específica de Zn em função do aumento das concentrações de Zn – Parte II.	66
Figura 11. Sorção específica e não específica de Cd em função do aumento das concentrações de Cd – Parte I.	67
Figura 12. Sorção específica e não específica de Cd em função do aumento das concentrações de Cd – Parte II.	68
Figura 13. Sorção específica e não específica de Cd em função do aumento das concentrações de Cd – Parte III.....	69
Figura 14. Sorção específica e não específica de Cu em função do aumento das concentrações de Cu – Parte I.	70
Figura 15. Sorção específica e não específica de Cu em função do aumento das concentrações de Cu – Parte II.	71
Figura 16. Sorção específica e não específica de Cu em função do aumento das concentrações de Cu – Parte III.....	72
Figura 17. Sorção específica e não específica de Pb em função do aumento das concentrações de Pb – Parte I.....	73
Figura 18. Sorção específica e não específica de Pb em função do aumento das concentrações de Pb – Parte II.	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Metais Pesados.....	3
2.1.1. Zinco	4
2.1.2. Cádmio	5
2.1.3. Cobre	6
2.1.4. Chumbo	6
2.2. Organossolos.....	7
2.3. Matéria Orgânica do Solo	8
2.4. Sorção de Metais Pesados.....	10
2.5. Isotermas de Adsorção.....	12
2.6. Modelos de Adsorção	14
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1. Coleta e Preparo do Material	17
3.2. Análises Realizadas	19
3.3. Método Batch de Laboratório Modificado	22
3.4. Isotermas de Adsorção.....	23
3.5. IsoFit	24
3.6. Análise Estatística.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1. Teores Pseudototais de Metais nos Horizontes Orgânicos	28
4.2. Seleção dos Modelos de Adsorção	29
4.3. Parâmetros das Isotermas e Relação com os Atributos dos Solos.....	50
4.4. Distribuição Percentual da Sorção Específica e Não Específica	63
5. CONCLUSÕES	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados ocorrem naturalmente no ambiente em decorrência da sua participação em rochas e sedimentos dos quais se originam os solos. O teor natural de metal em cada solo depende, então, do teor presente no material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento do solo. Além disso, atividades antrópicas como as industriais e agrícolas têm contribuído com o aumento destes elementos nos solos.

Devido à presença de colóides orgânicos e minerais, os solos possuem a capacidade de reter os metais que são adicionados a ele. Porém, quando esta capacidade é excedida, os metais podem se deslocar ao longo do perfil e atingir lençóis freáticos e/ou cursos d'água, o que apresenta riscos às águas subterrâneas, cursos d'água e aos seres vivos (Amaral Sobrinho et al., 2009), já que podem ser absorvidos por plantas ou ingeridos por animais, entrando na cadeia alimentar.

O acúmulo de íons na interfase da solução e superfície dos colóides do solo é chamado de sorção. Este fenômeno, que acontece devido à presença de cargas na superfície dos colóides, é um importante mecanismo regulador da disponibilidade dos metais no solo. Por interferir na biodisponibilidade, pode-se dizer que a sorção também interfere na toxicidade dos metais, que é determinada não só pela quantidade, como também pela forma química na qual se encontram nos solos.

Na matéria orgânica do solo, os colóides orgânicos são compostos, em especial, pelas substâncias húmicas, que apresentam cargas superficiais que variam de acordo com o pH do meio. Nos solos, as substâncias húmicas possuem carga líquida negativa (Sposito, 2008), que é compensada por cátions presentes na solução do solo.

Os Organossolos são solos pouco evoluídos, formados em condições de drenagem restrita ou em ambientes úmidos, frios e saturados com água apenas por poucos dias durante período chuvoso. Costumam apresentar baixos valores de pH e possuem alto teor de carbono orgânico, o que influencia fortemente suas características (Embrapa, 2013). Os horizontes diagnósticos dos Organossolos são os horizontes hísticos, que apresentam elevado teor de matéria orgânica (80 g kg^{-1} ou mais de C orgânico em TFSA) e, portanto, elevado potencial de sorção de metais.

Estudos prévios de sorção são fundamentais para que o desenvolvimento de certas atividades não cause a contaminação dos solos. Ebeling et al. (2013) e Soares et al. (2011) relatam o uso de Organossolos para atividades agrícolas. Uma vez que adubos e defensivos agrícolas podem ser fontes de metais no solo, é importante conhecer a capacidade adsorptiva dos solos para que quantidades adequadas sejam aplicadas, sem colocar o ambiente e os organismos em risco. Sabendo da elevada capacidade adsorptiva dos Organossolos, estes estudos são ainda mais relevantes. Além disso, é importante conhecer a natureza das ligações entre os metais e os colóides, já que este é um fator que interfere na disponibilidade dos metais.

A sorção pode ser descrita por meio de diversas equações, conhecidas como modelos de Sorção. Os modelos tentam descrever fenômenos de maneira simplificada e próxima do real, ou seja, com o mínimo de perdas de informações. Dificilmente um modelo é capaz de expressar todos os detalhes do fenômeno, principalmente fenômenos complexos, que sofrem interferência de muitas variáveis desconhecidas (Emiliano, 2009), como características do adsorvente, do adsorbato e da interação entre eles.

O uso de modelos inadequados pode levar a erros na previsão da sorção de metais no solo e, conseqüentemente, à contaminação do ambiente. Portanto, a utilização de modelos que

se ajustem aos dados experimentais é fundamental para que o fenômeno seja descrito de forma segura, ou seja, mais próxima do real.

Este trabalho teve como objetivos selecionar os modelos mais adequados para descrever o fenômeno de sorção de Zn, Cd, Cu e Pb em Organossolos; identificar a relação entre os parâmetros das isotermas selecionadas e os atributos químicos, físicos e matéria orgânica dos horizontes; avaliar a influência das características de diferentes horizontes orgânicos na capacidade adsorptiva desses metais e avaliar a natureza das ligações estabelecidas entre os metais e amostras de horizontes orgânicos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Metais Pesados

Apesar das discussões atuais acerca do uso do termo “metais pesados”, este é reconhecido e utilizado mundialmente (Amaral Sobrinho et al., 2009) para referir-se ao grupo de elementos químicos que possuem densidade atômica maior que 5 g dm^{-3} (Santos et al., 2006) e número atômico maior que 20, como zinco (Zn), cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), dentre outros.

Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, uma vez que fazem parte da composição do material de origem. Sua concentração natural varia principalmente de acordo com o teor em rochas e sedimentos, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento do solo (Biondi et al., 2011). Eventos naturais, como atividades vulcânicas, ventos (Tavares, 2013), tempestades e terremotos também podem proporcionar um incremento do teor de metais nos solos.

Embora ocorram naturalmente, diversos estudos demonstram que atividades antrópicas têm sido responsáveis pelo aumento da concentração de metais pesados nos solos, principalmente nos dois últimos séculos, devido à intensificação de atividades industriais, de mineração (Aslam et al., 2013), aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas, geração de lodos de esgotos urbanos e industriais, águas residuárias e resíduos de indústrias de beneficiamento químico, queima de combustíveis fósseis, manufaturação e disposição de artigos eletrônicos (Camargo et al., 2001) e descarte de munição (Guedes et al., 2012).

O aumento da concentração de metais pesados nos solos pode ocasionar sérios danos ao ambiente. A excessiva aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes químicos, por exemplo, tem causado alteração no balanço de nutrientes dos solos e eutrofização de águas (Arroyo et al., 2014). Isso acontece porque, quando o poder-tampão do solo é excedido, as águas subterrâneas e os seres vivos passam a sofrer riscos (Amaral Sobrinho et al., 2009) devido à possibilidade de deslocamento dos metais ao longo do perfil, podendo atingir lençóis freáticos e cursos d'água. Além disso, a baixa especificidade de proteínas transportadoras de alguns elementos essenciais permite que as plantas absorvam íons de metais pesados (López-Millán et al., 2009). Uma vez absorvidos, os metais podem provocar o aparecimento de sintomas de toxicidade a espécies não tolerantes a estes elementos e/ou ser inseridos em cadeias alimentares devido à ingestão por diversos animais que se alimentam diretamente de plantas. Dessa forma, altas concentrações de metais pesados podem tornar um solo improdutivo (Domingues, 2009).

Dentre os diversos poluentes que um solo pode armazenar, os metais pesados se destacam pelo fato de serem bastante estáveis na natureza. Portanto, são passíveis de serem acumulados no solo e em sistemas biológicos ao longo do tempo (Amaral Sobrinho et al., 2009). Isso se deve, em parte, ao fato de não possuírem caráter de biodegradação, o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos (Cotta et al., 2006).

Alguns metais pesados, como Cu e Zn, são essenciais à vida devido à sua participação em processos fisiológicos de vários organismos (Santos et al., 2006). Em plantas, estes elementos são requeridos em pequenas quantidades por não desempenharem função estrutural, mas por fazerem parte da estrutura de enzimas e atuarem como seus ativadores (Dechen e Nachtigall, 2006). Em grandes quantidades, mesmo os elementos essenciais podem ser tóxicos (Aslam et al., 2013) para organismos não tolerantes, o que dificulta o seu desenvolvimento.

Contudo, a toxicidade dos metais pesados não deve ser avaliada apenas pelo seu teor, mas também pela forma química na qual se encontram nos solos (Silva e Vitti, 2008; Stephan et al., 2007). Determinado metal pode ser encontrado em elevada concentração em um solo sem causar danos ao ambiente, desde que ele faça parte da composição das partículas do solo ou estejam em uma forma não disponível para as plantas, não apresentando, neste caso, maiores riscos de contaminação.

Os metais apresentam mobilidade e biodisponibilidade diferenciada de acordo com a sua forma química. Estes elementos podem ser encontrados nos solos na forma solúvel, trocável, adsorvidos especificamente, precipitados ou oclusos em óxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn).

De acordo com Amaral Sobrinho et al. (2009), os metais da fase solúvel encontram-se na forma de íons livres na solução do solo ou associados a moléculas orgânicas solúveis (complexos orgânicos solúveis). Os íons livres de metais pesados podem ser facilmente absorvidos pelas plantas ou lixiviados devido à sua mobilidade, sendo, portanto, potencialmente tóxicos. Já os íons metálicos presentes em complexos orgânicos solúveis podem ser lixiviados, mas não estão diretamente disponíveis para as plantas. As espécies trocáveis encontram-se ligadas aos colóides do solo por forças eletrostáticas, que podem ser rompidas de acordo com as condições do solo, fazendo com que o metal retorne à forma solúvel. Os íons adsorvidos especificamente são aqueles ligados aos colóides minerais e orgânicos por meio de ligações covalentes e iônicas, as quais dificilmente são rompidas. Os íons metálicos podem ainda formar precipitados com carbonatos, sulfetos, fosfatos e hidróxidos. Os metais oclusos em óxidos de Fe, Al e Mn fazem parte da estrutura cristalina destes minerais.

A especiação dos metais é influenciada por atributos dos solos, como pH, CTC, teor de matéria orgânica, textura, atividade microbiana, condições climáticas, drenagem (Dechen e Nachtigall, 2006) e por reações de oxidação-redução, precipitação, dissolução e sorção (Camargo et al 2001). As reações de precipitação e sorção são responsáveis pela redução da mobilidade dos íons metálicos, enquanto as reações de dissolução e dessorção aumentam sua mobilidade e biodisponibilidade no solo (Costa et al., 2010).

Dentre os diversos metais pesados, serão abordados neste trabalho o Zn, Cd, Cu e Pb.

2.1.1. Zinco

O Zinco é um metal de transição, que apresenta número atômico 30, massa molar 65,39 g mol⁻¹ e densidade 7,14 g mL⁻¹.

Na natureza, o Zn pode ser encontrado combinado ao oxigênio (O) e em sulfetos associados a outros metais, como chumbo, cobre, prata e ferro, formando minerais como a Galena, Calcopirita, Argentita e Pirita, que ocorrem principalmente em rochas calcárias (Jesus, 2001), além de minerais ferromagnesianos, como a Biotita, Magnetita e a Hornblenda. Ao sofrer ação do intemperismo, o Zn é liberado na solução do solo na forma divalente (Zn²⁺) (Dechen e Nachtigall, 2006).

As principais fontes antropogênicas que podem levar à contaminação dos solos por Zn são as atividades de mineração, beneficiamento de zinco e ferro, produção de aço, corrosão de estruturas galvanizadas, combustão de carvão e outros combustíveis, eliminação e incineração de resíduos e uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco (CETESB, 2012) com efeito residual prolongado.

Por ser essencial ao desenvolvimento de plantas e requerido em pequenas quantidades, o Zn é considerado um micronutriente que atua como cofator enzimático, altera a síntese e a conservação de auxinas e é fundamental para a atividade, regulação e estabilização da

estrutura de proteínas (Dechen e Nachtigall, 2006). Em animais, o Zn participa do metabolismo de ácidos nucleicos e está entre os componentes de diversas enzimas, como a anidrase carbônica e polimerases do RNA (Pasa, 2010).

Dentre os metais pesados, o Zn^{2+} é um dos cátions mais solúveis e fitotóxicos em solos ácidos (McBride, 1994, citado por Stephan et al. 2008), condição comum em solos brasileiros. Ao aplicar doses crescentes de resíduos de siderurgia com altos teores de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo, Nascimento et al. (2010) constataram que a acidez do solo estimulou a ocorrência de formas trocáveis e solúveis do Zn. O aumento das doses proporcionou um aumento do teor de Zn na parte aérea de plantas de capim-elefante e feijão, com sintomas de toxicidade no feijão, o que só foi possível devido à maior biodisponibilidade do Zn. Arroyo et al. (2014) também relatam a mobilidade do Zn ao longo do perfil.

Por outro lado, a alta capacidade de ligação de Zn aos colóides do solo, em especial à matéria orgânica, reduz a mobilidade do Zn^{2+} no perfil. Santos e Rodella (2007) relatam a redução de efeitos tóxicos causados por Zn em plantas de mostarda após a aplicação de materiais orgânicos em Latossolo Vermelho contaminado. Os resultados obtidos devem-se à alta capacidade adsorptiva que a matéria orgânica possui, principalmente as frações húmicas.

2.1.2. Cádmio

O Cádmio é um metal de transição, que apresenta número atômico 48, massa molar $112,41 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $8,64 \text{ g mL}^{-1}$.

O Cd é encontrado na natureza associado principalmente a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu. Sua associação ao Zn deve-se ao fato de ambos apresentarem propriedades físicas e químicas semelhantes (Cardoso e Chasin, 2001). Emissões de gases provenientes de atividade vulcânica, queimadas de florestas e transporte de fuligem através do vento também são fontes naturais de Cd (Guimarães et al., 2008).

Os teores de Cd nos solos podem ser aumentados em função de atividades industriais, como a produção de pigmentos, reagentes para fabricação de plásticos e soldagens de placas de circuitos eletrônicos, mineração, queima de combustíveis fósseis, produção e aplicação de fertilizantes (Guimarães et al., 2008), principalmente fosfatado, deposição de lixo urbano e eletrônico, lodo de esgoto (Dias et al., 2001) e fumaça de cigarro.

Apesar de não apresentar atividade biológica conhecida, o Cd pode ser facilmente absorvido e translocado nas plantas, o que possibilita sua entrada na cadeia alimentar e a ocorrência de sérios danos à saúde de animais. No ser humano, o excesso de Cd pode causar anemia, hipertensão, enfisema pulmonar, disfunções gástricas e intestinais (Dias et al., 2001), enquanto em plantas podem ocorrer alterações na taxa de produção de pigmentos fotossintéticos e da própria fotossíntese, redução do crescimento e clorose (López-Millán et al., 2009).

O Cd pode formar complexos solúveis, que são móveis, ou insolúveis, que encontram-se adsorvidos aos colóides do solo, apresentando baixa mobilidade (CETESB, 2012). Em solos contaminados, o Cd costuma estar na forma de íon livre ou outra forma solúvel e sua mobilidade varia com o pH do meio (Bingham, 1979, citado por López-Millán et al., 2009).

Santos et al. (2007) relatam maior ligação de Cd às frações solúvel e trocável, o que indica maior possibilidade de mobilidade do metal no solo. Já em situações de ausência de competição com outros cátions metálicos, o Cd é retido nos colóides do solo, o que reduz a sua disponibilidade.

Ao estudar a aplicação de resíduos orgânicos oriundos de atividade pecuária e aviária, Arroyo et al. (2014) observaram que o alto teor de matéria orgânica nos resíduos reduziu a

biodisponibilidade do Cd presente nos resíduos, que não causaram danos a plantas de trigo e minhocas.

2.1.3. Cobre

O Cobre é um metal de transição, que apresenta número atômico 29, massa molar $63,54 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $8,96 \text{ g mL}^{-1}$.

Na natureza, o Cu é encontrado principalmente na forma divalente (Cu^{2+}), como constituinte das estruturas cristalinas de minerais (Dechen e Nachtigall, 2006), como Calcosita, Cuprita, Azurita, Malaquita, Covelita, Tenorita e Bornita (McBride, 1981; Martins, 2005).

Dentre as principais fontes de Cu nos solos estão as atividades de mineração e beneficiamento de metais, resíduos urbanos e industriais, aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas (Chaves et al., 2009; Martins, 2005), como fungicidas cúpricos (Mendes et al., 2010). A aplicação continuada de agroquímicos pode gerar acúmulo de Cu em horizontes superficiais (Vendruscolo, 2013) de solos localizados em áreas agrícolas.

O Cu é um micronutriente essencial ao desenvolvimento de plantas, atuando principalmente como cofator de diversas enzimas que catalisam o fluxo de elétrons e as reações de oxi-redução nas células vegetais (Vendruscolo, 2013). Em animais, o Cu também participa da composição de inúmeras proteínas e enzimas, sendo primordial em diversos processos bioquímicos (Rodrigues et al., 2012).

A dinâmica do cobre é altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo (McBride et al., 1997). Devido à expressiva afinidade por superfícies reativas de colóides do solo, o Cu forma, predominantemente, moléculas estáveis (complexos de esfera interna) com óxidos de Fe, Al e Mn e com frações reativas da matéria orgânica do solo. Dentre estes, a matéria orgânica parece ser o fator mais relevante devido à sua capacidade de complexar grande parte do Cu do solo (Chaves et al., 2009) por apresentar maior capacidade adsortiva em relação aos óxidos.

A sorção específica envolve ligações de alta energia e estabilidade (Sparks, 1995; Silveira e Alleoni, 2003), o que leva à redução da solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade do Cu no solo.

2.1.4. Chumbo

O Chumbo é um metal de transição, que apresenta número atômico 82, massa molar $207,2 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade $11,35 \text{ g mL}^{-1}$.

A galena (sulfeto de chumbo) é a fonte primária mais importante de Pb (CETESB, 2012), que é um elemento relativamente abundante na crosta terrestre.

Atividades de mineração, metalurgia, indústrias químicas de tintas, pigmentos e baterias tem aumentado o teor de chumbo nos solos (Franchi et al., 2011). De acordo com Li et al. (2014) e Mitchell et al. (2014), solos localizados em áreas urbanas costumam apresentar elevadas concentrações de chumbo devido às diversas atividades antrópicas desenvolvidas ao longo dos anos, como incineração de lixo, queima de combustíveis e óleos, uso atual e/ou pretérito de gasolina e tintas que contêm chumbo, dentre outros. Mendes et al (2010) associa o aumento de Pb total e biodisponível em área agrícola à aplicação de adubos via fertirrigação e esterco bovino.

Pelo fato de não desempenhar funções biológicas, o Pb é um elemento tóxico aos seres vivos, que se acumula no organismo (Moreira e Moreira, 2004), podendo afetar quase todos

os órgãos dos seres humanos, principalmente o sistema nervoso central, além de irritabilidade, fraqueza, astenia, náusea, dor abdominal com constipação e anemia (CETESB, 2012).

O Pb encontra-se nos solos principalmente nas frações orgânicas e residuais, o que reduz a sua biodisponibilidade e mobilidade no perfil (Santos et al., 2007). No entanto, sua solubilidade está relacionada a baixos valores de pH do meio (Li et al., 2014).

O Pb possui alta afinidade pelos colóides do solo. Por este motivo, é rapidamente retido através de ligações estáveis. Após estabelecer estas ligações, o Pb passa a fazer parte da superfície dos colóides, o que diminui sua biodisponibilidade e mobilidade. Sua liberação para a solução do solo é governada por princípios de produtos de solubilidade, sendo afetada por mudanças nas condições do meio, tais como propriedades superficiais dos constituintes do solo, força iônica da solução e pH (Pierangeli et al., 2001).

Analisando o efeito da aplicação de ácidos húmicos e carvão em solos contaminados por Pb, Santos et al. (2014) observaram maior produção de clorofila e massa seca na parte aérea e raiz de plantas de milho cultivadas devido à redução da biodisponibilidade do metal, o que se deve à forte ligação entre o Pb e a matéria orgânica.

2.2. Organossolos

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (Santos et al., 2013), os Organossolos são solos que possuem elevado teor de carbono orgânico (80 g kg^{-1} ou mais em TFSA) em diferentes graus de decomposição e apresentam horizontes hísticos como horizontes diagnósticos superficiais que atendem aos seguintes critérios:

- Espessura mínima de 60 cm caso 75% ou mais do material orgânico seja composto por restos de tecidos vegetais, como raízes, folhas etc, excluindo partes vivas;
- Horizonte O com espessura mínima de 20 cm quando sobrejacente a contato lítico ou material fragmentar constituído por 90% ou mais de fragmentos de rocha;
- Horizonte O com espessura mínima de 40 cm quando sobrejacente a horizontes A, B ou C;
- Horizonte H com espessura mínima de 40 cm.

Os Organossolos ocorrem em ambientes onde o acúmulo de material orgânico é maior que a sua decomposição (Cipriano-Silva et al., 2014), o que costuma ocorrer em ambientes frios, regiões de altitudes elevadas e/ou solos que permanecem saturados por um longo período de tempo. No primeiro caso, os organismos que atuam na transformação da matéria orgânica têm sua atividade reduzida devido às baixas temperaturas, o que desacelera o processo de decomposição e favorece o acúmulo do material orgânico ali depositado. Já em ambientes alagados (mal a muito mal drenados), a restrição da drenagem dificulta a remoção do material orgânico. Desta maneira, o acúmulo de matéria orgânica costuma resultar na formação de horizonte O em ambientes frios e horizonte H em regiões com drenagem impedida.

Portanto, os Organossolos são solos pouco evoluídos, formados em condições de drenagem restrita ou em ambientes úmidos, frios e saturados com água apenas por poucos dias durante período chuvoso. O alto teor de carbono orgânico influencia fortemente as características dos Organossolos, que podem apresentar cor preta, cinzenta muito escura a brunada no horizonte superficial (Anjos e Pereira, 2013). Costumam apresentar baixos valores de pH, alta capacidade de troca catiônica e baixa saturação por bases, com esporádicas ocorrências de saturação média ou alta (Santos et al., 2013).

Os Organossolos estão associados principalmente a ambientes de várzeas, baixadas litorâneas e ambientes altomontanos, sob vegetação de campos hidrófilos ou formações arbustivas e arbóreas paludosas, que proporcionam a grande produção de biomassa vegetal (Cipriano-Silva et al., 2014).

Admite-se que aproximadamente 1% do território brasileiro seja ocupado por Organossolos (Valladares et al., 2008). Como os solos de várias regiões do país ainda não foram detalhadamente mapeados, acredita-se que o território ocupado por estes solos seja ainda maior (Soares, 2011).

Apesar da pequena expressão em relação às demais ordens de solos brasileiros, os Organossolos desempenham importante papel ambiental, pois participam do ciclo do C, abrigando informações sobre a evolução das paisagens (Horák et al., 2011; Campos et al., 2014), uma vez que o material orgânico pode ter sido ali depositado em diferentes tempos geológicos.

O manejo dos Organossolos merece cautela devido ao seu elevado teor de matéria orgânica, que pode acumular poluentes e/ou ser degradado em função do desenvolvimento de certas atividades antrópicas. O acúmulo de poluentes nestes solos deve-se à elevada CTC, como observado por Valladares et al. (2008), que analisaram Organossolos brasileiros e encontraram valor médio de $59 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Além disso, a posição na paisagem pode ser favorável ao acúmulo de substâncias poluentes.

De acordo com Ebeling et al. (2004), a degradação dos Organossolos situados em ambientes hidromórficos ocorre por meio do processo de subsidência, causado pela contração, mineralização, combustão e erosão eólica da matéria orgânica após drenagem destes solos. Por outro lado, a degradação de Organossolos localizados em ambientes de altitude elevada, está comumente associada à ocorrência de espécies endêmicas, sendo a perda da biodiversidade o principal impacto.

Ebeling et al. (2013) apontam que os Organossolos são intensamente utilizados pela agricultura familiar. Estudando solos da Bacia do Rio Pequeno, em São José dos Pinhais (PR), Soares et al. (2011) observaram que os Organossolos da região são utilizados de forma inadequada devido à urbanização e desenvolvimento de atividades agrícolas.

2.3. Matéria Orgânica do Solo

De acordo com Stevenson (1994), a matéria orgânica do solo abrange todo material orgânico, de origem animal ou vegetal, como liteiras e fragmentos de resíduos parcialmente decompostos, a biomassa microbiana, compostos orgânicos solúveis e matéria orgânica estabilizada no solo. Por outro lado, o material orgânico do solo possui 80 g kg^{-1} ou mais de carbono orgânico e é constituído por resíduos vegetais em diferentes graus de decomposição, excluindo raízes vivas e incluindo finos fragmentos de carvão e a biomassa existente no solo (Santos et al., 2013).

Diversas características físicas, químicas e biológicas dos solos são alteradas pela matéria orgânica, que confere elevado poder tampão ao solo ao aumentar sua resistência às alterações do pH por liberar ou receber H^+ ; regula a disponibilidade e a mobilidade de nutrientes, elementos potencialmente tóxicos e outras moléculas orgânicas; é um importante agente cimentante de agregados, melhorando a aeração e a capacidade de retenção de água no solo; sua cor escura mantém o aquecimento do solo, o que é especialmente importante em regiões frias, e atua como fonte de nutrientes para os microrganismos do solo (Silva et al., 2010).

Quanto à complexidade estrutural, a matéria orgânica do solo pode ser classificada em substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas (SNH).

As SNH são representadas por moléculas de composição química conhecida, como carboidratos, polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, gorduras, lignina, resinas, pigmentos e ácidos orgânicos. Com exceção das resinas e da lignina, as substâncias não húmicas são facilmente degradadas pelos microrganismos do solo (Leal et al., 2013), não permanecendo muito tempo no ambiente.

As SH, também chamadas de húmus, resultam da transformação da matéria orgânica do solo a partir da ação de microrganismos, resultando de um longo processo de decomposição, oxidação e condensação (Sposito, 2008). Devido à complexidade estrutural das SH, sua composição química ainda não foi definida. Possuem alto peso molecular, coloração escura, alta superfície específica (Ernani, 2008) e apresentam recalcitrância, sendo resistentes à degradação por microrganismos do solo (Leal et al., 2013). Portanto, as substâncias húmicas podem persistir nos solos por um longo período de tempo.

De acordo com suas características, como solubilidade, carga e sorção, as substâncias húmicas podem ser classificadas em três diferentes frações: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. Essas frações são determinadas a partir do fracionamento químico da matéria orgânica, procedimento que caracteriza química e estruturalmente os compostos húmicos, avalia seu grau de decomposição e reatividade (Dick et al., 2009).

A humina é a fração mais estável da matéria orgânica do solo, uma vez que é insolúvel por encontrar-se intimamente ligada à fração mineral. Os ácidos húmicos são insolúveis em meios muito ácidos, devido à protonação dos grupos funcionais, seguida de colapso da estrutura e precipitação das moléculas. Os ácidos fúlvicos são solúveis tanto em meio ácido quanto básico (Canellas et al. 2001). Segundo Santos et al. (2013) e Soares (2011), existe predomínio de humina em Organossolos, seguida de ácidos húmicos e fúlvicos respectivamente.

Os colóides orgânicos dos solos são constituídos principalmente pelas substâncias húmicas, que apresentam uma grande quantidade de cargas superficiais de acordo com o pH do meio. As cargas são decorrentes da protonação e deprotonação de anéis de benzeno e grupos funcionais na extremidade das moléculas que constituem esta fração, como aminas, cetonas, sulfidrilas e, principalmente, carboxilas e hidroxilas fenólicas. Estes grupos funcionais se comportam como ácidos de Lewis, liberando prótons à medida que se ionizam (Ernani, 2008).

Em Organossolos, a fração húmica possui carga líquida negativa devido à dissociação, principalmente, de grupamentos carboxílicos, o que faz com que a matéria orgânica se comporte como um forte trocador de cátions (Sposito, 2008). Por outro lado, o alto teor de matéria orgânica do solo pode ser responsável pela deficiência de nutrientes para as plantas, uma vez que os elementos têm sua biodisponibilidade reduzida através da ligação com as substâncias húmicas (Dechen e Nachtigall, 2006).

De acordo com Sanches et al. (2007), as substâncias húmicas de tamanho molecular maior que 100 KDa possuem maior concentração de grupos aromáticos, enquanto as frações menores que 100 KDa apresentam maior porcentagem de grupos oxigenados, como ésteres, fenólicos, carboxílicos e oxigênios em cadeias alifáticas (grupos metoxi) que, ao serem dissociados, possuem a capacidade de complexar metais, reduzindo sua biodisponibilidade.

Devido à ocorrência de maior quantidade de grupamentos funcionais oxigenados, os ácidos fúlvicos são a fração mais reativa dentre as substâncias húmicas, seguidos dos ácidos húmicos e das huminas (Canellas et al., 2001). Portanto, os ácidos fúlvicos apresentam elevada capacidade em reter cátions.

Ao se ligar com ácidos fúlvicos, os metais formam complexos orgânicos solúveis, que podem ser lixiviados e chegar a águas subterrâneas, cursos d'água e outros solos. Já os metais ligados aos ácidos húmicos e humina, que possuem baixíssima mobilidade no solo, ficam ali

retidos, reduzindo os riscos de contaminação de outras áreas. Contudo, não se pode prever a qual das frações húmicas os metais se ligarão. Por este motivo, é necessária a realização de estudos que determinem a capacidade do solo em reter os metais, assim como a natureza das ligações estabelecidas entre os metais e cada uma das frações húmicas.

A formação de complexos orgânicos com metais através da quelatação ou seqüestro é um dos mais importantes mecanismos de ligação que ocorrem nos horizontes superficiais dos solos (Wowk e Melo, 2005).

Conhecimentos a respeito dos processos e reações relacionados à matéria orgânica do solo são fundamentais para compreender a fertilidade, a disponibilidade de nutrientes para as plantas e reações com substâncias e compostos contaminantes ou poluentes do ambiente (Silva et al., 2010).

2.4. Sorção de Metais Pesados

A adsorção consiste no acúmulo de um íon ou molécula na interface sólido-líquido ou sólido-gás (Alleoni et al., 2009). Ao contrário da adsorção, a dessorção é o mecanismo de liberação de um íon ou molécula retido na fase sólida para a solução do solo (Meurer et al., 2010). Ambos constituem o processo de sorção, que envolve também a precipitação e a polimerização (Sparks, 1995). Os fenômenos de sorção são importantes mecanismos reguladores da disponibilidade dos elementos no solo.

A matéria que se acumula no arranjo molecular bidimensional na interface sólido-líquido é chamada adsorbato, enquanto a superfície sólida onde existe o acúmulo do adsorbato é chamada de adsorvente (Sposito, 2008). Os adsorbatos podem ser íons ou moléculas, enquanto os adsorventes são os colóides do solo.

A capacidade adsortiva de um solo é determinada pelos fatores que influenciam a ocorrência de cargas na superfície dos colóides. Dessa maneira, a adsorção de metais pesados é influenciada pelas propriedades do solo, como pH, CTC, potencial redox, força iônica, íons competidores, matéria orgânica, argila silicatada e óxidos de Fe, Mn e Al (Costa et al., 2010).

Nos solos, a adsorção é possível devido à presença dos colóides, que são partículas com elevada superfície específica e cargas na superfície. Os colóides do solo são representados pelas substâncias húmicas (colóides orgânicos), argilas e óxidos (colóides minerais).

As cargas superficiais dos colóides podem ser permanentes ou dependentes do pH do solo. As cargas permanentes são decorrentes de substituição isomórfica, processo que ocorre durante a formação do mineral. Estas cargas existem na superfície de argilas de alta atividade, como a montmorilonita, independente das condições do meio. As cargas dependentes de pH (ou cargas variáveis) variam conforme o pH do solo. As substâncias húmicas, as argilas de baixa atividade e os óxidos possuem este tipo de carga.

A presença de cargas dependentes de pH nos colóides está relacionada à superfície específica, que consiste na área de exposição de grupamentos funcionais superficiais. Uma vez expostos à solução do solo, os grupamentos podem ser dissociados, formando as cargas. Quanto maior a superfície específica do colóide, maior é a quantidade de cargas superficiais que ele apresenta. Consequentemente, maior é a sua capacidade adsortiva. Dentre os colóides do solo, as substâncias húmicas apresentam maior superfície específica (Tabela 1).

Tabela 1. Superfície específica de alguns colóides do solo.

Colóide	Superfície específica (m ² g ⁻¹)
Óxidos de Fe e Al	5 - 70
Caulinita	7 - 30
Montmorilonita	600 - 800
Húmus	700 - 800

Fonte: Alleoni et al. (2009).

Nas substâncias húmicas, as cargas são decorrentes principalmente da protonação e deprotonação de grupamentos carboxílicos e hidroxilas fenólicas (Sposito, 2008). Em solos com valores de pH na faixa de 4 a 5, ocorre a dissociação (deprotonação) do H de grupos COOH, o que leva à formação de cargas negativas (COO⁻). Já a hidroxila fenólica dissocia em pH em torno de 8 a 9 (Dick et al., 2009). Portanto, em solos brasileiros, especialmente Organossolos, que apresentam baixos valores de pH, a fração húmica possui carga líquida negativa devido à dissociação dos grupamentos carboxílicos, o que faz com que a matéria orgânica se comporte como um forte trocador de cátions (Sposito, 2008).

As cargas dos colóides são balanceadas por cátions ou moléculas presentes na solução do solo, o que resulta na formação de complexos de superfície. Quando a ligação com metais ocorre em dois ou mais pontos da molécula, o complexo é chamado de quelato.

Os cátions metálicos presentes na solução do solo são rodeados por moléculas de água, de forma que o oxigênio interage eletrostaticamente com os íons metálicos. O complexo se forma quando as moléculas de água associadas ao íon metálico são substituídas por outras moléculas ou íons (Almeida, 2007).

Existem dois tipos de complexos de superfície: os complexos externos (ou complexos de esfera externa) e os complexos internos (ou complexo de esfera interna).

Os complexos externos são formados quando existe uma ou mais moléculas de água entre o grupo funcional e o íon ou molécula. Este processo também é conhecido como adsorção não específica, uma vez que envolve ligações que são facilmente reversíveis, de natureza eletrostática, o que os torna menos estáveis que os complexos internos. Os íons são deslocados entre colóide e solução do solo em quantidades equivalentes.

A formação de complexos externos é especialmente importante para a CTC do solo por funcionarem como um reservatório de nutrientes que podem retornar à solução do solo e ser absorvidos pelas plantas. Estes complexos abrigam nutrientes como Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ liberados por rochas ou introduzidos por meio de adubação. A matéria orgânica do solo pode formar complexos externos com alguns elementos, como foi observado por Cavalcante et al. (2007). Os autores notaram o aumento da CTC de um Latossolo em função do suprimento de matéria orgânica em uma área de plantio direto. O estudo realizado por Ebeling et al. (2011) também relata a importância das frações húmicas para a CTC e a complexação de cátions metálicos em Organossolos.

Os complexos internos ocorrem quando é estabelecida uma ligação covalente ou iônica entre grupos funcionais da superfície de colóides e íons presentes na solução do solo, sem existência de moléculas de água entre adsorvente e adsorbato. Devido à força e estabilidade das ligações, este fenômeno, que é quase irreversível, também é chamado de adsorção específica. A estrutura eletrônica do cátion e o grupo funcional de superfície são os principais fatores que interferem na formação de complexos de esfera interna (Sposito, 2008).

Pelo aspecto ambiental, a formação de complexos internos com substâncias húmicas estáveis, como a humina e os ácidos húmicos, constitui um importante mecanismo de redução da disponibilidade e mobilidade de poluentes no solo. Isso pode ser observado no estudo

realizado por Pires (2004), que relatou a importância da matéria orgânica na adsorção de chumbo e zinco em solos de diferentes classes. Silveira e Alleoni (2003) também apontam o teor de matéria orgânica como um dos fatores que mais influenciam a adsorção de cobre em solos ácidos.

A formação de complexos com a matéria orgânica, assim como o tipo de ligação estabelecida (específica ou não específica), depende da reatividade das moléculas, a qual varia com o tipo e a quantidade dos grupos funcionais presentes em sua estrutura e com parâmetros que determinam o grau de deprotonação destes grupos, como as constantes de ionização e pH do solo (Ernani, 2008).

O tipo e o tamanho dos íons na solução do solo também influenciam a formação de complexos, sendo a adsorção diretamente proporcional à carga e inversamente proporcional ao raio hidratado do íon (Alleoni et al., 2009). Um cátion metálico com raio hidratado elevado cria um pequeno campo elétrico, possuindo menor afinidade pelo grupo funcional de superfície (Sposito, 2008). Além disso, quanto mais eletronegativo for o metal, mais forte será a sua ligação com o oxigênio de grupos funcionais de superfície.

De acordo com Silva et al. (2010), a afinidade de ligantes orgânicos com metais pode ser avaliada a partir da constante de estabilidade dos complexos substâncias húmicas-metais (Tabela 2).

Tabela 2. Constante de estabilidade (K^{cond}) dos metais estudados com ácido húmico e fúlvico em pH 5,0-5,5.

Metal	Ácido Húmico	Ácido Fúlvico
	$\log K^{\text{cond}}$	$\log K^{\text{cond}}$
Cu^{2+}	8,65	4,0
Pb^{2+}	8,35	4,0
Cd^{2+}	6,25	x
Zn^{2+}	5,72	3,6

Fonte: Silva et al. (2010).

Dados semelhantes são apresentados por Meurer et al. (2010), segundo os quais a afinidade dos metais pela matéria orgânica segue a sequência: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg}$.

Os metais Pb, Cu, Cd e Zn pertencem ao grupo dos metais de transição, caracterizados por apresentarem orbitais d livres, que reagem como aceptores de elétrons (Tavares, 2003), formando ligações específicas (adsorção específica). Quanto mais estáveis forem os complexos formados, menor é a disponibilidade dos metais no ambiente.

Uma vez que o mecanismo da sorção é considerado o mais importante regulador da concentração de metais pesados na solução do solo (McBride, 1989 citado por Amaral Sobrinho et al., 2009), estudos de sorção são fundamentais para compreender as interações que ocorrem no sistema solo-água-planta-atmosfera (Alleoni et al., 2009).

2.5. Isotermas de Adsorção

A adsorção de metais pode ser graficamente representada pelas isotermas. Os gráficos de isotermas apresentam a relação entre a concentração de metal adsorvida pelos colóides e a concentração remanescente na solução do solo após a adsorção.

As isotermas de adsorção são um importante instrumento para a avaliação da adsorção na superfície de colóides, principalmente se variáveis como pH, força iônica, temperatura e pressão forem controladas (Sposito, 2008).

Giles et al. (1974) propuseram quatro tipos de curvas formadas em gráficos de isotermas de sorção: isoterma curva S, isoterma curva L, isoterma curva H e isoterma curva C (Figura 1), cujas formas estão relacionadas à afinidade e concentração de adsorvente e adsorbato.

Segundo Sposito (2008):

a) Isoterma tipo S (curva sigmoidal): é caracterizada por uma pequena inclinação inicial, que aumenta com a concentração do adsorbato. Tal comportamento sugere que em baixas concentrações ocorre baixa afinidade do adsorbato pelo adsorvente e alta afinidade pelo ligante solúvel. A adsorção de íons de Cu, por exemplo, geralmente apresenta curva S, que resulta da adsorção do íon por ligantes orgânicos solúveis. Uma vez excedida a capacidade de complexação dos ligantes orgânicos solúveis, as partículas do solo começam a adsorver os íons de Cu significativamente.

b) Isoterma tipo L (Langmuir): é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do adsorbato na solução. Resulta de uma afinidade relativamente elevada entre adsorvente e adsorbato. À medida que os sítios de sorção são preenchidos, a quantidade do íon adsorvido estabiliza, atingindo um platô, que caracteriza a adsorção máxima do íon ou da molécula na superfície do adsorvente.

c) Isoterma tipo H (*high affinity*): é caracterizada pela inclinação muito acentuada no início da isoterma devido à elevada afinidade do adsorvente pelo adsorbato. Esta curva corresponde a uma versão extrema da isoterma tipo L. A curva H sugere a formação de complexos de esfera interna, ou seja, a sorção específica do adsorbato. A adsorção por colóides com elevada capacidade adsortiva, como as substâncias húmicas, pode apresentar este tipo de curva.

d) Isoterma tipo C: é caracterizada por uma inclinação inicial que permanece inalterada com aumento da concentração do adsorbato até que a adsorção máxima seja atingida. Este tipo de curva ocorre quando o aumento da adsorção é proporcional ao aumento da superfície de ligação.

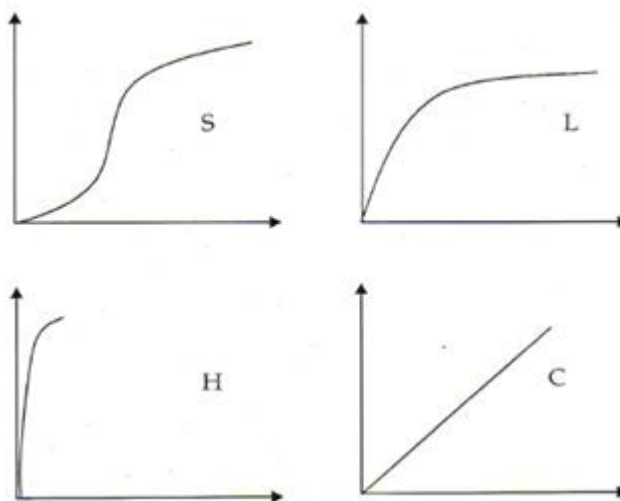


Figura 1. Tipos de isotermas de Sorção. Fonte: Alleoni et al. (2009).

2.6. Modelos de Adsorção

As reações de adsorção podem ser descritas a partir de diferentes equações descritas na literatura e cada equação representa um modelo de adsorção.

Um modelo representa algum problema ou situação de forma simplificada. Por mais que alguns modelos consigam descrever determinados fenômenos de maneira próxima à situação real, normalmente existem perdas de informações. Isso acontece porque dificilmente um modelo consegue expressar as reais condições de tais fenômenos, principalmente fenômenos complexos, nos quais há interferência de muitas variáveis desconhecidas (Emiliano, 2009), como a adsorção. Os modelos de adsorção assumem diferentes pressupostos e diferentes parâmetros. Por este motivo, é necessário buscar modelos que se aproximem ao máximo das condições que se pretende analisar.

Diferentes critérios podem ser adotados para selecionar as equações que melhor se ajustam às características do solo e do íon adsorvido. Dentre estes critérios encontram-se o Coeficiente de Correlação (r), Coeficiente de Determinação (r^2), Critério de Informação de Akaike (AIC), Critério de Informação de Akaike corrigido (AIC_c), Variação do Critério de Akaike Corrigido (ΔAIC_c) e Ponderação do Critério de Akaike Corrigido (AIC_w).

Os resultados experimentais de adsorção podem ser reproduzidos através de abordagens empíricas ou químicas. Apesar de apresentarem uma descrição sem embasamento teórico, modelos empíricos têm sido utilizados por apresentarem uma descrição simplificada dos resultados experimentais e equações matemáticas simples, com o menor número possível de parâmetros (Casagrande e Soares, 2009).

Dentre os diversos modelos estão:

a) Isoterma de Langmuir: a equação de Langmuir permite estimar a capacidade máxima de adsorção de metais pesados por um solo (Q_0), bem como a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato (b). Esta equação baseia-se nos seguintes pressupostos: a adsorção máxima ocorre quando toda a superfície é preenchida por íons, que são adsorvidos em uma única camada; a adsorção ocorre em sítios específicos, havendo apenas um íon por sítio; os sítios de ligação são homogêneos entre si; a energia de adsorção é constante; as espécies adsorvidas não interagem; atinge-se o equilíbrio (Alleoni et al., 2009).

O modelo de Langmuir é expresso pela equação:

$$q = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Onde:

q = quantidade do íon adsorvido na fase sólida (mg kg^{-1});

Q_0 = capacidade máxima de adsorção (estima a quantidade de sítios reativos em uma monocamada (mg kg^{-1}).

C_e = concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L^{-1});

b = constante relacionada com a afinidade do adsorvente pelo adsorbato;

b) Isoterma BET: o modelo de BET admite a existência de inúmeras camadas de sítios de ligação, os quais são equivalentes energeticamente; a homogeneidade da superfície do adsorvente, desconsiderando possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos; número de sítios e tamanho da superfície constante para cada camada; cada molécula da primeira camada pode adsorver uma molécula da segunda camada, a qual pode adsorver molécula da terceira camada e assim por diante; em equilíbrio, as taxas de

evaporação e condensação são as mesmas para cada camada individual (Greg & Sing, 1982; Erbil, 2006).

A equação de BET é dada por:

$$q = \frac{Q_0 K C_e}{(C_s - C_e) [1 + (K - 1) (C_e / S_w)]}$$

Onde: K está relacionado com a saturação em todas as camadas e S_w é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. Os demais parâmetros possuem o mesmo significado apresentado nos modelos anteriores.

c) Isoterma de Freundlich: a equação de Freundlich relaciona a quantidade de íon adsorvido à massa adsorvente e a concentração de íon na solução de equilíbrio. Segundo este modelo, a superfície de adsorção é heterogênea, ou seja, existem diferenças nos sítios de ligação, e a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato diminui conforme os sítios são ocupados (Soares, 2004). O modelo também avalia a distribuição energética dos sítios ativos da superfície, além da adsorção em multicamadas, diferente do modelo de Langmuir (Anaia, 2008). Uma limitação deste modelo é que ele não estima a capacidade máxima de adsorção do solo.

O modelo de Freundlich é expresso pela seguinte equação:

$$q = K_f C_e^{1/n}$$

Onde:

q = quantidade do íon adsorvido na fase sólida (mg kg^{-1});

K_f = constante de Freundlich, que está relacionada à capacidade de adsorção;

C_e = concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L^{-1});

n = inclinação da reta. Indica a afinidade entre adsorvente e adsorbato.

d) Isoterma Linear: este tipo de isoterma apresenta o K_d (Modelo do Coeficiente Linear). O modelo linear é baseado na equação de Freundlich, onde $n = 1$. Quando há alta afinidade entre adsorvente e adsorbato, admite-se $n = 1$, gerando uma curva tipo C.

A equação linear é dada por:

$$K_d = q / C_e$$

e) Isoterma Generalizada Langmuir – Freundlich (GLF): O modelo Langmuir-Freundlich une a equação de Langmuir com o modelo de Freundlich. O modelo GLF permite variar a função de densidade para sistemas heterogêneos, utilizando um índice de heterogeneidade (Jeppu & Clement, 2012).

A equação GLF é expressa por:

$$q = \frac{Q_0 (b C_e)^{(1/n_g)}}{1 + (b C_e)^{(1/n_g)}}$$

Onde: n_g é o índice de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1 ($0 < n_g \leq 1$). O valor de n_g para um material homogêneo é igual a 1 e menor que 1 para materiais heterogêneos. Matematicamente, quando n_g é definido como 1 a isoterma GLF reduz-se à expressão de Langmuir (Turiel et al, 2003).

f) Isoterma Toth: o modelo de Toth considera a superfície de Sorção heterogênea. O grau desta heterogeneidade é descrito pelo parâmetro de heterogeneidade, n_T . Este modelo é representado pela seguinte equação:

$$q = \frac{Q_0 b C}{(1 + (b C)^{1/n_T})^{1/n_T}}$$

Onde: Q_0 e b tem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir e n_T é o parâmetro de heterogeneidade, que varia 0 a 1. Quando $n_T = 1$, indica uma superfície homogênea, tornando a isoterma de Toth idêntica a isoterma de Langmuir (Cavazzani et al., 2002).

g) Isotermas com Particionamento Linear: As isotermas de Langmuir e Freundlich com particionamento linear podem ser expressas como uma formulação de modo duplo, onde se incorporam as respectivas equações à isoterma Linear, sendo estas expressas por diferentes equações:

Isoterma de Langmuir com Particionamento Linear (LP)

$$q = \frac{Q_0 b C_e}{(1 + b C_e)} + K_d C_e$$

Isoterma de Freundlich com Particionamento Linear (FP)

$$q = K_f C_e^{1/n} + K_d C_e$$

Uma vez que os modelos representam situações reais (Emiliano et al., 2010), é importante selecionar o que melhor se ajusta ao fenômeno estudado, pois cada isoterma parte de um pressuposto distinto, que nem sempre é adequado às condições experimentais.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e Preparo do Material

O estudo da sorção de Zn, Cd, Cu e Pb foi realizado no Laboratório de Química e Poluição do Solo, no Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

Foram utilizadas 23 amostras de horizontes hísticos provenientes de Organossolos coletados em diferentes regiões edafoclimáticas do Brasil (**Tabela 3**). As amostras pertenciam à coleção do Laboratório de Gênese e Classificação do Solo, da UFRRJ, onde se encontravam classificadas e caracterizadas por Valladares (2003), Ebeling (2010) e Fontana (2009).

Valladares (2003) coletou e classificou as amostras conforme Lemos e Santos (1996), Embrapa (1999), enquanto Ebeling (2010) coletou e classificou os solos segundo Santos et al. (2005), Embrapa (2006) e Fontana (2009), que se baseou em Embrapa (2006).

Após a coleta, as amostras dos horizontes foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2 mm, obtendo a terra fina seca ao ar (TFSA).

Tabela 3. Horizontes utilizados no trabalho.

Perfil	Horizonte	Profundidade	Localização	Classificação do Solo	Uso atual da área
BA2	Hdj	0 - 15	Ituberá/BA	Organossolo Tiomórfico Hêmico Tétrico	Unidade de proteção ambiental, com capoeira em regeneração.
BA2	Hdoj2	32 - 81	Ituberá/BA	Organossolo Tiomórfico Hêmico Tétrico	Unidade de proteção ambiental, com capoeira em regeneração.
BA3	Hdopj1	0 - 14	Arraial D'Ajuda/BA	Organossolo Tiomórfico Hêmico Típico	Pasto sujo com bubalinos
DF1	Hd2	48 - 80+	GuaraII/DF	Organossolo Mésico Sáprico Típico	Pasto sujo com palhada cobrindo o solo
MA5	Hdo1	0 - 17	Monsão/MA	Organossolo Háplico Sáprico Típico	Plantio de milho, feijão, maracujá, melancia, abóbora, arroz e mandioca
MA5	Hdo2	17 - 41	Monsão/MA	Organossolo Háplico Sáprico Típico	Plantio de milho, feijão, maracujá, melancia, abóbora, arroz e mandioca
MG1	Hdo	0 - 22	Juiz de Fora/MG	Organossolo Mésico Hêmico Típico	Lotes em pousio
MS2	Hdo1	0 - 40	Porto Morumbi/SP	Organossolo Háplico	Extração de argila em campo de várzea
PR2	Hdp1	0 - 20	Tijucas do Sul/PR	Organossolo Sáprico Hêmico Típico	Pastagem de azevém
PR2	Hdp2	20 - 55	Tijucas do Sul/PR	Organossolo Sáprico Hêmico Típico	Pastagem de azevém
RJ2	Hdo	0 - 19	Silva Jardim/RJ	Organossolo Háplico Sáprico Típico	Arbustos e gramíneas espontâneas após queimada
RJ3	Hdo1	25 - 45	São José da Boa Morte/RJ	Organossolo Háplico Hêmico Tétrico	Campo de várzea em pousio de culturas anuais
RJ3	Hdp	0 - 25	São José da Boa Morte/RJ	Organossolo Háplico Hêmico Tétrico	Campo de várzea em pousio de culturas anuais
RJ4	Hdp1	0 - 9	Nova Friburgo/RJ	Organossolo Mésico Sáprico Tétrico	Pastagem de <i>Brachiaria</i>
RJ4	Hdp2	9 - 43	Nova Friburgo/RJ	Organossolo Mésico Sáprico Tétrico	Pastagem de <i>Brachiaria</i>
RJ8	Hdo	0 - 18	Macaé/RJ	Organossolo Háplico Hêmico Tétrico	Taboa, ciperáceas, gramíneas e arbustos
RS3	Hd1	20 - 41	Cambará do Sul/RS	Organossolo Mésico Sáprico Tétrico	Vegetação nativa
RS4	Hdj	16 - 80	Viamão/RS	Organossolo Tiomórfico Sáprico Típico	Pasto de gramíneas com samambaias
RS5	Hdj	35 - 46	Viamão/RS	Organossolo Tiomórfico Sáprico Típico	Rizicultura, mas em pousio no momento da coleta
RS5	Hdpj	0 - 35	Viamão/RS	Organossolo Tiomórfico Sáprico Típico	Em pousio no momento da coleta, mas costuma ser cultivado arroz
SC1	H2	17 - 67	Gravatal/SC	Organossolo Háplico	Pasto de gramíneas
SP1	Hp1	0 - 12	Taubaté/SP	Organossolo Mésico Sáprico Tétrico	Loteamento/ <i>Brachiaria</i>
SP1	Hp2	12 - 45	Taubaté/SP	Organossolo Mésico Sáprico Tétrico	Loteamento/ <i>Brachiaria</i>

Fonte: Valladares (2003), Ebeling (2010) e Fontana (2009).

3.2. Análises Realizadas

As análises das amostras dos horizontes coletados por Valladares (2003) e Fontana (2009) foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Solos da UFRRJ, enquanto Ebeling (2010) analisou suas amostras no Laboratório de Química do Solo da Embrapa Solos, Laboratório de Gênese e Classificação do Solo, Laboratórios do Departamento de Química Orgânica e Laboratório de Análise Térmica de Minerais e Materiais da UFRRJ.

A caracterização química das amostras foi realizada conforme Embrapa (1979, 1997 e 1999).

Foram determinados os valores de pH (em H₂O e KCl), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), potássio (K⁺), sódio (Na⁺), hidrogênio (H⁺) e alumínio (Al³⁺), a partir dos quais foi calculada CTC, soma de bases (Valor S) e saturação por bases (Valor V), saturação por sódio (Sat Na) e por alumínio (Sat Al) (Tabela 4).

A Tabela 5 apresenta os teores de matéria orgânica (MO), carbono (C), nitrogênio (N) e frações húmicas dos horizontes estudados.

O teor de matéria orgânica foi determinado pelo método da mufla, modificado de Embrapa (1999). O método consiste em colocar determinada quantidade da amostra previamente seca em estufa (105°C, por 24h) em uma mufla. Após 6h a 600°C, a amostra é pesada. O teor de matéria orgânica é obtido a partir da diferença entre o peso da amostra seca em estufa e a amostra retirada da mufla.

Os teores totais de carbono e nitrogênio foram determinados por combustão a seco em analisador elementar PerKin Elmer 2400 CHNS, na Embrapa Solos, utilizando-se amostras de 5,0 mg (mais ou menos 0,1 mg). A acetonelida (C = 71,09%; H = 6,71%; N = 10,36%) foi usada como referência. A relação C/N foi calculada conforme Embrapa (1997).

Para determinar os teores de ácido fúlvico, ácido húmico e humina nas amostras, foi realizado fracionamento químico segundo Benites et al. (2001 e 2003). O teor de carbono orgânico foi quantificado segundo Yeomans e Bremner (1988). Para a extração dos ácidos húmicos e fúlvicos foi usada uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Devido à pequena quantidade do horizonte SC1-H2 disponível para análise, algumas análises de caracterização não foram realizadas no mesmo.

Os teores pseudototais de metais pesados presentes nos horizontes foram determinados no Departamento de Solos da UFRRJ a partir de análises de digestão pelo método da água régia em sistema fechado (ISO 12914, 2012) através de radiação micro-ondas em aparelho Marx Xpress. Após o processo de digestão, os extratos foram avolumados para 25 ml com água destilada em tubos de ensaio e submetidos à filtração lenta.

Foram utilizadas como referência de teores pseudototais amostras do *National Institute of Standards and Technology* (SRM 2709a, San Joaquin Soil e SRM 2782, Industrial Sludge). Os teores de metais presentes nos horizontes estudados foram comparados aos valores lixiviados (*leachable concentrations*), como recomendado pelo NIST.

Tabela 4. Caracterização química dos horizontes orgânicos.

Perfil	Horizonte	pH H ₂ O	pH KCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S	Al ³⁺	H ⁺	Valor T	H+Al	V	Sat Al	Sat Na	P
				-----cmol _c kg ⁻¹ -----										%	mg dm ⁻³	
BA2	Hdj	3,4	1,8	5,6	3,6	0,12	0,14	9,5	3,3	76	88,3	78,9	11	26	0,2	0
BA2	Hdoj2	2,5	1,8	3,8	4,2	0,06	0,18	8,2	8,5	80	96,9	88,6	9	51	0,2	0
BA3	Hdopj1	3,6	2,5	5,9	5,7	0,39	0,28	12,3	1,6	43	57,2	44,9	21	12	0,5	54
DF1	Hd2	5,6	3,7	8,5	10,0	0,1	0,35	18,9	0,1	38	57,2	38,3	33	1	0,6	6
MA5	Hdo1	4,3	3,79	9,0	9,23	1,3	0,81	20,3	2,73	17	39,6	19,31	51	12	2	15
MA5	Hdo2	4,4	3,72	7,07	7,9	0,96	0,44	16,4	4,97	24	45,3	28,88	36	23	1	14
MG1	Hdo	4,5	3,7	0,6	0,9	0,41	1,08	3	7,9	22	32,9	29,9	9	73	3,3	1
MS2	Hdo1	4,4	3,3	2,7	0,7	0,05	0,06	3,5	1,6	23	27,9	24,4	13	31	0,2	26
PR2	Hdp1	4,4	3,5	5,6	3,3	0,42	0,05	9,4	0,7	34	44,2	34,8	21	7	0,1	40
PR2	Hdp2	4,1	3,1	3,5	1,8	0,17	0,14	5,6	4,5	59	68,8	63,2	8	45	0,2	7
RJ2	Hdo	3,9	3,5	1,0	1,53	0,21	0,67	3,4	3,8	28	35,4	32,01	10	53	2	3
RJ3	Hdo1	5,3	3,2	12,1	14,8	0,27	0,65	27,8	1,1	19	47,7	20	58	4	1,4	2
RJ3	Hdp	4,8	3,2	8,2	13,7	0,57	0,73	23,2	2,4	23	48,8	25,6	48	9	1,5	15
RJ4	Hdp1	5,5	4,3	2,5	4,7	0,12	0,26	7,6	0,1	20	27,9	20,3	27	1	0,9	23
RJ4	Hdp2	5,9	4,1	0,4	1,6	0,13	0,48	2,6	0	20	22,9	20,3	11	0	2,1	2
RJ8	Hdo	4,1	3,79	8,3	13,4	0,05	0,14	12	2,73	32	46,4	34,49	26	19	0	4
RS3	Hd1	4,0	3,2	0,4	0,9	0,05	0,56	1,9	5,8	36	44,2	42,2	4	75	1,3	1
RS4	Hdj	3,2	2,5	4,5	13,4	0,24	0,05	18,2	3,8	66	88,5	70,3	21	17	0,1	6
RS5	Hdj	3,5	2,6	4,0	6,0	0,09	0,12	10,2	2,2	45	57,4	47,2	18	18	0,2	27
RS5	Hdpj	3,7	2,8	8,3	13,4	0,05	0,14	21,9	0,6	52	74,9	53	29	3	0,2	13
SC1	H2	4,6	ND	ND	ND	ND	ND	23,3	0,6	16	39,68	ND	59	ND	ND	ND
SP1	Hp1	5,2	3,2	0,6	1,5	0,45	0,61	3,2	0,4	58	61,4	58,2	5	11	1	4
SP1	Hp2	5,1	3,5	0,3	1,1	0,12	0,04	1,5	0,3	42	43,3	41,7	3	14	0,1	1

Fonte: Valladares (2003), Ebeling (2010) e Fontana (2009). ND = não determinado.

Tabela 5. Teores de material mineral, matéria orgânica, C, N e fracionamento da matéria orgânica do solo.

Perfil	Horizonte	MM	MO	C - CHN	N - CHN	C - FAF	C - FAH	C - HUM	SOMA	FAH/FAF	EA/HUM	C/N
		%	g kg ⁻¹									
BA2	Hdj	9	909	525,3	15,1	23,2	185,7	252,8	461,7	8,01	0,83	35
BA2	Hdoj2	26	740	369,9	9,5	16,7	189,5	175,8	381,9	11,37	1,17	39
BA3	Hdopj1	19	807	387,6	17,9	36,5	159,5	184,3	380,3	4,37	1,06	22
DF1	Hd2	63	370	196,6	8	17,8	119,4	35,1	172,3	6,69	3,91	25
MA5	Hdo1	64,45	355,48	154,1	11,4	12,65	34,17	96,53	143,35	2,98	0,49	14
MA5	Hdo2	79,17	208,25	110,4	3,5	8,98	23,49	64,54	97,01	2,94	0,5	20
MG1	Hdo	38	615	279	15,3	40	65,9	147,4	253,4	1,65	0,72	18
MS2	Hdo1	71	291	121,1	8	20,2	52,3	41,4	114	2,58	1,75	15
PR2	Hdp1	72	279	144,1	6,5	13,1	89,5	36,5	139,2	6,81	2,81	22
PR2	Hdp2	62	376	192,8	6	10	143,4	30,7	184,1	14,41	5	32
RJ2	Hdo	25,42	745,83	368	16,3	10,8	88,1	253,82	352,72	11,61	0,39	23
RJ3	Hdo1	28	718	314,9	23,3	42,6	121,2	139,2	303	2,85	1,18	14
RJ3	Hdp	40	605	339,8	21,6	35,5	115,3	131,8	282,6	3,25	1,14	16
RJ4	Hdp1	81	186	91,7	5,2	15,6	30,5	20,9	67,1	1,95	2,21	18
RJ4	Hdp2	82	179	99,5	4,1	17,2	34,2	8,9	60,2	1,99	5,79	24
RJ8	Hdo	44,31	556,92	316,96	3,5	22,42	56,42	194,54	273,38	2,62	0,41	19
RS3	Hd1	75	255	110,3	5,1	11	52,8	45,2	109	4,81	1,41	22
RS4	Hdj	32	678	482,2	11,3	16,6	153,7	240,1	410,4	9,29	0,71	43
RS5	Hdj	51	488	291,6	11,5	24,4	134	111,4	269,9	5,48	1,42	25
RS5	Hdpj	35	654	358,5	14,6	22,3	164,4	147,8	334,5	7,38	1,26	25
SC1	H2	ND	ND	ND	ND	26	108,5	224,5	359	4,2	0,6	ND
SP1	Hp1	61	391	207,4	9,4	23,7	112,8	53,7	190,2	4,76	2,54	22
SP1	Hp2	69	313	144,4	3,9	13,2	95,1	17,7	126	7,19	6,12	37

Onde: MM = material mineral, MO = matéria orgânica, C-CHN = Carbono total determinado em CHN, N-CHN = Nitrogênio total determinado em CHN, C/N = relação Carbono/Nitrogênio, FAF = fração ácido fúlvico, FAH = fração ácido húmico, HUM = humina, SOMA = soma das frações húmicas.

Fonte: Valladares (2003), Ebeling (2010) e Fontana (2009).

3.3. Método Batch de Laboratório Modificado

O estudo da sorção foi realizado através de uma adaptação do Método Batch de laboratório (experimento em lote, de bancada ou em batelada), proposto por Harter e Naidu (2001). Por tratar-se de um método simples e rápido, tem sido o mais utilizado em estudos de adsorção-dessorção.

O método consiste em promover o contato de uma amostra de solo com soluções de diferentes concentrações de determinado metal. Após certo período de agitação da amostra com a solução, separa-se a fase sólida da líquida por centrifugação. A quantidade de metal adsorvido pela amostra de solo é calculada a partir da diferença entre a concentração adicionada inicialmente e a concentração remanescente na solução (Figura 2).

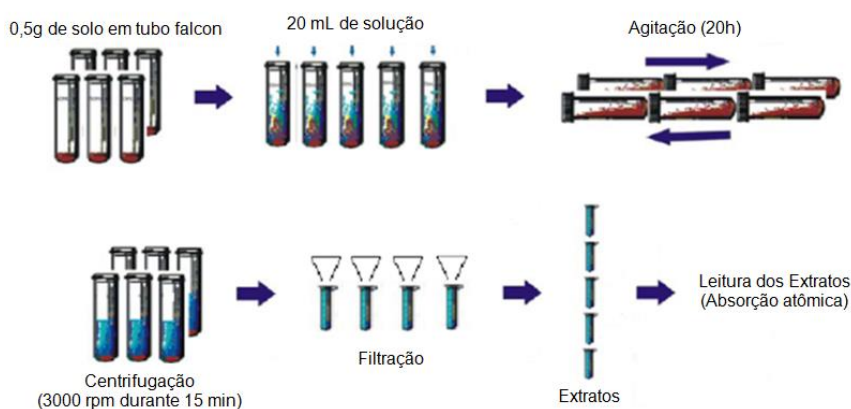


Figura 2. Etapas de um experimento de Sorção de acordo com o Método Batch de laboratório. Fonte: Adaptado de Soares (2004).

Na literatura encontram-se disponíveis trabalhos que utilizam soluções com diferentes concentrações e massas de solo. Foi realizado, então, um teste com alguns horizontes a fim de ajustar a metodologia.

Por se tratarem de solos com alta capacidade adsortiva, utilizou-se 0,5 g de cada horizonte orgânico, pesados em tubos falcon. Foram adicionados 20 ml de solução com concentrações crescentes dos metais de interesse: 0; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 8,0 e 10,0 mg L⁻¹ de CdCl₂ e ZnCl₂; 0; 20, 40, 60, 80, 100 e 120 mg L⁻¹ de CuCl₂ e Pb (NO₃)₂. Com o objetivo de manter a força iônica, as soluções foram preparadas com KCl 0,02 mol L⁻¹ (preparadas com água Milli-Q).

As isotermas foram feitas separadamente para cada elemento, com três repetições para cada horizonte e concentração do metal.

A fim de simular a adsorção de metais da maneira mais próxima à real, o pH das amostras não foi ajustado durante o procedimento.

Os solos foram agitados com as soluções durante 20h, a 120 rpm, seguidos de 15 minutos de centrifugação a 3000 rpm. Em seguida, os sobrenadantes foram filtrados e armazenados para posterior determinação dos teores de Cd, Cu, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica marca Variam SpectrAA 55B, no Departamento de Solos na UFRRJ.

Após esta etapa, foram adicionados 20 mL de MgCl₂ 1M à massa de solo remanescente nos tubos falcon a fim de promover a dessorção dos metais anteriormente adicionados através das soluções de ZnCl₂, CdCl₂, CuCl₂ e Pb(NO₃)₂. As soluções de MgCl₂ foram preparadas com água Milli-Q.

Os valores de pH foram determinados após cada etapa do Método Batch.

Assim, como na primeira etapa, a solução de $MgCl_2$ foi agitada com as amostras de solo durante 20h. Após este período, as misturas foram balanceadas, centrifugadas e filtradas. Os sobrenadantes foram armazenados para determinação do teor de metais por espectrometria de absorção atômica.

3.4. Isotermas de Adsorção

A partir dos dados obtidos nas análises, foram calculados os teores de metais adsorvidos (S ou q) à massa de solo utilizada.

A concentração de metal remanescente na solução após o período de agitação, centrifugação e filtração é chamada de concentração de equilíbrio (C_e). Do valor de C_e de cada dose diminui-se o valor do tratamento zero, eliminando o efeito natural do solo.

O teor total de metal adsorvido (S ou q) à massa de solo utilizada é calculado a partir da diferença entre a concentração inicialmente adicionada (C_i) e a concentração de equilíbrio (C_e).

$$S_1 \text{ ou } q_1 = (C_i - C_{e1}) \times FD$$

Onde: S_1 ou q_1 = quantidade do metal adsorvido no solo ($mg\ kg^{-1}$);

C_i = Concentração do metal inicialmente adicionada ao solo (solução) ($mg\ L^{-1}$);

C_{e1} = Concentração de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$);

FD (Fator de diluição) = Volume da solução/massa de solo.

Após a etapa de dessorção dos metais, o teor de metais detectado na solução de equilíbrio foi chamado de C_{e2} .

O teor de metal adsorvido especificamente, ou seja, em complexos de esfera interna, foi calculado a partir de:

$$S_2 \text{ ou } q_2 = (C_i - C_{e3}) \times FD$$

Onde: C_i = concentração da solução adicionada no início da primeira etapa da análise;

$C_{e3} = C_e$ obtido na primeira etapa + C_e obtido na segunda etapa

FD = fator de diluição.

O teor de metal adsorvido não especificamente ou através de complexos de esfera externa foi calculado a partir da diferença entre a adsorção total e a adsorção específica (não dessorvido).

Após os cálculos, foram elaborados gráficos utilizando as concentrações de metal adsorvido no eixo y e a concentração de equilíbrio no eixo x. Para isso, utilizou-se o programa SigmaPlot 11.0.

Com o objetivo de definir o modelo mais adequado para descrever a sorção de Zn, Cd, Cu e Pb em horizontes orgânicos, foram determinados os parâmetros de oito diferentes equações isotérmicas por meio do IsoFit versão 1.2 (Mattot e Rabideau, 2008). A partir dos parâmetros é possível prever a capacidade adsorptiva ou afinidade entre os colóides e os íons nos solos.

Os modelos de adsorção utilizados no trabalho foram:

- a) Isoterma de Langmuir;
- b) Isoterma BET;

- c) Isoterma de Freundlich;
- d) Isoterma Linear;
- e) Isoterma Generalizada Langmuir – Freundlich (GLF);
- f) Isoterma Toth;
- g) Isotermas com Particionamento Linear:
 - Langmuir com Particionamento Linear – LP;
 - Freundlich com Particionamento Linear – FP;

3.5. IsoFit

O IsoFit (Isotherm Fitting Tool) versão 1.2 (Mattot e Rabideau, 2008) é um programa que incorpora dez diferentes equações isotérmicas. Dentre as dez, foram utilizadas oito equações no presente trabalho. O download do programa foi feito através do site <http://www.groundwater.buffalo.edu/software/IsoFit/IsoFitMain.html>, em fevereiro de 2013.

O programa fornece os parâmetros das isotermas selecionadas. Para isso, devem-se indicar no arquivo de entrada os modelos que se pretende analisar e inserir os valores de C_e , S e a solubilidade da solução utilizada na análise (**Figura 3**). Os dados são trabalhados no programa separadamente para cada amostra e cada elemento. Neste trabalho, as isotermas foram construídas com os valores obtidos na primeira etapa da análise, na qual foi obtida a adsorção total.

Uma série de arquivos é gerada para cada modelo indicado no arquivo de entrada. Dentre estes, são analisados os arquivos de saída, nos quais estão os parâmetros das equações e uma variedade de medidas estatísticas, como o Coeficiente de Correlação (r), Coeficiente de Determinação (r^2), Critério de Akaike (AIC) e Critério de Akaike Corrigido (AIC_c) (Figura 4), que foram analisados para seleção dos modelos que melhor se ajustam às condições experimentais, como características do solo e do íon adsorvido, ou seja, os modelos que melhor descrevem a adsorção de metais no solo.

O Coeficiente de Correlação (r) é uma medida de associação linear entre variáveis (Figueiredo Filho e Silva Junior, 2009). A partir deste coeficiente, é possível avaliar a relação entre os parâmetros de cada equação, os atributos do solo e o fenômeno de adsorção. Os modelos que apresentam valores de r mais próximos a 1 são considerados os mais adequados para descrever a adsorção de determinado elemento no solo.

O Coeficiente de Determinação (r^2) representa a proporção da variação de uma variável dependente em relação à variável independente (Kennedy, 2008 citado por Baesso e Souza). Da mesma maneira que o coeficiente de correlação, quanto mais próximos a 1 forem os valores de r^2 , mais adequado será o modelo para descrever a sorção nos horizontes analisados.

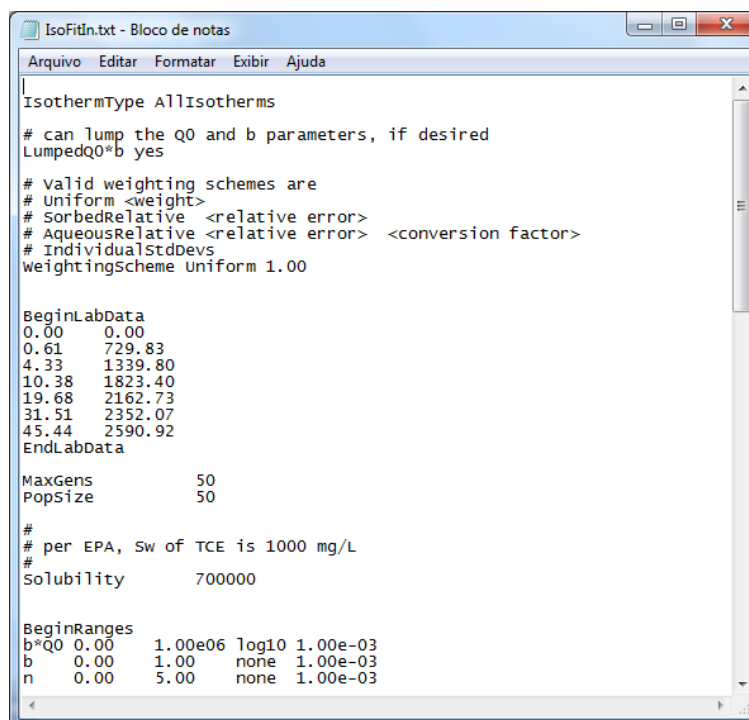
O Critério de Informação de Akaike (AIC), proposto por Akaike (1974), baseia-se na verossimilhança e na informação de Kullback-Leibler (K-L), que representa a informação perdida pela distância entre um modelo e uma situação real (Emiliano, 2009). Os modelos que apresentam menores valores de AIC são considerados os mais adequados para descrever determinado fenômeno, uma vez que apresentam menor distância da realidade. Portanto, o AIC não pode ser usado para determinar se um modelo é bom ou ruim. Este critério apenas permite comparar os modelos no que diz respeito à adequação das equações às condições experimentais.

Ao analisar uma pequena quantidade de dados, com número de observações menor que dez vezes o número de parâmetros, utiliza-se o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AIC_c) em vez do AIC (Santos, 2010). Como neste trabalho foram analisadas apenas 7 concentrações, adotou-se o AIC_c como critério de seleção dos modelos de adsorção.

O modelo que descreve a adsorção da forma mais adequada apresenta valores de r e r^2 próximos a 1 e os menores valores de AIC e AIC_c .

Como em alguns horizontes os valores de AIC_c referentes a diferentes modelos foram muito próximos entre si, foram utilizados, dois critérios para ratificar o ajuste dos modelos às condições experimentais: a Variação do Critério de Akaike Corrigido (ΔAIC_c) e a Ponderação do Critério de Akaike Corrigido (AIC_{cw}). Seguindo estes critérios, os modelos considerados adequados para descrever a adsorção de metais são os que apresentam $\Delta AIC_c \leq 2,0$ e/ou AIC_{cw} mais próximo a 1,0.

Na AIC_{cw} , a soma dos pesos de cada modelo equivale a 1. O modelo que apresenta o valor mais próximo a 1 representa o de melhor ajuste. Além disso, a AIC_{cw} estima a probabilidade de cada modelo ser selecionado (Burnham e Anderson, 2002).



```
IsothermType AllIsotherms
# can lump the Q0 and b parameters, if desired
LumpedQ0*b yes

# valid weighting schemes are
# Uniform <weight>
# SorbedRelative <relative error>
# AqueousRelative <relative error> <conversion factor>
# IndividualStdDevs
weightingscheme Uniform 1.00

BeginLabData
0.00 0.00
0.61 729.83
4.33 1339.80
10.38 1823.40
19.68 2162.73
31.51 2352.07
45.44 2590.92
EndLabData

MaxGens 50
PopSize 50

#
# per EPA, Sw of TCE is 1000 mg/L
#
Solubility 700000

BeginRanges
b*Q0 0.00 1.00e06 log10 1.00e-03
b 0.00 1.00 none 1.00e-03
n 0.00 5.00 none 1.00e-03
```

Figura 3. Arquivo de entrada do IsoFit para construção de isothermas de Cu do horizonte MA5 – Hdo.

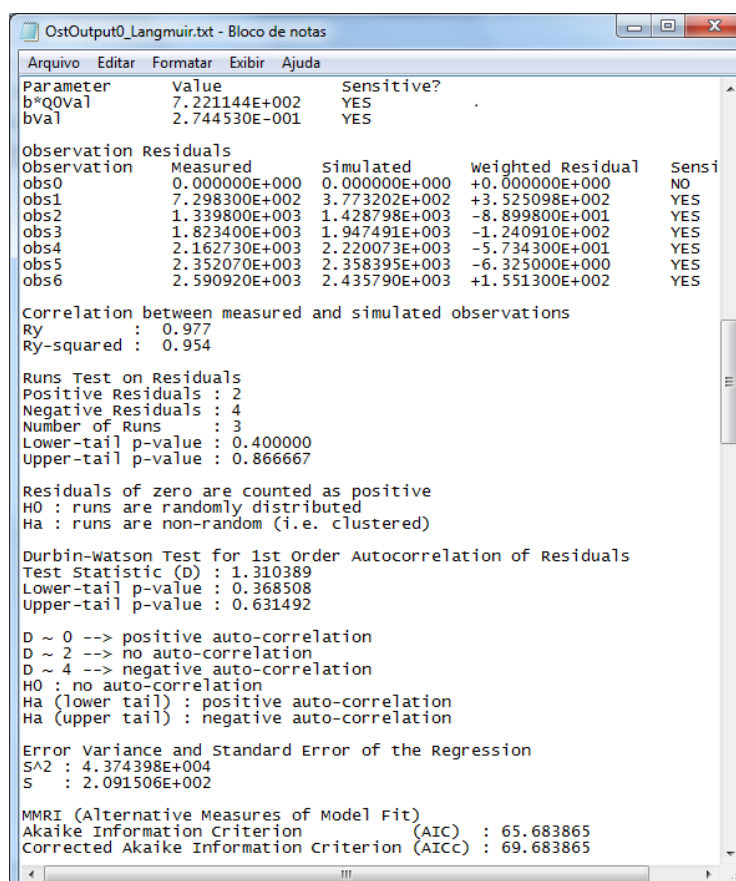


Figura 4. Arquivo de saída gerado pelo IsoFit para isoterma de Langmuir para Cu no horizonte MA5-Hdo2.

Durante a seleção, pode haver algum modelo além do escolhido como mais adequado que também descreva bem a sorção. Utilizou-se, então, critérios como a Variação do Akaike (ΔAIC) e a Ponderação do Akaike (AIC_w) para ratificar os resultados da análise do AIC_c e saber qual modelo além do melhor também pode ser utilizado de forma adequada.

A determinação da ΔAIC é dada por:

$$\Delta AIC_c = AIC_{ic} - AIC_{minc}$$

Onde: AIC_i corresponde ao valor de AIC gerado para cada modelo e AIC_{min} é o menor valor de AIC obtido para o horizonte em questão.

Os modelos que apresentam $\Delta AIC \leq 2,0$ são considerados semelhantes ao modelo selecionado como mais adequado, podendo ser utilizado da mesma forma (Burnham e Anderson, 2001).

A ponderação de Akaike (AIC_w) pode ser calculada por:

$$AIC_w(M_i | X, \{M_j\}) = \frac{e^{-1/2 (AIC_j - AIC_{min})}}{\sum_i^j e^{-1/2 (AIC_j - AIC_{min})}}$$

Onde: AIC_{min} : é o menor AIC dentre os modelos comparados.

AIC_j : é o valor de AIC de cada modelo.

Os pesos de Akaike são interpretados como o peso de evidência a favor do melhor modelo dentre os comparados (AIC_w), os valores do peso de Akaike variam entre 0 e 1, sendo que 1 representa o melhor ajuste possível (Arkhipkin e Roa-Ureta, 2005).

3.6. Análise Estatística

Após a comparação dos modelos de sorção, foram selecionados os modelos mais adequados para cada metal através do AIC_c , ΔAIC_c e AIC_c , fornecidos pelo IsoFit.

A fim de compreender os fatores que tornam alguns modelos mais adequados em relação a outros, foi estabelecida uma matriz de correlação simples (Correlação de Pearson) e uma Análise de Componentes Principais (ACP) entre os parâmetros dos melhores modelos para cada metal e os atributos do solo que influenciam o fenômeno da sorção.

Para evitar interferências das unidades de medida, os dados foram padronizados para média 0 e variância 1 para a realização da ACP.

A Correlação de Pearson e a ACP foram realizadas através do SAS versão 8.2 (SAS, 2012) e programa Excel® do pacote Office® da Microsoft.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Teores Pseudototais de Metais nos Horizontes Orgânicos

Os teores pseudototais de metais presentes nas amostras dos horizontes estudados encontram-se na **Tabela 6**. Diz-se que os teores de metais obtidos através da água régia são pseudototais pelo fato de não detectar os metais que se encontram na estrutura dos silicatos.

Tabela 6. Teores pseudototais de metais nas amostras dos horizontes estudados.

Perfil	Horizonte	Zn	Cd	Mn	Fe	Cu	Pb
		mg kg ⁻¹					
BA2	Hdj	7,00	ND	9,63	4763,44	4,03	6,33
BA2	Hdoj2	9,53	0,07	9,04	1573,00	4,68	5,17
BA3	Hdopj1	35,53	0,05	40,10	3413,60	4,10	18,83
DF1	Hd2	17,21	ND	16,64	74645,30	24,98	28,00
MA5	Hdo1	136,18	ND	279,70	24125,67	50,37	10,00
MA5	Hdo2	113,36	ND	178,87	25315,25	57,20	12,33
MG1	Hdo	38,94	0,12	63,86	10241,29	27,97	17,67
MS2	Hdo1	56,24	ND	69,56	148454,35	110,42	21,33
PR2	Hdp1	47,11	ND	111,77	20557,85	40,77	30,67
PR2	Hdp2	19,97	ND	26,33	7519,67	13,35	33,00
RJ2	Hdo	29,18	ND	43,84	134790,00	24,52	31,17
RJ3	Hdo1	23,47	0,08	175,01	14762,02	57,53	18,00
RJ3	Hdp	38,46	ND	93,82	110553,90	34,70	18,67
RJ4	Hdp1	69,51	0,28	187,72	20516,79	80,53	54,17
RJ4	Hdp2	21,78	ND	31,81	73724,45	4,92	22,00
RJ8	Hdo	32,95	ND	51,43	128185,50	28,68	23,67
RS3	Hd1	47,82	ND	86,13	269668,10	51,53	25,50
RS4	Hdj	16,93	0,02	55,23	1550,89	6,92	2,17
RS5	Hdj	12,99	0,07	59,13	4328,19	15,50	7,17
RS5	Hdpj	19,78	ND	104,02	68663,80	17,57	13,50
SC1	H2	24,24	0,13	84,45	11518,29	18,12	17,50
SP1	Hp1	14,28	0,03	18,84	4232,74	42,22	28,33
SP1	Hp2	14,98	ND	24,57	6109,17	29,80	25,17

ND = abaixo dos níveis de detecção.

Os horizontes hísticos apresentaram, em média, 36,84 mg kg⁻¹ de Zn. A menor concentração do metal observada foi de 7,00 mg kg⁻¹, no horizonte BA2-Hdj, localizado em uma unidade de conservação na Bahia, ou seja, sem fontes antropogênicas de contaminação. A menor concentração de Cu também foi observada neste horizonte (4,03 mg kg⁻¹).

Os teores de Cu nos horizontes foram em média 32,62 mg kg⁻¹. A maior concentração observada foi de 110,42 mg kg⁻¹. Biondi et al. (2011) observaram 27,90 mg kg⁻¹ de Cu em horizontes superficiais de Organossolo coletado no estado de Pernambuco.

A maior concentração de Zn foi 136,18 mg kg⁻¹, no horizonte MA5-Hdo1, coletado em área de plantio de arroz, milho, mandioca, feijão, maracujá, melancia e abóbora. Este

mesmo horizonte apresentou a maior concentração de Cd ($0,28 \text{ mg kg}^{-1}$). A elevada concentração de Zn e Cd nos solos pode estar relacionada ao uso de agroquímicos para cultivo agrícola. Segundo Arroyo et al. (2014) e Camargo et al. (2001), a excessiva aplicação de fertilizantes químicos é um fator que tem causado problemas ambientais, dentre eles a alteração do balanço de nutrientes dos solos.

De um modo geral, a maior parte das amostras apresentou concentrações de Cd abaixo dos limites de detecção do aparelho espectrofotômetro de absorção atômica.

O Mn encontra-se em óxidos que fazem parte da fração mineral do solo. Os horizontes apresentam, em média, $79,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de Mn. As menores concentrações foram observadas nos horizontes BA2-Hdoj2 e BA2-Hdj ($9,04$ e $9,63 \text{ mg kg}^{-1}$), que apresentam alto teor de matéria orgânica (909 e 740 mg kg^{-1}) e pequena quantidade de material mineral (26% e 9%) (**Tabela 5**). Por outro lado, a maior concentração de Mn está em MA5-Hdo1, que apresenta $279,70 \text{ mg kg}^{-1}$ do metal.

Assim como o Mn, o Fe é encontrado na fração mineral do solo como componente de óxidos. RS3-Hd1, que possui 75% de material mineral (**Tabela 5**), foi o horizonte que apresentou maior concentração de Fe ($269668,10 \text{ mg kg}^{-1}$). A menor concentração ($1550,89 \text{ mg kg}^{-1}$) foi encontrada em RS4-Hdj, horizonte que apresenta apenas 32% de material mineral. Em média, os horizontes apresentam $50835,36 \text{ mg kg}^{-1}$ de Fe.

O teor de Pb nos horizontes variou de $2,17 \text{ mg kg}^{-1}$ a $54,17 \text{ mg kg}^{-1}$, com média de $20,45 \text{ mg kg}^{-1}$.

A concentração de metais nos solos varia, principalmente, em função do material de origem, processos de formação, grau de desenvolvimento e uso dos solos. Sendo assim, os teores de metais em cada solo são variáveis.

4.2. Seleção dos Modelos de Adsorção

Ao analisar os coeficientes de correlação gerados para cada modelo, metal e amostra de horizonte estudado, observou-se que os modelos de sorção de Zn apresentaram valores de r acima de 0,900, com exceção de dois dentre as 23 amostras dos horizontes estudados (**Tabela 8**). Para Cd, r variou entre 0,945 e 1,000, exceto em dois horizontes (**Tabela 8**). Para Cu, apenas uma amostra apresentou $r < 0,909$ (**Tabela 8**), enquanto para Pb somente em uma amostra $r < 0,906$ (**Tabela 8**). Como em algumas amostras os valores de r para cada modelo foram muito próximos entre si, o coeficiente de correlação não representou um bom critério para seleção de modelos de adsorção.

Linhares et al. (2009) utilizaram o coeficiente de correlação para comparar o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich à adsorção de Cd e Pb. Os autores verificaram que, segundo este critério, ambos os modelos são adequados.

Analisando o coeficiente de determinação, observa-se que, para as isotermas de Zn, os valores de r^2 variaram entre 0,721 a 1,000 (**Tabela 8**). Para Cd, os valores foram de 0,731 a 1,000 (**Tabela 8**). Para Cu, r^2 variou de 0,776 a 1,000 (**Tabela 8**), enquanto para Pb variou de 0,820 a 1,000, com exceção de um horizonte (**Tabela 8**).

Diversos trabalhos utilizam o coeficiente de determinação como critério de seleção de modelos de adsorção. Segundo Oliveira et al. (2010), o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou à sorção de metais em solos de diferentes classes com $r^2 \geq 0,95$. Covelo et al. (2008) também utilizaram o coeficiente de determinação para escolha dos melhores modelos de adsorção em horizontes H de solo coletado na Espanha. Os autores selecionaram o modelo de Langmuir para Zn, Cd e Pb a partir de valores de r^2 iguais a 0,65, 0,73 e 0,92, respectivamente. Para Cu foi selecionado o modelo de Freundlich a partir de

$r^2=0,77$. No entanto, a proximidade dos valores de r^2 obtidos no presente trabalho dificultou o uso deste coeficiente como critério de escolha de modelos.

Apesar de o coeficiente de determinação ter apresentado uma variação maior em relação ao coeficiente de correlação, os valores de ambos os coeficientes para cada modelo e metal foram muito próximos entre si em uma mesma amostra. Estes resultados dificultaram o uso dos coeficientes de correlação e de determinação como critérios de escolha do modelo que melhor descreve a sorção de Zn, Cd, Cu e Pb em amostras de horizontes hísticos.

Ao analisar os modelos de sorção de Zn (**Tabela 7**), observou-se que o modelo Linear foi o que melhor se ajustou às condições experimentais em 12 horizontes por ter apresentado os menores valores de AIC_c . Após o Linear, os modelos de Langmuir, Langmuir com Particionamento Linear, Freundlich, BET apresentaram os menores valores de AIC_c para 9, 6, 4 e 3 horizontes, respectivamente.

Estes resultados foram ratificados pela análise da ΔAIC_c e da AIC_{cw} . Considerando estes critérios, o modelo que melhor descreveu a adsorção de Zn permaneceu sendo o Linear para 12 horizontes, seguido de Langmuir, Freundlich, Langmuir com Particionamento Linear, BET e Toth em 11, 6, 6, 3 e 1 horizontes, respectivamente.

Com base nestes dados, pode-se dizer que o modelo Linear é o que descreve a adsorção de Zn em horizontes orgânicos da forma mais próxima dos dados experimentais, ou seja, com as menores perdas de informações em relação aos demais modelos analisados. A equação Generalizada Langmuir-Freundlich e Freundlich com Particionamento Linear foram as que descreveram a adsorção de Zn de forma mais distante do real, uma vez que não foram selecionadas para nenhum dos horizontes estudados por apresentarem altos valores de AIC_c , ΔAIC_c e baixos valores de AIC_{cw} .

Ao comparar o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich à adsorção de Zn em solos que pertencem a diferentes classes, Souza et al. (2007) e Linhares et al. (2010) concluíram que ambos os modelos descrevem bem tal fenômeno. A adequação de Langmuir foi semelhante à encontrada no presente trabalho. Porém, a equação de Freundlich não parece ser tão adequada para descrever a adsorção de Zn em horizontes orgânicos como em solos de outras classes descritas pelo autor.

Em um estudo de comparação de sete modelos de sorção de Zn por argila calcinada, Araujo et al. (2013) indicaram melhor ajuste do modelo de Langmuir. Por apresentarem $r^2 \geq 0,981$, os autores consideraram adequados também os modelos de Freundlich, Generalizada Langmuir-Freundlich e Toth. Dentre estes, a equação Generalizada Langmuir-Freundlich parece ser a menos adequada para descrever a sorção de Zn em horizontes orgânicos, uma vez que não foi selecionada para nenhuma das amostras estudadas no presente trabalho.

Tabela 7. Comparação dos modelos de adsorção de Zn.

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
r	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
r²	0,998	0,999	0,999	0,999	0,998	0,998	0,998	0,999
BA2-Hdj								
AIC	25,50	17,70	20,01	17,47	24,53	25,51	23,51	19,30
AIC_c	29,50	21,70	32,01	21,47	36,53	29,51	24,51	31,30
ΔAIC	8,04	0,23	10,54	0,00	15,06	8,04	3,04	9,84
AIC_w	0,0083	0,4130	0,0024	0,4630	0,0002	0,0083	0,1012	0,0034

Continua...

Continuação da Tabela 7.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich- Partition	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Langmuir- Partition	Linear	Toth
BA2- Hdoj3	r	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,998	0,999
	r ²	0,996	0,999	0,999	0,999	0,998	0,996	0,996	0,999
	AIC	25,07	13,14	15,64	12,51	18,39	25,08	23,08	13,92
	AIC _c	29,07	17,14	27,64	16,51	30,39	29,08	24,08	25,92
	ΔAIC	12,56	0,63	11,12	0,00	13,88	12,57	7,57	9,41
	AIC _w	0,0011	0,4126	0,0022	0,5646	0,0005	0,0011	0,0128	0,0051
BA3- Hdopj1	r	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000
	r ²	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,999
	AIC	27,87	21,18	23,19	21,36	25,05	23,37	25,88	22,46
	AIC _c	31,87	25,18	35,19	25,36	37,05	35,37	26,88	34,46
	ΔAIC	6,70	0,00	10,01	0,18	11,88	10,19	1,70	9,28
	AIC _w	0,0146	0,4164	0,0028	0,3805	0,0011	0,0025	0,1780	0,0040
DF1-Hd2	r	0,992	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,992	0,998
	r ²	0,985	0,996	0,995	0,996	0,997	0,996	0,985	0,997
	AIC	37,90	22,15	24,32	21,74	22,85	23,74	35,91	23,16
	AIC _c	41,90	26,15	36,32	25,74	34,85	35,74	36,91	35,16
	ΔAIC	16,16	0,40	10,58	0,00	9,10	10,00	11,16	9,42
	AIC _w	0,0002	0,4411	0,0027	0,5398	0,0057	0,0036	0,002	0,0049
MA5- Hdo1	r	0,969	0,976	0,976	0,983	0,99	0,983	0,969	0,985
	r ²	0,938	0,953	0,953	0,966	0,98	0,966	0,938	0,971
	AIC	34,85	33,18	35,18	32,08	30,94	32,08	32,85	33,26
	AIC _c	40,85	39,18	59,18	38,08	54,94	38,08	34,19	57,26
	ΔAIC	6,67	4,99	25,00	3,89	20,75	3,89	0,00	23,07
	AIC _w	0,0246	0,0569	0,0000	0,0984	0,0000	0,0984	0,6897	0,0000
MA5- Hdo2	r	0,995	0,995	0,996	0,992	0,994	0,997	0,995	0,994
	r ²	0,990	0,991	0,992	0,985	0,988	0,993	0,99	0,987
	AIC	35,71	25,89	26,87	29,68	29,46	26,04	33,71	29,68
	AIC _c	39,71	29,89	38,87	33,68	41,46	38,04	34,71	41,68
	ΔAIC	9,81	0,00	8,97	3,79	11,56	8,15	4,81	11,79
	AIC _w	0,0058	0,7798	0,0088	0,1175	0,0024	0,0133	0,0703	0,0022
MG1-Hdo	r	0,990	0,997	0,997	0,999	0,999	0,999	0,99	0,999
	r ²	0,981	0,994	0,993	0,998	0,998	0,998	0,981	0,999
	AIC	35,64	23,49	25,55	17,40	19,03	17,40	33,64	17,46
	AIC _c	39,64	27,49	37,55	21,40	31,03	21,40	34,64	29,46
	ΔAIC	18,24	6,09	16,15	0,00	9,63	0,00	13,24	8,06
	AIC _w	0,0001	0,023	0,0001	0,4819	0,0039	0,4818	0,0006	0,0086

Continua...

Continuação da Tabela 7.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
MS2-Hdo1	r	0,940	0,937	0,937	0,939	0,947	0,939	0,940	0,944
	r ²	0,880	0,878	0,878	0,882	0,896	0,881	0,880	0,890
	AIC	44,48	46,46	48,46	46,36	47,45	48,37	44,48	48,07
	AIC _c	45,48	50,46	60,46	50,36	59,45	60,37	45,48	60,07
	ΔAIC	0,00	4,97	14,97	4,87	13,97	14,89	0,00	14,59
	AIC _w	0,4450	0,0371	0,0002	0,0389	0,0004	0,0003	0,4450	0,0003
PR2-Hdp1	r	0,992	0,996	0,996	0,998	0,998	0,992	0,992	0,998
	r ²	0,984	0,993	0,993	0,996	0,996	0,984	0,984	0,996
	AIC	38,99	29,25	31,29	26,37	28,15	38,99	36,99	28,05
	AIC _c	42,99	33,25	43,29	30,37	40,15	42,99	37,99	40,05
	ΔAIC	12,62	2,87	12,92	0,00	9,78	12,62	7,62	9,68
	AIC _w	0,0014	0,1857	0,0012	0,7809	0,0059	0,0014	0,0173	0,0062
PR2-Hdp2	r	0,993	0,999	0,999	1,000	1,000	0,999	0,993	1,000
	r ²	0,986	0,997	0,997	0,999	0,999	0,998	0,986	0,999
	AIC	37,36	20,24	22,25	11,29	14,44	21,54	35,36	13,27
	AIC _c	41,36	24,24	34,25	15,29	26,44	33,54	36,36	25,27
	ΔAIC	26,07	8,95	18,96	0,00	11,15	18,25	21,07	9,98
	AIC _w	0,0000	0,0112	0,0001	0,9783	0,0037	0,0001	0,0000	0,0067
RJ2-Hdo	r	0,991	0,994	0,994	0,996	0,997	0,991	0,991	0,997
	r ²	0,983	0,988	0,988	0,992	0,993	0,983	0,983	0,994
	AIC	31,95	30,05	32,06	28,52	29,02	29,95	29,95	29,19
	AIC _c	37,95	36,05	56,06	34,52	53,02	31,29	31,29	53,19
	ΔAIC	6,67	4,76	24,78	3,23	21,73	0,00	0,00	21,90
	AIC _w	0,0153	0,0397	0,0000	0,0855	0,0000	0,4297	0,4297	0,0000
RJ3-Hdo1	r	0,994	0,993	0,993	0,994	0,992	0,994	0,994	0,994
	r ²	0,989	0,987	0,987	0,987	0,984	0,989	0,989	0,988
	AIC	34,12	35,50	37,48	35,94	38,72	34,12	34,11	38,01
	AIC _c	35,12	39,50	49,48	39,94	50,72	35,12	35,12	50,01
	ΔAIC	0,00	4,38	14,36	4,82	15,60	0,00	0,00	14,90
	AIC _w	0,3122	0,0349	0,0002	0,0280	0,0001	0,3122	0,3122	0,0002
RJ3-Hdp	r	0,970	0,976	0,976	0,982	0,993	0,970	0,970	0,985
	r ²	0,940	0,953	0,953	0,964	0,985	0,940	0,940	0,970
	AIC	35,45	34,18	36,18	33,26	30,51	33,45	33,45	34,60
	AIC _c	41,45	40,18	60,18	39,26	54,51	34,79	34,79	58,60
	ΔAIC	6,67	5,39	25,39	4,47	19,73	0,00	0,00	23,81
	AIC _w	0,0158	0,0300	0,0000	0,0475	0,0000	0,4439	0,4439	0,0000

Continua...

Continuação da Tabela 7.

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth	
RJ3-Hdp	r	0,970	0,976	0,976	0,982	0,993	0,970	0,970	0,985
	r ²	0,940	0,953	0,953	0,964	0,985	0,940	0,940	0,970
	AIC	35,45	34,18	36,18	33,26	30,51	33,45	33,45	34,60
	AIC _c	41,45	40,18	60,18	39,26	54,51	34,79	34,79	58,60
	ΔAIC	6,67	5,39	25,39	4,47	19,73	0,00	0,00	23,81
	AIC _w	0,0158	0,0300	0,0000	0,0475	0,0000	0,4439	0,4439	0,0000
RJ3-Ho2	r	0,922	0,922	0,922	0,922	0,932	0,922	0,922	0,927
	r ²	0,85	0,85	0,85	0,85	0,868	0,85	0,85	0,86
	AIC	47,68	47,68	45,68	47,68	48,77	49,68	45,68	49,56
	AIC _c	51,68	51,68	46,68	51,68	60,77	61,68	46,68	61,56
	ΔAIC	5,00	5,00	0,00	5,00	14,1	15,00	0,00	14,88
	AIC _w	0,0352	0,0352	0,4286	0,0352	0,0004	0,0002	0,4286	0,0003
RJ4-Hdp1	r	0,910	0,913	0,913	0,918	0,928	0,910	0,910	0,922
	r ²	0,828	0,834	0,834	0,842	0,861	0,828	0,828	0,850
	AIC	48,33	48,1	50,11	47,91	49,01	46,33	46,33	49,63
	AIC _c	52,33	52,1	62,11	51,91	61,01	47,33	47,33	61,63
	ΔAIC	5,00	4,78	14,78	4,58	13,68	0,00	0,00	14,30
	AIC _w	0,0360	0,0403	0,0003	0,0445	0,0005	0,4391	0,4391	0,0003
RJ4-Hdp2	r	0,849	0,855	0,855	0,860	0,865	0,860	0,849	0,865
	r ²	0,721	0,731	0,731	0,740	0,748	0,740	0,721	0,749
	AIC	47,59	47,13	49,13	46,97	48,72	46,97	45,59	48,74
	AIC _c	51,59	51,13	61,13	50,97	60,72	50,97	46,59	60,74
	ΔAIC	5,00	4,55	14,55	4,38	14,13	4,38	0,00	14,16
	AIC _w	0,0581	0,0728	0,0005	0,0791	0,0006	0,0791	0,7078	0,0006
RJ4-Hdp2	r	0,849	0,855	0,855	0,860	0,865	0,860	0,849	0,865
	r ²	0,721	0,731	0,731	0,740	0,748	0,740	0,721	0,749
	AIC	47,59	47,13	49,13	46,97	48,72	46,97	45,59	48,74
	AIC _c	51,59	51,13	61,13	50,97	60,72	50,97	46,59	60,74
	ΔAIC	5,00	4,55	14,55	4,38	14,13	4,38	0,00	14,16
	AIC _w	0,0581	0,0728	0,0005	0,0791	0,0006	0,0791	0,7078	0,0006
RJ8-Hdo	r	0,996	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,996	0,998
	r ²	0,992	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,992	0,997
	AIC	29,13	18,37	20,57	18,79	20,99	20,72	27,13	20,04
	AIC _c	33,13	22,37	32,57	22,79	32,99	32,72	28,13	32,04
	ΔAIC	10,76	0,00	10,20	0,42	10,62	10,35	5,76	9,67
	AIC _w	0,0024	0,5278	0,0032	0,4272	0,0026	0,003	0,0296	0,0042

Continua...

Continuação da Tabela 7.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
RJ8-Hdo	r	0,996	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,996	0,998
	r ²	0,992	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,992	0,997
	AIC	29,13	18,37	20,57	18,79	20,99	20,72	27,13	20,04
	AIC _c	33,13	22,37	32,57	22,79	32,99	32,72	28,13	32,04
	ΔAIC	10,76	0,00	10,20	0,42	10,62	10,35	5,76	9,67
	AIC _w	0,0024	0,5278	0,0032	0,4272	0,0026	0,003	0,0296	0,0042
RS1-Hdp	r	0,996	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	0,996	1,000
	r ²	0,992	0,998	0,998	0,999	0,999	1,000	0,992	0,999
	AIC	35,48	20,10	22,14	12,65	15,22	14,33	33,48	14,58
	AIC _c	39,48	24,10	34,14	16,65	27,22	26,33	34,48	26,58
	ΔAIC	22,82	7,45	17,49	0,00	10,57	9,68	17,83	9,93
	AIC _w	0,0000	0,0231	0,0002	0,9576	0,0049	0,0076	0,0001	0,0067
RS3-Hd1	r	0,992	0,997	0,997	0,998	0,998	0,998	0,992	0,998
	r ²	0,984	0,993	0,993	0,996	0,996	0,996	0,984	0,997
	AIC	23,72	13,86	15,87	10,98	12,94	10,98	21,72	12,47
	AIC _c	29,72	19,86	39,87	16,98	36,94	16,98	23,05	36,47
	ΔAIC	12,74	2,88	22,90	0,00	19,97	0,00	6,08	19,5
	AIC _w	0,0007	0,1034	0,0000	0,4374	0,0000	0,4374	0,0209	0,0000
RS4-Hdj	r	0,976	0,981	0,981	0,985	0,991	0,985	0,976	0,987
	r ²	0,952	0,962	0,962	0,971	0,982	0,971	0,952	0,975
	AIC	34,74	33,53	35,53	32,63	31,69	32,63	32,743	33,90
	AIC _c	40,74	39,53	59,53	38,63	55,69	38,63	34,08	57,90
	ΔAIC	6,67	5,45	25,46	4,55	21,62	4,55	0,00	23,83
	AIC _w	0,0273	0,0501	0,0000	0,0786	0,0000	0,0786	0,7653	0,0000
RS5-Hdj	r	0,991	0,990	0,991	0,990	0,989	0,991	0,991	0,99
	r ²	0,982	0,980	0,982	0,979	0,978	0,982	0,982	0,98
	AIC	36,17	34,57	33,84	35,41	37,28	36,17	34,17	37,12
	AIC _c	40,17	38,57	37,84	39,41	49,28	40,17	35,17	49,12
	ΔAIC	5,00	3,40	2,67	4,24	14,11	5,00	0,00	13,95
	AIC _w	0,0474	0,1057	0,1518	0,0694	0,0005	0,0474	0,5773	0,0005
RS5-Hdpj	r	0,998	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,998	1,000
	r ²	0,996	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	0,996	1,000
	AIC	38,21	11,96	14,18	20,58	17,49	17,61	36,21	15,70
	AIC _c	42,21	15,96	26,18	24,58	29,49	29,61	37,21	27,70
	ΔAIC	26,25	0,00	10,22	8,62	13,52	13,65	21,25	11,74
	AIC _w	0,0000	0,9760	0,0059	0,0131	0,0011	0,0011	0,0000	0,0028

Continua...

Continuação da Tabela 7.

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth	
RS5-Hdpj	r	0,998	1,000	1,000	1,000	1,000	0,998	1,000	
	r ²	0,996	1,000	1,000	0,999	1,000	0,996	1,000	
	AIC	38,21	11,96	14,18	20,58	17,49	17,61	36,21	15,70
	AIC _c	42,21	15,96	26,18	24,58	29,49	29,61	37,21	27,70
	ΔAIC	26,25	0,00	10,22	8,62	13,52	13,65	21,25	11,74
	AIC _w	0,0000	0,9760	0,0059	0,0131	0,0011	0,0011	0,0000	0,0028
SC1-H2	r	0,986	0,988	0,988	0,991	0,992	0,991	0,986	0,991
	r ²	0,973	0,977	0,977	0,981	0,985	0,981	0,973	0,983
	AIC	31,94	33,39	35,40	32,78	33,26	34,78	31,94	34,36
	AIC _c	33,27	39,39	59,40	38,78	57,26	58,78	33,27	58,36
	ΔAIC	0,00	6,12	26,13	5,51	23,98	25,51	0,00	25,09
	AIC _w	0,4739	0,0222	0,0000	0,0301	0,0000	0,0000	0,4738	0,0000
SP1-Hp1	r	0,991	0,990	0,991	0,990	0,988	0,990	0,991	0,990
	r ²	0,982	0,981	0,982	0,981	0,977	0,981	0,982	0,980
	AIC	25,48	25,01	26,43	25,41	27,99	25,41	23,48	27,21
	AIC _c	31,48	31,01	50,43	31,41	51,99	31,41	24,82	51,21
	ΔAIC	6,67	6,19	25,61	6,59	27,17	6,59	0,00	26,39
	AIC _w	0,0309	0,0392	0,0000	0,0321	0,0000	0,0321	0,8657	0,0000
SP1-Hp2	r	0,991	0,997	0,991	0,999	1,000	0,999	0,991	1,000
	r ²	0,983	0,994	0,983	0,998	0,999	0,998	0,983	1,000
	AIC	34,04	24,03	36,05	16,60	13,64	18,66	32,05	9,57
	AIC _c	38,04	28,03	48,05	20,60	25,64	30,66	33,05	21,57
	ΔAIC	17,45	7,44	27,45	0,00	5,05	10,06	12,45	0,97
	AIC _w	0,0001	0,0140	0,0000	0,5787	0,0464	0,0038	0,0011	0,3558

Ao avaliar os valores de AIC_c gerados pelo IsoFit para os modelos de sorção de Cd (Tabela 8), observou-se que Langmuir foi o que apresentou os menores valores para 9 horizontes, sendo, portanto, o mais indicado para descrever a adsorção de Cd em horizontes orgânicos. Após Langmuir, o modelo Linear apresentou os menores valores de AIC_c em 8 horizontes, Freundlich em 7, Langmuir com Particionamento Linear em 2, Toth e BET em 1 horizonte.

Levando em consideração os valores de ΔAIC_c e AIC_{cw}, as equações de Freundlich e Linear também poderiam ser usadas para descrever a sorção de forma adequada para 14 e 8 horizontes, respectivamente.

Por apresentarem altos valores de AIC_c e ΔAIC_c e baixos valores de AIC_{cw} em relação aos demais modelos, as equações de Freundlich com Particionamento Linear e Generalizada Langmuir-Freundlich foram consideradas as menos adequadas para descrever a sorção de Cd em horizontes orgânicos.

Avaliando a sorção de Cd por ácidos húmicos provenientes de lodo de estação de tratamento de esgoto e de composto de resíduo urbano, Canellas et al. (1999) observaram melhor ajuste do modelo de Freundlich. Já Linhares et al. (2009) relataram bom ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir à sorção de Cd em Latossolo e Argissolo.

Tabela 8. Comparação de modelos de adsorção de Cd.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
BA2-Hdj	r	0,997	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997	0,997	1,000
	r ²	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994	0,994	0,999
	AIC	36,36	19,65	21,71	18,22	21,45	34,36	34,36	19,50
	AIC _c	40,36	23,65	33,71	22,22	33,45	35,36	35,36	31,50
	ΔAIC	18,14	1,44	11,49	0,00	11,23	13,15	13,15	9,28
	AIC _w	0,0001	0,3236	0,0021	0,6636	0,0024	0,0009	0,0009	0,0064
BA2-Hdoj3	r	0,997	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	0,997	1,000
	r ²	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994	1,000
	AIC	29,87	10,12	12,92	8,81	13,47	10,73	27,88	9,39
	AIC _c	33,87	14,12	24,92	12,81	25,47	22,73	28,88	21,39
	ΔAIC	21,06	1,31	12,11	0,00	12,66	9,92	16,07	8,59
	AIC _w	0,0000	0,3362	0,0015	0,6475	0,0012	0,0045	0,0002	0,0088
BA2-Hdoj3	r	0,997	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	0,997	1,000
	r ²	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994	1,000
	AIC	29,87	10,12	12,92	8,81	13,47	10,73	27,88	9,39
	AIC _c	33,87	14,12	24,92	12,81	25,47	22,73	28,88	21,39
	ΔAIC	21,06	1,31	12,11	0,00	12,66	9,92	16,07	8,59
	AIC _w	0,0000	0,3362	0,0015	0,6475	0,0012	0,0045	0,0002	0,0088
BA3-Hdopj1	r	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999	0,999	1,000	0,999
	r ²	1,000	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	1,000	0,999
	AIC	26,25	17,967	19,64	21,75	24,73	21,75	24,25	23,51
	AIC _c	30,25	21,97	31,64	25,75	36,73	25,75	25,25	35,51
	ΔAIC	8,28	0,00	9,67	3,78	14,76	3,78	3,29	13,54
	AIC _w	0,0105	0,6574	0,0052	0,0992	0,0004	0,0992	0,1272	0,0008
DF1-Hd2	r	0,991	0,999	0,999	1,000	1,000	0,991	0,991	1,000
	r ²	0,982	0,997	0,997	0,999	0,999	0,982	0,982	0,999
	AIC	41,30	21,44	23,54	16,73	15,48	39,31	39,31	17,22
	AIC _c	45,30	25,44	35,54	20,73	27,48	40,31	40,31	29,22
	ΔAIC	24,57	4,71	14,81	0,00	6,75	19,58	19,58	8,49
	AIC _w	0,0000	0,0830	0,0005	0,8740	0,0300	0,0000	0,0000	0,0125
MA5-Hdo1	r	0,998	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,998	1,000
	r ²	0,996	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,996	1,000
	AIC	29,42	8,37	10,59	7,81	6,86	7,81	27,42	1,04
	AIC _c	35,42	14,37	34,59	13,81	30,86	13,81	28,76	25,04
	ΔAIC	21,61	0,55	20,78	0,00	17,04	0,00	14,95	11,23
	AIC _w	0,0000	0,2744	0,0000	0,3620	0,0001	0,3620	0,0002	0,0013

Continua...

Continuação da Tabela 8.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich- Partition	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Langmuir- Partition	Linear	Toth
MA5- Hdo2	r	0,995	0,996	0,996	0,994	0,995	0,994	0,995	0,995
	r ²	0,990	0,991	0,992	0,989	0,990	0,989	0,990	0,989
	AIC	34,54	27,763	29,54	29,743	30,45	29,743	32,548	31,00
	AIC _c	38,54	31,763	41,54	33,743	42,45	33,743	33,548	43,00
	ΔAIC	6,78	0,00	9,78	1,98	10,69	1,98	1,79	11,24
	AIC _w	0,0153	0,4530	0,0034	0,1680	0,0022	0,1680	0,1860	0,0016
MG1-Hdo	r	0,995	0,999	0,999	1,000	8,238	1,000	0,995	1,000
	r ²	0,990	0,998	0,998	1,000	1,000	1,000	0,990	1,000
	AIC	35,85	17,56	19,64	7,227	14,58	9,23	33,86	9,20
	AIC _c	39,85	21,56	31,64	11,23	20,24	21,23	34,86	21,20
	ΔAIC	28,62	10,34	20,42	0,00	9,01	10,00	23,63	9,98
	AIC _w	0,0000	0,0055	0,0000	0,9710	0,0107	0,0065	0,0000	0,0066
MG1-Hdo	r	0,995	0,999	0,999	1,000	8,238	1,000	0,995	1,000
	r ²	0,990	0,998	0,998	1,000	1,000	1,000	0,990	1,000
	AIC	35,85	17,56	19,64	7,227	14,58	9,23	33,86	9,20
	AIC _c	39,85	21,56	31,64	11,23	20,24	21,23	34,86	21,20
	ΔAIC	28,62	10,34	20,42	0,00	9,01	10,00	23,63	9,98
	AIC _w	0,0000	0,0055	0,0000	0,9710	0,0107	0,0065	0,0000	0,0066
MS2-Hdo1	r	0,997	0,996	0,996	0,996	0,995	0,997	0,997	0,996
	r ²	0,995	0,992	0,992	0,993	0,990	0,995	0,995	0,993
	AIC	32,90	31,40	33,09	32,57	35,01	32,90	30,905	34,44
	AIC _c	36,90	35,40	45,09	36,57	47,01	36,90	31,90	46,44
	ΔAIC	5,00	3,50	13,19	4,67	15,10	5,00	0,00	14,53
	AIC _w	0,0571	0,1210	0,0010	0,0674	0,0004	0,0571	0,6960	0,0005
PR2-Hdp1	r	0,855	0,880	0,879	0,898	0,895	0,898	0,855	0,895
	r ²	0,731	0,774	0,774	0,806	0,800	0,806	0,731	0,800
	AIC	54,18	51,37	53,37	50,47	52,58	50,47	52,18	52,62
	AIC _c	58,18	55,37	65,37	54,47	64,58	54,47	53,18	64,62
	ΔAIC	5,00	2,18	12,19	12,89	11,40	12,89	0,00	11,44
	AIC _w	0,0331	0,1352	0,0009	0,2120	0,0013	0,2120	0,4030	0,0013
PR2-Hdp2	r	0,993	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999	0,993	0,999
	r ²	0,987	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997	0,987	0,998
	AIC	39,09	24,49	26,51	22,81	24,32	22,81	37,09	23,97
	AIC _c	43,09	28,49	38,51	26,81	36,32	26,81	38,09	35,97
	ΔAIC	16,28	16,11	11,70	0,00	9,51	0,00	11,29	9,16
	AIC _w	0,0001	0,1810	0,0012	0,4040	0,0035	0,4040	0,0014	0,0041

Continua...

Continuação da Tabela 8.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
PR2-Hdp2	r	0,993	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999	0,993	0,999
	r ²	0,987	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997	0,987	0,998
	AIC	39,09	24,49	26,51	22,81	24,32	22,81	37,09	23,97
	AIC _c	43,09	28,49	38,51	26,81	36,32	26,81	38,09	35,97
	ΔAIC	16,28	16,11	11,70	0,00	9,51	0,00	11,29	9,16
	AIC _w	0,0001	0,1810	0,0012	0,4040	0,0035	0,4040	0,0014	0,0041
RJ2-Hdo	r	0,995	0,992	0,992	0,992	0,992	0,995	0,995	0,992
	r ²	0,990	0,985	0,985	0,984	0,983	0,989	0,990	0,984
	AIC	30,95	28,29	30,22	29,90	30,78	28,15	28,95	31,05
	AIC _c	36,95	34,29	54,22	35,90	54,78	52,15	30,29	55,05
	ΔAIC	6,67	4,00	23,93	5,61	24,49	21,87	0,00	24,77
	AIC _w	0,0290	0,1099	0,0000	0,0490	0,0000	0,0000	0,8120	0,0000
RJ3-Hdo1	r	0,997	0,996	0,996	0,996	0,996	0,997	0,997	0,997
	r ²	0,994	0,992	0,992	0,992	0,992	0,994	0,994	0,994
	AIC	31,93	32,63	34,61	33,71	34,74	33,94	31,94	31,94
	AIC _c	32,93	36,63	46,61	37,71	46,74	37,94	32,94	32,94
	ΔAIC	0,00	3,70	13,68	4,77	13,81	5,00	0,00	0,00
	AIC _w	0,30	0,0473	0,0003	0,0276	0,0003	0,0246	0,30	0,30
RJ3-Hdp	r	0,945	0,950	0,950	0,952	0,952	0,952	0,945	0,952
	r ²	0,893	0,903	0,903	0,906	0,906	0,906	0,893	0,906
	AIC	46,08	43,85	45,85	43,68	45,67	45,69	44,08	45,67
	AIC _c	50,08	47,85	57,85	47,68	57,67	57,69	45,08	57,67
	ΔAIC	5,00	2,76	12,76	2,59	12,59	12,61	0,00	12,58
	AIC _w	0,0508	0,1554	0,0010	0,1693	0,0011	0,0011	0,6180	0,0011
RJ3-Ho2	r	0,985	0,984	0,984	0,985	0,984	0,985	0,985	0,985
	r ²	0,970	0,969	0,969	0,970	0,968	0,970	0,970	0,970
	AIC	39,40	41,26	43,26	41,4	43,41	39,40	39,40	39,40
	AIC _c	40,40	45,26	55,26	45,4	55,41	40,40	40,40	40,40
	ΔAIC	0,00	4,86	14,86	5,00	15,01	0,00	0,00	0,00
	AIC _w	0,2400	0,0211	0,0001	0,0197	0,0001	0,2400	0,2400	0,2400
RJ4-Hdp1	r	0,993	0,994	0,995	0,989	0,992	0,996	0,993	0,991
	r ²	0,987	0,988	0,991	0,978	0,984	0,993	0,987	0,982
	AIC	41,93	30,85	31,18	35,74	34,47	29,79	39,93	35,19
	AIC _c	45,93	34,85	43,18	39,74	46,47	41,79	40,93	47,19
	ΔAIC	11,08	0,00	8,33	4,88	11,62	6,94	6,08	12,34
	AIC _w	0,0033	0,8400	0,0130	0,0730	0,0025	0,0262	0,0402	0,0018

Continua...

Continuação da Tabela 8.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich- Partition	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Langmuir- Partition	Linear	Toth
RJ4-Hdp2	r	0,989	0,988	0,989	0,987	0,987	0,989	0,989	0,987
	r ²	0,978	0,977	0,979	0,974	0,974	0,979	0,978	0,975
	AIC	34,98	30,16	31,63	31,40	32,91	31,61	32,98	33,08
	AIC _c	38,98	34,16	43,63	35,40	44,91	43,61	33,98	45,08
	ΔAIC	4,99	0,18	9,64	1,49	10,93	9,63	0,00	11,09
	AIC _w	0,0327	0,3640	0,0032	0,1960	0,0017	0,0032	0,3980	0,0016
RJ8-Hdo	r	0,871	0,879	0,879	0,884	0,886	0,884	0,871	0,888
	r ²	0,759	0,773	0,773	0,781	0,785	0,781	0,759	0,788
	AIC	48,10	46,80	48,80	46,59	48,49	46,59	46,10	48,39
	AIC _c	52,10	50,80	60,80	50,59	60,49	50,59	47,10	60,39
	ΔAIC	5,00	3,71	13,71	3,49	13,39	3,49	0,00	13,29
	AIC _w	0,0515	0,0984	0,0007	0,1093	0,0008	0,1093	0,6275	0,0008
RS1-Hdp2	r	0,991	0,997	0,997	0,998	0,999	0,991	0,991	0,999
	r ²	0,981	0,993	0,993	0,997	0,997	0,981	0,981	0,998
	AIC	40,69	28,80	30,84	24,08	25,96	38,70	38,70	24,47
	AIC _c	44,69	32,80	42,84	28,08	37,96	39,70	39,70	36,47
	ΔAIC	16,62	4,73	14,77	0,00	9,88	11,62	11,62	8,40
	AIC _w	0,0002	0,0838	0,0006	0,8903	0,0064	0,0027	0,0027	0,0134
RS3-Hd1	r	0,991	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997	0,991	0,997
	r ²	0,981	0,994	0,993	0,994	0,994	0,993	0,981	0,994
	AIC	29,39	14,02	16,04	14,18	15,17	16,20	27,40	15,52
	AIC _c	33,39	18,02	28,04	18,18	27,17	28,20	28,40	27,52
	ΔAIC	15,37	0,00	10,02	0,16	9,14	10,17	10,38	9,49
	AIC _w	0,0002	0,5099	0,0034	0,4707	0,0053	0,0032	0,0028	0,0044
RS3-Hd1	r	0,991	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997	0,991	0,997
	r ²	0,981	0,994	0,993	0,994	0,994	0,993	0,981	0,994
	AIC	29,39	14,02	16,04	14,18	15,17	16,20	27,40	15,52
	AIC _c	33,39	18,02	28,04	18,18	27,17	28,20	28,40	27,52
	ΔAIC	15,37	0,00	10,02	0,16	9,14	10,17	10,38	9,49
	AIC _w	0,0002	0,5099	0,0034	0,4707	0,0053	0,0032	0,0028	0,0044
RS4-Hdj	r	0,996	0,995	0,995	0,994	0,994	0,996	0,996	0,994
	r ²	0,992	0,99	0,99	0,989	0,989	0,992	0,992	0,988
	AIC	34,89	31,60	33,56	33,44	34,61	32,02	32,90	34,76
	AIC _c	38,89	35,60	45,56	37,44	46,61	44,02	33,90	46,76
	ΔAIC	5,00	1,71	11,66	3,55	12,71	10,13	0,00	12,86
	AIC _w	0,0486	0,2520	0,0017	0,1004	0,0010	0,0037	0,5915	0,0010

Continua...

Continuação da **Tabela 8.**

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
RS4-Hdj	r	0,996	0,995	0,995	0,994	0,994	0,996	0,994
	r ²	0,992	0,99	0,99	0,989	0,989	0,992	0,988
	AIC	34,89	31,60	33,56	33,44	34,61	32,02	34,76
	AIC _c	38,89	35,60	45,56	37,44	46,61	44,02	33,90
	ΔAIC	5,00	1,71	11,66	3,55	12,71	10,13	0,00
	AIC _w	0,0486	0,2520	0,0017	0,1004	0,0010	0,0037	0,5915
RS5-Hdj	r	0,997	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	r ²	0,994	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
	AIC	35,63	22,37	24,50	21,84	24,42	23,84	23,81
	AIC _c	39,63	26,37	36,50	25,84	36,42	35,84	35,81
	ΔAIC	13,80	0,53	10,66	0,00	10,59	10,01	8,80
	AIC _w	0,0006	0,4247	0,0027	0,5549	0,0028	0,0037	0,0068
RS5-Hdpj	r	0,998	1,000	1,000	0,999	1,000	0,999	0,999
	r ²	0,996	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	AIC	37,69	17,77	19,81	22,68	21,01	21,94	24,38
	AIC _c	41,69	21,77	31,81	26,68	33,01	33,94	36,38
	ΔAIC	19,91	0,00	10,04	4,91	11,23	12,16	14,92
	AIC _w	0,0000	0,9093	0,0060	0,0781	0,0033	0,0021	0,0005
SC1-H2	r	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	r ²	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	AIC	28,56	21,15	23,15	20,79	23,33	22,79	26,56
	AIC _c	32,56	25,15	35,15	24,79	35,33	34,79	34,95
	ΔAIC	7,77	0,36	10,36	0,00	10,54	10,00	2,77
	AIC _w	0,0096	0,3927	0,0026	0,4691	0,0024	0,0032	0,1174
SP1-Hp1	r	0,996	0,998	0,998	0,996	0,996	0,996	0,997
	r ²	0,993	0,995	0,996	0,992	0,992	0,992	0,994
	AIC	34,41	22,62	24,16	26,62	27,83	28,62	26,29
	AIC _c	38,41	26,62	36,16	30,62	39,83	40,62	38,29
	ΔAIC	11,8	0,00	9,54	4,00	13,21	14,00	6,81
	AIC _w	0,0023	0,8441	0,0072	0,1140	0,0011	0,0008	0,0281
SP1-Hp1	r	0,995	0,999	0,995	0,999	0,999	0,999	1,000
	r ²	0,989	0,999	0,989	0,999	0,999	0,999	0,999
	AIC	36,90	15,12	38,90	16,02	15,94	16,02	15,92
	AIC _c	40,90	19,12	50,90	20,02	27,94	20,02	27,92
	ΔAIC	21,79	0,00	31,79	0,90	8,82	0,90	8,80
	AIC _w	0,0000	0,4350	0,0000	0,2771	0,0053	0,2771	0,0001

A partir da análise dos valores de AIC_c gerados para cada modelo de adsorção de Cu (**Tabela 8**) observou-se que a equação de Freundlich foi a que melhor se ajustou para 14 horizontes. Em seguida vieram a Generalizada Langmuir-Freundlich para 4 horizontes,

Langmuir com Particionamento Linear para 3, Langmuir para 2, BET, Linear e Toth para um horizonte.

Considerando ΔAIC_c e AIC_w , o modelo de Langmuir com Particionamento Linear mostrou-se adequado para 8 horizontes, Langmuir e Generalizada Langmuir-Freundlich para 4, Freundlich com Particionamento Linear em 3, Linear e Toth em 2 e BET em 1 horizonte.

Observou-se que a equação de Freundlich se destacou em relação às demais, pois foi selecionada como a mais adequada para a maioria dos horizontes estudados, com base nos três critérios analisados (AIC_c , ΔAIC_c e AIC_{cw}). Por outro lado, a equação de BET foi selecionada apenas para 1 horizonte, sendo a menos indicada para estudos de adsorção de Cu em horizontes com altos teores de matéria orgânica.

Ao comparar a adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich à adsorção de Cu em Latossolo, Gonçalves et al. (2013) também selecionaram a equação de Freundlich como a mais adequada para descrever tal fenômeno. Já Martins (2005) relata que Langmuir e Freundlich descrevem igualmente a adsorção de Cu nesses solos. Chaves et al. (2009) observaram o mesmo resultado em Plintossolo e Linhares et al. (2010) em solos brasileiros de diferentes classes. Por outro lado, Canellas et al. (1999) observaram melhor ajuste do modelo de Langmuir para descrever a adsorção de Cu por ácidos húmicos provenientes de lodo de estação de tratamento de esgotos e resíduo urbano.

Tabela 9. Comparação de modelos de adsorção de Cu.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
BA2-Hdj	r	0,978	0,998	0,998	0,997	0,999	0,997	0,978	0,999
	r ²	0,956	0,996	0,996	0,994	0,999	0,994	0,956	0,999
	AIC	79,81	54,29	56,32	57,48	49,37	57,48	77,84	48,40
	AIC _c	83,81	58,29	68,32	61,48	61,37	61,48	78,84	60,40
	ΔAIC	25,53	0,00	10,03	3,20	3,08	3,20	20,55	2,11
	AIC _w	0,0000	0,5070	0,0030	0,1030	0,1080	0,1030	0,0000	0,1760
BA2-Hdoj3	r	0,967	0,998	0,998	0,994	0,999	1,000	0,966	1,000
	r ²	0,934	0,996	0,996	0,987	0,999	1,000	0,934	0,999
	AIC	80,71	51,83	53,85	59,84	46,66	38,48	78,74	44,97
	AIC _c	84,71	55,83	65,85	63,84	58,66	50,48	79,74	56,97
	ΔAIC	34,22	5,35	15,37	13,35	8,18	0,00	29,26	6,49
	AIC _w	0,0000	0,0610	0,0000	0,0010	0,0150	0,8880	0,0000	0,0350
BA3-Hdopj1	r	-0,02	0,127	0,127	-0,02	0,276	0,221	-0,02	0,357
	r ²	0,000	0,016	0,016	0,000	0,076	0,049	0,000	0,127
	AIC	93,44	89,32	89,32	91,45	91,06	89,12	91,45	90,65
	AIC _c	97,44	93,32	93,32	92,45	103,06	93,12	92,45	102,65
	ΔAIC	4,99	0,87	0,87	0,00	10,61	0,67	0,00	10,20
	AIC _w	0,0200	0,1580	0,1580	0,2440	0,0010	0,1740	0,2440	0,0010

Continua...

Continuação da Tabela 9.

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth	
DF1-Hd2	r	0,942	0,999	0,999	0,972	0,998	0,998	0,942	0,995
	r ²	0,888	0,998	0,998	0,944	0,997	0,996	0,887	0,99
	AIC	82,21	44,15	46,56	65,56	48,93	50,54	80,24	56,87
	AIC _c	86,21	48,15	58,56	69,56	60,93	62,54	81,24	68,87
	ΔAIC	38,06	0,00	10,41	21,41	12,78	14,39	33,09	20,72
	AIC _w	0,0000	0,9920	0,0050	0,0000	0,0020	0,0010	0,0000	0,0000
MA5-Hdo1	r	0,917	0,993	0,993	0,99	0,999	0,917	0,917	0,998
	r ²	0,841	0,986	0,986	0,979	0,997	0,841	0,841	0,996
	AIC	85,67	59,65	59,65	64,11	51,50	83,70	83,70	54,71
	AIC _c	89,67	63,65	63,65	68,11	63,50	84,70	84,70	66,71
	ΔAIC	26,17	0,14	0,14	46,11	0,00	21,20	21,20	3,21
	AIC _w	0,0000	0,294	0,294	0,032	0,316	0,0000	0,0000	0,064
MA5-Hdo2	r	0,909	0,996	0,996	0,977	0,999	0,991	0,909	0,995
	r ²	0,827	0,992	0,992	0,954	0,997	0,983	0,826	0,991
	AIC	83,98	52,41	52,41	65,68	47,53	59,24	82,01	57,10
	AIC _c	87,98	56,41	56,41	69,68	59,53	71,24	83,01	69,10
	ΔAIC	31,57	0,00	0,00	13,28	3,12	14,84	26,60	12,69
	AIC _w	0,0000	0,4520	0,4520	0,0010	0,0950	0,0000	0,0000	0,0010
MG1-Hdo	r	0,936	0,997	0,997	0,988	1,000	0,999	0,935	1,000
	r ²	0,876	0,993	0,993	0,975	0,999	0,998	0,875	0,999
	AIC	83,64	54,11	56,11	62,93	43,33	48,99	81,67	42,24
	AIC _c	87,64	58,11	68,11	66,93	55,33	60,99	82,67	54,24
	ΔAIC	33,40	3,87	13,87	12,69	1,09	6,75	28,43	0,00
	AIC _w	0,0000	0,0820	0,0010	0,0010	0,3290	0,0190	0,0000	0,5680
MS2-Hdo1	r	0,935	0,966	0,966	0,954	0,965	0,954	0,935	0,966
	r ²	0,874	0,933	0,934	0,911	0,932	0,911	0,873	0,934
	AIC	82,55	68,57	70,60	70,52	70,68	70,52	80,58	70,53
	AIC _c	86,55	72,57	82,60	74,52	82,68	74,52	81,58	82,53
	ΔAIC	13,98	0,00	10,02	1,95	10,11	1,95	9,01	9,96
	AIC _w	0,0010	0,5600	0,0040	0,2110	0,0040	0,2110	0,0060	0,0040
PR2-Hdp1	r	0,901	0,994	0,994	0,982	0,999	0,998	0,901	0,998
	r ²	0,812	0,988	0,988	0,965	0,999	0,995	0,812	0,995
	AIC	86,49	58,44	58,44	65,87	46,34	54,95	84,51	56,44
	AIC _c	90,49	62,44	62,44	69,87	58,34	66,95	85,51	68,44
	ΔAIC	32,15	4,10	4,10	11,53	0,00	8,61	27,17	10,10
	AIC _w	0,0000	0,1010	0,1010	0,0020	0,7810	0,0110	0,0000	0,0050

Continua...

Continuação da Tabela 9.

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth	
PR2-Hdp1	r	0,901	0,994	0,994	0,982	0,999	0,998	0,901	0,998
	r ²	0,812	0,988	0,988	0,965	0,999	0,995	0,812	0,995
	AIC	86,49	58,44	58,44	65,87	46,34	54,95	84,51	56,44
	AIC _c	90,49	62,44	62,44	69,87	58,34	66,95	85,51	68,44
	ΔAIC	32,15	4,10	4,10	11,53	0,00	8,61	27,17	10,10
	AIC _w	0,0000	0,1010	0,1010	0,0020	0,7810	0,0110	0,0000	0,0050
PR2-Hdp2	r	0,931	0,999	0,998	0,977	0,999	0,996	0,931	0,996
	r ²	0,867	0,998	0,997	0,955	0,999	0,993	0,867	0,992
	AIC	85,13	47,17	52,07	68,29	46,37	57,33	83,16	59,97
	AIC _c	89,13	51,17	64,07	72,29	58,37	69,33	84,16	71,97
	ΔAIC	37,96	0,00	12,90	21,12	71,97	18,16	32,99	20,80
	AIC _w	0,0000	0,9720	0,0020	0,0000	0,0270	0,0000	0,0000	0,0000
RJ2-Hdo	r	0,959	0,997	0,998	0,952	0,994	0,999	0,958	0,986
	r ²	0,919	0,994	0,997	0,906	0,987	0,998	0,918	0,971
	AIC	82,31	50,85	49,08	69,25	57,25	44,56	80,35	63,42
	AIC _c	86,31	54,85	61,08	73,25	69,25	56,56	81,35	75,42
	ΔAIC	31,46	0,00	6,23	18,40	14,40	1,71	26,50	20,57
	AIC _w	0,0000	0,6800	0,0300	0,0000	0,0010	0,2890	0,0000	0,0000
RJ3-Hdo1	r	0,995	0,995	0,995	0,995	0,997	0,995	0,995	0,995
	r ²	0,991	0,991	0,991	0,991	0,994	0,991	0,991	0,991
	AIC	68,83	70,83	72,83	68,83	59,04	68,83	68,83	68,83
	AIC _c	69,83	74,83	84,83	69,83	71,04	69,83	69,83	69,83
	ΔAIC	0,00	5,00	15,00	0,00	1,21	0,00	0,00	0,00
	AIC _w	0,1780	0,0150	0,0000	0,1780	0,0970	0,1780	0,1780	0,1780
RJ3-Hdp	r	0,981	0,996	0,996	0,990	0,995	0,990	0,981	0,995
	r ²	0,962	0,991	0,991	0,981	0,991	0,981	0,962	0,991
	AIC	79,77	58,96	61,04	64,22	61,13	64,28	77,80	61,32
	AIC _c	83,77	62,96	73,04	68,22	73,13	68,22	78,80	73,32
	ΔAIC	20,80	0,00	10,08	5,26	10,17	5,26	15,84	10,36
	AIC _w	0,0000	0,86	0,006	0,062	0,005	0,062	0,0000	0,005
RJ4-Hdp1	r	0,961	0,996	0,997	0,954	0,993	0,954	0,960	0,986
	r ²	0,923	0,992	0,995	0,910	0,986	0,911	0,922	0,972
	AIC	81,90	52,48	52,28	68,91	58,03	68,91	79,94	63,27
	AIC _c	85,90	56,48	64,28	72,91	70,03	72,91	80,94	75,27
	ΔAIC	29,42	0,00	7,80	16,43	13,55	16,43	24,46	18,79
	AIC _w	0,0000	0,9780	0,0200	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000

Continua...

Continuação da Tabela 9.

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth	
RJ4-Hdp2	r	0,980	0,985	0,990	0,947	0,980	0,992	0,979	0,980
	r ²	0,960	0,970	0,980	0,896	0,960	0,984	0,959	0,960
	AIC	77,04	57,55	56,95	66,01	61,23	55,78	75,10	61,38
	AIC _c	81,04	61,55	68,95	70,01	73,23	67,78	76,10	73,38
	ΔAIC	19,49	0,00	7,40	8,46	11,68	6,22	14,55	11,82
	AIC _w	0,0000	0,9170	0,0230	0,0130	0,0030	0,0410	0,0010	0,0020
RJ8-Hdo	r	0,940	0,996	0,996	0,988	0,999	0,999	0,939	0,997
	r ²	0,883	0,991	0,991	0,976	0,997	0,998	0,882	0,994
	AIC	82,91	54,77	56,78	61,91	49,72	47,04	80,94	55,87
	AIC _c	86,91	58,77	68,78	65,91	61,72	59,04	81,94	67,87
	ΔAIC	28,14	0,00	10,01	7,14	2,95	0,27	23,17	9,10
	AIC _w	0,0000	0,4660	0,0030	0,0130	0,1070	0,4060	0,0000	0,0050
RS3-Hd1	r	0,976	0,999	0,999	0,990	0,999	0,992	0,976	0,999
	r ²	0,953	0,999	0,999	0,981	0,998	0,984	0,953	0,998
	AIC	78,79	43,23	45,64	61,35	47,73	62,07	76,84	50,12
	AIC _c	82,79	47,23	57,64	65,35	59,73	74,07	77,84	62,12
	ΔAIC	35,56	0,00	10,41	18,12	12,50	26,84	30,61	14,89
	AIC _w	0,0000	0,9920	0,0050	0,0000	0,0020	0,0000	0,0000	0,0010
RS4-Hdj	r	0,978	0,999	0,998	0,998	1,000	0,978	0,978	1,000
	r ²	0,957	0,997	0,997	0,996	1,000	0,957	0,956	1,000
	AIC	80,45	53,66	55,93	57,14	31,71	82,47	78,49	35,19
	AIC _c	84,45	57,66	67,93	61,14	43,71	94,47	79,49	47,19
	ΔAIC	40,74	13,95	24,21	17,42	0,00	50,75	35,77	34,79
	AIC _w	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,8500	0,0000	0,0000	0,1490
RS5-Hdj	r	0,881	0,977	0,977	0,999	0,999	0,999	0,881	0,999
	r ²	0,776	0,955	0,955	0,998	0,999	0,998	0,776	0,998
	AIC	88,14	69,28	69,28	51,58	50,18	51,58	86,15	51,24
	AIC _c	92,14	73,28	73,28	55,58	62,18	55,58	87,15	63,24
	ΔAIC	36,56	17,70	17,70	0,00	6,60	0,00	31,58	7,67
	AIC _w	0,0000	0,0000	0,0000	0,4860	0,0180	0,4860	0,0000	0,0110
RS5-Hdpj	r	0,984	0,996	0,996	0,992	0,996	0,997	0,984	0,995
	r ²	0,969	0,991	0,991	0,984	0,991	0,993	0,969	0,991
	AIC	78,71	60,01	62,02	64,48	62,23	60,41	76,72	62,63
	AIC _c	82,71	64,01	74,02	68,48	74,23	72,41	77,72	74,63
	ΔAIC	18,70	0,00	10,01	4,47	10,22	8,39	13,71	10,61
	AIC _w	0,0000	0,8760	0,0060	0,0940	0,0050	0,0130	0,0010	0,0040

Continua...

Continuação da **Tabela 9**.

Horizonte	BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth	
SC1-H2	r	0,997	0,999	0,999	0,997	0,998	0,997	0,997	0,999
	r ²	0,994	0,999	0,999	0,993	0,995	0,993	0,994	0,997
	AIC	73,56	50,19	51,04	61,59	59,90	61,59	71,58	57,48
	AIC _c	77,56	54,19	63,04	65,59	71,90	65,59	72,58	69,48
	ΔAIC	23,36	0,00	8,85	11,40	17,70	11,40	18,39	15,28
	AIC _w	0,0000	0,9810	0,0120	0,0030	0,0000	0,0030	0,0000	0,0000
SP1 - Hp1	r	0,963	0,997	0,997	0,990	0,998	1,000	0,963	0,998
	r ²	0,928	0,994	0,995	0,980	0,996	0,999	0,927	0,996
	AIC	82,04	54917,00	58136,00	62849,00	54071,00	44204,00	80068,00	54017,00
	AIC _c	86,04	58917,00	70136,00	66849,00	66071,00	56204,00	81068,00	66017,00
	ΔAIC	29836,00	2713,00	13932,00	10645,00	9867,00	0,00	24864,00	9813,00
	AIC _w	0,0000	0,202	0,001	0,004	0,006	0,782	0,0000	0,006
SP1 - Hp2	r	0,949	0,999	0,999	0,984	1,000	0,998	0,949	0,998
	r ²	0,901	0,998	0,998	0,969	0,999	0,996	0,900	0,996
	AIC	83,68	46,56	49,21	66,14	43,46	53,61	81,70	55,00
	AIC _c	87,68	50,56	61,21	70,14	55,46	65,61	82,70	67,00
	ΔAIC	37,12	0,00	10,66	19,58	4,91	15,05	32,15	16,44
	AIC _w	0,0000	0,9160	0,0040	0,0000	0,0790	0,0000	0,0000	0,0000

Os menores valores de AIC_c para os modelos de sorção de Pb foram observados para o modelo de Freundlich em 11 horizontes, o que o torna o modelo mais adequado para descrever a adsorção de Pb em solos com alto teor de matéria orgânica (**Tabela 9**). Após Freundlich, os mais adequados foram Langmuir para 10 horizontes, Langmuir com Particionamento Linear e Freundlich com Particionamento Linear para 6 horizontes, Linear, BET e Generalizada Langmuir-Freundlich em 2 e Toth em 1 horizonte.

Percebe-se que, de acordo com AIC_c, os modelos de Langmuir e Freundlich podem descrever de forma adequada a adsorção de Pb. No entanto, a ΔAIC_c e AIC_w revelou que o modelo de Langmuir se mostrou o melhor modelo para 14 horizontes, enquanto o de Freundlich foi o melhor para 12.

Linhares et al. (2009) observaram bom ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich à adsorção de Pb em Latossolo e Argissolo.

Estudando a adsorção de Pb em sedimentos costeiros coletados na Coréia, Oh et al. (2009) utilizaram o coeficiente de determinação para seleção de modelos. Percebe-se que Langmuir teve melhor ajuste aos dados. Porém, Freundlich também apresentou bom ajuste.

Tabela 10. Comparação de modelos de adsorção de Pb.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich- Partition	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Langmuir- Partition	Linear	Toth
BA2-Hdj	r	0,996	0,999	0,999	0,998	0,998	0,998	0,996	0,998
	r ²	0,992	0,997	0,997	0,995	0,996	0,995	0,992	0,996
	AIC	71,10	53,16	55,15	58,43	58,12	58,43	69,11	59,41
	AIC _c	75,10	57,16	67,15	62,43	70,12	62,43	70,11	71,41
	ΔAIC	17,94	0,00	9,99	5,26	12,95	5,26	12,94	14,24
	AIC _w	0,0000	0,8660	0,0060	0,0620	0,0010	0,0620	0,0010	0,0010
BA2- Hdoj3	r	0,984	0,997	0,997	1,000	1,000	1,000	0,984	1,000
	r ²	0,968	0,994	0,994	0,999	0,999	0,999	0,968	0,999
	AIC	75,49	57,02	59,02	46,76	47,24	48,61	73,50	47,95
	AIC _c	79,49	61,02	71,02	50,76	59,24	60,61	74,50	59,95
	ΔAIC	28,72	10,26	20,26	0,00	8,47	9,84	23,74	9,19
	AIC _w	0,0000	0,0060	0,0000	0,9640	0,0140	0,0070	0,0000	0,0100
BA3- Hdopj1	r	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	1,000
	r ²	0,996	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999	0,996	0,999
	AIC	5,98	51,26	53,26	48,19	49,64	50,18	57,78	48,36
	AIC _c	63,77	55,26	65,26	52,18	61,64	62,18	58,78	60,36
	ΔAIC	11,59	30,74	13,08	0,00	94,61	10,00	65,97	81,76
	AIC _w	0,0020	0,1670	0,0010	0,7760	0,0070	0,0050	0,0290	0,0130
DF1-Hd2	r	0,942	0,975	0,975	0,970	0,976	0,970	0,942	0,973
	r ²	0,887	0,951	0,951	0,940	0,953	0,940	0,887	0,946
	AIC	84,08	69,86	69,86	71,16	71,57	73,16	82,08	74,93
	AIC _c	88,08	73,86	73,86	75,16	83,57	85,16	83,08	86,93
	ΔAIC	14,23	0,00	0,00	13,06	97,16	11,31	92,29	13,07
	AIC _w	0,0000	0,3930	0,3930	0,2050	0,0030	0,0010	0,0040	0,0010
MA5- Hdo1	r	0,976	0,993	0,993	0,993	0,994	0,993	0,976	0,994
	r ²	0,953	0,987	0,987	0,985	0,989	0,985	0,953	0,988
	AIC	80,31	64,42	64,42	65,82	65,59	65,82	78,32	65,84
	AIC _c	84,31	68,42	68,42	69,82	77,59	69,82	79,32	77,84
	ΔAIC	15,89	0,00	0,00	1,40	9,17	1,40	10,90	9,42
	AIC _w	0,0000	0,3310	0,3310	0,1650	0,0030	0,1650	0,0010	0,0030
MA5- Hdo2	r	0,964	0,997	0,997	0,997	1,000	0,964	0,964	1,000
	r ²	0,929	0,994	0,994	0,994	1,000	0,929	0,929	1,000
	AIC	82,01	56,92	56,92	59,04	44,06	80,02	80,02	44,28
	AIC _c	86,01	60,92	60,92	63,04	56,06	81,02	81,02	56,28
	ΔAIC	29,95	4,86	4,86	6,98	0,00	24,96	24,96	0,22
	AIC _w	0,0000	0,0420	0,0420	0,0140	0,4760	0,0000	0,0000	0,4260

Continua...

Continuação da Tabela 10.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich- Partition	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Langmuir- Partition	Linear	Toth
MA5- Hdo2	r	0,964	0,997	0,997	0,997	1,000	0,964	0,964	1,000
	r ²	0,929	0,994	0,994	0,994	1,000	0,929	0,929	1,000
	AIC	82,01	56,92	56,92	59,04	44,06	80,02	80,02	44,28
	AIC _c	86,01	60,92	60,92	63,04	56,06	81,02	81,02	56,28
	ΔAIC	29,95	4,86	4,86	6,98	0,00	24,96	24,96	0,22
	AIC _w	0,0000	0,0420	0,0420	0,0140	0,4760	0,0000	0,0000	0,4260
MG1-Hdo	r	0,945	0,991	0,991	0,999	0,999	0,999	0,945	0,999
	r ²	0,894	0,982	0,982	0,997	0,998	0,998	0,894	0,998
	AIC	83,23	64,10	64,10	53,32	52,13	54,22	81,24	52,90
	AIC _c	87,23	68,10	68,10	57,32	64,13	66,22	82,24	64,90
	ΔAIC	29,91	10,78	10,78	0,00	6,81	8,90	24,98	7,58
	AIC _w	0,0000	0,0040	0,0040	0,9290	0,0310	0,0110	0,0000	0,0210
MS2-Hdo1	r	0,963	0,984	0,984	0,992	0,994	0,992	0,963	0,995
	r ²	0,927	0,967	0,967	0,984	0,988	0,984	0,927	0,991
	AIC	79,51	70,20	70,20	65,77	66,04	65,77	77,52	64,54
	AIC _c	83,51	74,20	74,20	69,77	78,04	69,77	78,52	76,54
	ΔAIC	13,75	4,44	4,44	0,00	8,27	0,00	8,75	6,78
	AIC _w	0,0000	0,0480	0,0480	0,4380	0,0070	0,4380	0,0060	0,0150
PR2-Hdp1	r	0,942	0,988	0,988	0,961	0,988	0,972	0,942	0,983
	r ²	0,887	0,976	0,976	0,923	0,976	0,946	0,887	0,966
	AIC	73,54	53,61	53,61	59,86	55,58	59,79	71,54	67,71
	AIC _c	79,54	59,61	59,61	65,86	79,58	83,79	72,88	91,71
	ΔAIC	19,94	0,00	0,00	6,25	19,97	24,18	13,27	32,10
	AIC _w	0,0000	0,4890	0,4890	0,0210	0,0000	0,0000	0,0010	0,0000
PR2-Hdp2	r	0,959	0,983	0,983	0,991	0,989	0,992	0,959	0,983
	r ²	0,920	0,967	0,967	0,983	0,978	0,984	0,92	0,966
	AIC	70,45	55,14	55,14	51,76	55,07	53,61	68,45	58,36
	AIC _c	76,45	61,14	61,14	57,76	79,07	77,61	69,79	82,36
	ΔAIC	18,69	3,38	3,38	0,00	21,30	19,84	12,02	24,60
	AIC _w	0,0000	0,1350	0,1350	0,7290	0,0000	0,0000	0,0020	0,0000
RJ2-Hdo	r	0,939	0,939	0,939	0,939	0,938	0,939	0,939	0,939
	r ²	0,882	0,882	0,882	0,882	0,879	0,882	0,882	0,882
	AIC	76,97	78,97	80,97	76,97	79,91	76,97	76,97	76,97
	AIC _c	77,97	82,97	92,97	77,97	91,91	77,97	77,97	77,97
	ΔAIC	0,00	5,00	15,00	0,00	13,94	0,00	0,00	0,00
	AIC _w	0,1970	0,0160	0,0000	0,1970	0,0000	0,1970	0,1970	0,1970

Continua...

Continuação da Tabela 10.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich- Partição	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Langmuir- Partição	Linear	Toth
RJ3-Hdo1	r	0,999	1,000	1,000	0,999	0,999	0,999	0,999	1,000
	r ²	0,997	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	0,997	0,999
	AIC	63,21	45,32	47,33	48,51	52,81	48,51	61,24	48,61
	AIC _c	67,21	49,32	59,33	52,51	64,81	52,51	62,24	60,61
	ΔAIC	17,89	0,00	10,00	3,19	15,49	3,19	12,92	11,29
	AIC _w	0,0000	0,7050	0,0050	0,1430	0,0000	0,1430	0,0010	0,0020
RJ3-Hdp	r	-0,661	-	-	-0,657	-	-0,657	-0,661	-0,681
	r ²	0,438	-	-	0,431	-	0,431	0,438	0,464
	AIC	81,31	75,13	75,13	77,29	75,13	77,29	79,31	81,85
	AIC _c	87,31	76,46	76,46	83,29	76,46	83,29	80,65	105,85
	ΔAIC	10,85	0,00	0,00	6,82	0,00	6,82	4,18	29,39
	AIC _w	0,0010	0,3130	0,3130	0,0100	0,3130	0,0100	0,0390	0,0000
RJ4-Hdp1	r	0,906	0,977	0,977	0,989	0,993	0,989	0,906	0,987
	r ²	0,821	0,955	0,955	0,978	0,985	0,978	0,821	0,973
	AIC	62,96	45,46	45,46	42,78	43,03	42,78	60,96	48,75
	AIC _c	74,96	57,46	57,46	54,78	-	54,78	62,96	-
	ΔAIC	20,18	2,68	2,68	0,00	-	0,00	8,19	-
	AIC _w	0,0000	0,1030	0,1030	0,3930	-	0,3930	0,0070	-
RJ4-Hdp2	r	0,949	0,995	0,995	0,984	0,996	0,984	0,949	0,996
	r ²	0,901	0,989	0,989	0,968	0,992	0,968	0,901	0,992
	AIC	85,19	61,38	61,38	68,59	61,79	68,59	83,21	61,67
	AIC _c	89,19	65,38	65,38	72,59	73,79	72,59	84,21	73,67
	ΔAIC	23,81	0,00	0,00	7,21	8,41	7,21	18,83	8,29
	AIC _w	0,0000	0,4800	0,4800	0,0130	0,0070	0,0130	0,0000	0,0080
RJ8-Hdo	r	0,943	0,991	0,991	0,996	0,997	0,996	0,943	0,996
	r ²	0,889	0,983	0,983	0,991	0,993	0,991	0,889	0,992
	AIC	83,32	63,54	63,54	61,42	59,86	61,42	81,33	60,98
	AIC _c	87,32	67,54	67,54	65,42	71,86	65,42	82,33	72,98
	ΔAIC	21,90	2,12	2,12	0,00	6,44	0,00	16,90	7,56
	AIC _w	0,0000	0,1260	0,1260	0,3630	0,0150	0,3630	0,0000	0,0080
RS3-Hd1	r	0,982	1,000	1,000	0,994	0,999	0,999	0,982	0,999
	r ²	0,964	0,999	0,999	0,987	0,998	0,998	0,963	0,997
	AIC	78,99	44,45	46,46	62,82	52,80	50,76	77,01	61,65
	AIC _c	82,99	48,45	58,46	66,82	64,80	62,76	78,01	73,65
	ΔAIC	34,54	0,00	10,01	18,37	16,35	14,31	29,56	25,20
	AIC _w	0,0000	0,9920	0,0070	0,0000	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000

Continua...

Continuação da Tabela 10.

Horizonte		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
RS4-Hdj	r	0,999	0,974	0,975	0,936	0,972	0,937	0,999	0,982
	r ²	0,997	0,949	0,951	0,877	0,945	0,877	0,997	0,965
	AIC	70,87	59,61	61,45	66,09	62,02	66,09	68,87	66,03
	AIC _c	76,87	65,61	85,45	72,09	86,02	72,09	70,20	90,03
	ΔAIC	11,25	0,00	19,84	6,48	20,41	6,48	4,59	24,41
	AIC _w	0,0030	0,8450	0,0000	0,0330	0,0000	0,0330	0,0850	0,0000
RS5-Hdj	r	0,906	0,930	0,930	0,945	0,940	0,945	0,906	0,937
	r ²	0,820	0,866	0,865	0,892	0,884	0,892	0,820	0,879
	AIC	81,28	76,25	78,25	74,94	77,32	74,94	79,28	77,57
	AIC _c	85,28	80,25	90,25	78,94	89,32	78,94	80,28	89,57
	ΔAIC	6,34	1,32	11,32	0,00	10,39	0,00	1,35	10,63
	AIC _w	0,0140	0,1680	0,0010	0,3240	0,0020	0,3240	0,1650	0,0020
RS5-Hdpj	r	0,975	0,975	0,975	0,976	0,980	0,976	0,975	0,979
	r ²	0,951	0,951	0,951	0,953	0,960	0,954	0,951	0,959
	AIC	60,58	60,58	62,58	60,57	61,20	60,56	58,58	62,32
	AIC _c	6658,00	66,58	86,58	66,57	85,20	66,56	59,92	86,32
	ΔAIC	6,67	6,67	26,67	6,65	25,29	6,65	0,00	26,41
	AIC _w	0,0310	0,0310	0,0000	0,0310	0,0000	0,0320	0,8750	0,0000
SC1-H2	r	0,997	0,999	0,999	0,997	0,998	1,000	0,997	0,999
	r ²	0,994	0,999	0,999	0,993	0,997	1,000	0,994	0,997
	AIC	73,55	50,19	51,02	61,59	57,51	45,75	71,58	56,82
	AIC _c	77,55	54,19	63,02	65,59	69,51	57,75	72,58	68,82
	ΔAIC	23,36	0,00	8,83	11,40	15,32	3,56	18,39	14,63
	AIC _w	0,0000	0,8440	0,0100	0,0030	0,0000	0,1420	0,0000	0,0010
SP1-Hp1	r	0,958	0,995	0,995	0,998	0,999	0,999	0,958	0,999
	r ²	0,918	0,990	0,990	0,995	0,999	0,998	0,918	0,999
	AIC	82,21	60,20	60,20	56,72	49,78	50,72	80,22	49,51
	AIC _c	86,21	64,20	64,20	60,72	61,78	62,72	81,22	61,51
	ΔAIC	25,49	3,48	3,48	0,00	1,05	2,00	20,50	0,79
	AIC _w	0,0000	0,0590	0,0590	0,3350	0,1980	0,1230	0,0000	0,2260
SP1-Hp2	r	0,935	0,983	0,983	0,991	0,991	0,991	0,935	0,991
	r ²	0,875	0,966	0,966	0,981	0,982	0,981	0,875	0,982
	AIC	83,86	67,63	67,63	64,20	65,70	64,20	81,87	65,83
	AIC _c	87,86	71,63	71,63	68,20	77,70	68,20	82,87	77,83
	ΔAIC	19,66	3,42	3,42	0,00	9,50	0,00	14,66	9,62
	AIC _w	0,0000	0,0760	0,0760	0,4200	0,0040	0,4200	0,0000	0,0030

Percebe-se que alguns resultados obtidos são diferentes de resultado descritos na literatura, o que provavelmente se deve à diferença das características dos adsorventes utilizados nos estudos e/ou ao critério utilizado para seleção dos modelos.

Os modelos de adsorção selecionados como os mais adequados neste trabalho foram semelhantes aos escolhidos por Covelo et al. (2008), que apontaram o modelo de Langmuir como o que melhor descreve a adsorção de Zn, Cd e Pb e o de Freundlich para a adsorção de

Cu em horizontes hísticos. Além disso, assim como diversos autores, eles utilizaram o coeficiente de determinação para a seleção dos modelos, o que não foi possível neste trabalho devido à proximidade entre os valores de r^2 gerados pelo IsoFit para as diferentes equações.

Como exemplo disso, pode-se citar o horizonte BA2-Hdoj3. De acordo com r e r^2 , a sorção de Pb poderia ser adequadamente descrita através dos modelos de Langmuir, Generalizada Langmuir-Freundlich, Langmuir com Particionamento Linear e Toth, pois todos apresentaram $r = 1,000$ e $r^2 = 0,999$. Contudo, a análise do AIC_c , da ΔAIC_c e da AIC_{cw} de cada um dos modelos revelou que o mais ajustado às condições de adsorção de Pb nestes horizontes é o de Langmuir. O segundo modelo mais adequado foi o de Freundlich. Se o critério de escolha tivesse sido r e r^2 , este modelo não teria aparecido entre os melhores por apresentar $r = 0,997$ e $r^2 = 0,994$, valores inferiores aos modelos selecionados.

Gonçalves et al. (2013) selecionaram o modelo de Freundlich como o mais adequado para descrever a sorção de Cu em relação a Langmuir, pois apresentaram, respectivamente, $r^2 = 0,962$ e $r^2 = 0,933$. No estudo de adsorção de Cu deste trabalho, observou-se que no horizonte RJ2-Hdo, por exemplo, a equação de Freundlich apresentou $r = 0,997$ e $r^2 = 0,994$, enquanto Freundlich com Particionamento Linear apresentou $r = 0,998$ e $r^2 = 0,997$. De acordo com os coeficientes de correlação e determinação, a segunda equação seria a mais adequada por apresentarem valores mais próximos a 1. No entanto, AIC_c , ΔAIC_c e AIC_{cw} mostraram que Freundlich parece ser a mais adequada para descrever a sorção de Cu.

Destaca-se, então, a importância de utilizar critérios adequados para selecionar os modelos a serem utilizados em estudos de sorção. O uso de modelos inadequados pode levar a interpretações equivocadas dos resultados.

O AIC_c foi um bom critério para a seleção dos modelos de adsorção de metais. Como em alguns horizontes os diferentes modelos apresentaram valores de AIC_c próximos entre si, com uma variação muito pequena, a ΔAIC_c indicou os modelos que poderiam descrever a adsorção de metais de forma adequada, apesar de não terem sido selecionados como os melhores. Já a AIC_{cw} confirmou a adequação do modelo selecionado. De acordo com este critério, o modelo que apresenta o valor mais próximo a 1 é tido como o mais adequado. Portanto, a AIC_{cw} desconsidera os modelos que também poderiam descrever a adsorção de forma adequada mas não foram os selecionados.

4.3. Parâmetros das Isotermas e Relação com os Atributos dos Solos

Os horizontes utilizados nesse trabalho foram organizados em tabelas por metal e ordem decrescente dos valores de Q_0 , capacidade máxima de adsorção segundo a equação de Langmuir.

A **Tabela** apresenta os parâmetros gerados pelo IsoFit para os modelos selecionados como mais adequados para estudos de sorção de Zn.

Tabela 11. Parâmetros de isotermas de adsorção de Zn gerados pelo IsoFit.

Perfil	Horizonte	Linear	Langmuir
		K_a	Q0
RJ3	Hdo1	357,73	6721,39
MS2	Hdo1	106,83	2919,65
BA3	Hdopj1	166,61	2426,08
BA2	Hdj	115,60	2301,79
SP1	Hp1	29,35	2081,87
RJ2	Hdo	550,47	2059,86
RS5	Hdj	102,78	2038,21
RJ4	Hdp1	64,32	1329,28
RS4	Hdj	122,28	1266,82
RS5	Hdpj	422,65	1184,66
RJ3	Hdp	101,48	1067,23
BA2	Hdoj2	35,66	905,62
PR2	Hdp1	136,85	884,41
MA5	Hdo1	76,58	881,93
SC1	H2	614,88	701,19
RJ4	Hdp2	39,99	620,45
RJ8	Hdo	32,43	613,49
SP1	Hp2	43,94	586,93
PR2	Hdp2	58,51	564,91
MA5	Hdo2	45,73	547,21
DF1	Hd2	52,83	510,63
MG1	Hdo	42,07	499,45
RS3	Hd1	13,60	228,32
RS5	Hdj	102,78	2038,21
RJ4	Hdp1	64,32	1329,28
RS4	Hdj	122,28	1266,82
RS5	Hdpj	422,65	1184,66
RJ3	Hdp	101,48	1067,23
BA2	Hdoj2	35,66	905,62
PR2	Hdp1	136,85	884,41
MA5	Hdo1	76,58	881,93
SC1	H2	614,88	701,19
RJ4	Hdp2	39,99	620,45
RJ8	Hdo	32,43	613,49
SP1	Hp2	43,94	586,93
PR2	Hdp2	58,51	564,91
MA5	Hdo2	45,73	547,21

Continua...

Continuação da **Tabela 11.**

Perfil	Horizonte	Linear	Langmuir
		K_d	Q0
DF1	Hd2	52,83	510,63
MG1	Hdo	42,07	499,45
RS3	Hd1	13,60	228,32

O Coeficiente de Distribuição (K_d), parâmetro de isoterma que apresenta comportamento linear, indica a intensidade da adsorção. Quanto menor o valor de K_d , menor a adsorção e, conseqüentemente, maior quantidade do metal fica disponível em solução (Soares, 2004). Os horizontes apresentaram valores de K_d variando de 13,60 a 614,88, com média de 144,92.

Segundo o modelo de Langmuir, Q0 representa a capacidade máxima de adsorção por um substrato. Portanto, quanto maior o valor de Q0, maior a capacidade adsorptiva do solo. De acordo com este modelo, os horizontes hísticos analisados possuem a capacidade de adsorver, em média, 1432,23 mg kg⁻¹ de Zn. Percebe-se uma grande variação da capacidade adsorptiva entre os horizontes estudados (228,32 a 6721,39 mg kg⁻¹), o que ocorre devido às diferentes características que cada um apresenta.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, os que melhor descrevem a sorção de Cd em horizontes hísticos.

Tabela 12. Parâmetros de isotermas de adsorção de Cd gerados pelo IsoFit.

Perfil	Horizonte	Langmuir	Freundlich
		Q0	K_f
RJ3	Hdo1	6885,00	742,19
MS2	Hdo1	4968,82	161,69
BA3	Hdopj1	3298,33	251,14
SC1	H2	3271,50	913,67
RS4	Hdj	2064,99	161,91
RJ2	Hdo	1808,00	544,88
RS5	Hdpj	1274,80	483,07
RS5	Hdj	1159,28	177,58
MA5	Hdo1	1067,80	111,11
BA2	Hdj	1033,08	165,60
MA5	Hdo2	908,50	80,51
PR2	Hdp2	760,79	129,35
MG1	Hdo	688,28	86,53
SP1	Hp1	680,32	66,95
BA2	Hdoj2	633,91	48,20
RJ4	Hdp2	615,28	49,28
RJ3	Hdp	603,23	116,86
RJ4	Hdp1	580,46	121,64
DF1	Hd2	575,72	119,61

Continua...

Continuação da **Tabela 12.**

Perfil	Horizonte	Langmuir	Freundlich
		Q0	K _f
SP1	Hp2	543,18	74,79
PR2	Hdp1	494,68	278,61
RJ8	Hdo	431,00	79,44
RS3	Hd1	211,52	23,59

De acordo com o modelo de Langmuir, os horizontes estudados possuem a capacidade de adsorver, em média, 1502,54 mg kg⁻¹. Q0 variou de 211,52 a 6885 mg kg⁻¹ de Cd.

Observa-se que, segundo o modelo de Langmuir, os horizontes hísticos estudados apresentam maior capacidade de adsorção de Cd (1502,54 mg kg⁻¹) em relação ao Zn (1432,23 mg kg⁻¹).

O modelo de Freundlich admite que a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato diminui conforme os sítios são ocupados (Soares, 2004). A constante de Freundlich (K_f) está relacionada à afinidade entre adsorvente e adsorbato. Quanto maior o valor de K_f, maior a afinidade entre os colóides e os íons metálicos. Para a adsorção de Cd, foram observados valores de K_f variando de 23,59 a 913,67, com média de 216,88.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir com Particionamento Linear, que foram os que melhor descreveram a sorção de Cu.

Tabela 13. Parâmetros de isotermas de Cu gerados pelo IsoFit.

Perfil	Horizonte	Freundlich	Langmuir com Particionamento Linear	
		K _f	K _p	Q0
BA3	Hdopj1	2283,66	0,00	3066,13
RS5	Hdj	1474,88	0,00	4454,47
RS5	Hdpj	1326,32	345,45	2068,18
PR2	Hdp1	1182,41	31,87	2232,39
PR2	Hdp2	1092,51	43,59	1930,24
MA5	Hdo1	978,10	25,76	2419,53
SP1	Hp2	940,60	47,59	1942,21
SC1	H2	918,15	0,00	10382,33
MA5	Hdo2	908,39	20,93	1729,28
BA2	Hdj	893,99	0,00	5621,57
MG1	Hdo	869,84	29,22	2040,12
SP1	Hp1	813,48	53,19	2116,87
RJ2	Hdo	809,40	22,83	1458,47
RJ8	Hdo	799,84	25,84	1964,51
RS4	Hdj	797,59	88,49	2886,98
DF1	Hd2	786,58	22,39	1552,04
RJ4	Hdp1	758,42	0,00	2673,52
MS2	Hdo1	721,31	0,00	3483,41

Continua...

Continuação da **Tabela 13.**

Perfil	Horizonte	Freundlich	Langmuir com Particionamento Linear	
		K_f	K_p	Q0
BA2	Hdj	893,99	0,00	5621,57
MG1	Hdo	869,84	29,22	2040,12
SP1	Hp1	813,48	53,19	2116,87
RJ2	Hdo	809,40	22,83	1458,47
RJ8	Hdo	799,84	25,84	1964,51
RS4	Hdj	797,59	88,49	2886,98
DF1	Hd2	786,58	22,39	1552,04
RJ4	Hdp1	758,42	0,00	2673,52
MS2	Hdo1	721,31	0,00	3483,41
BA2	Hdoj2	672,72	42,60	2079,91
RJ3	Hdp	663,30	0,00	5282,92
RS3	Hd1	539,88	6,37	3246,86
RJ4	Hdp2	438,56	17,58	1014,59

Observa-se que, para a sorção de Cu, o valor de K_f apresentou valor médio superior (939,54) ao de Cd (216,54), o que sugere que o Cu possui maior afinidade com solos orgânicos em relação ao Cd. Os menores valores de K_f foram de 438,57, enquanto os maiores foram 2283,66.

Para o modelo de Langmuir com Particionamento Linear, a capacidade máxima de sorção de Cu nos horizontes é de 2983,93 mg kg⁻¹. Segundo este modelo, o horizonte que possui menor capacidade adsorptiva consegue adsorver 1014,59 mg kg⁻¹ de Cu. O que possui maior capacidade adsorve 10382,33 mg kg⁻¹. O parâmetro K_p apresenta valor médio de 37,44, mínimo de 0 e máximo de 345,45.

De acordo com a equação de Freundlich, BA3-Hdopj1, RS5-Hdj, RS5-Hdpj e PR2-Hdp1 são os horizontes que possuem maior afinidade com o Cu.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, selecionados como mais adequados para descrever a sorção de Pb.

Tabela 14. Parâmetros de isotermas de Pb gerados pelo IsoFit.

Perfil	Horizonte	Langmuir	Freundlich
		Q0	K_f
PR2	Hdp1	4048,85	4876,41
RS4	Hdj	5376,68	4527,92
RS5	Hdj	5657,75	3755,24
BA2	Hdj	9787,92	3677,49
PR2	Hdp2	5115,37	3451,59
BA3	Hdopj1	23077,46	3295,59
RJ4	Hdp1	4937,67	2879,97
MS2	Hdo1	9177,12	2783,16
MA5	Hdo1	7481,38	2628,84
RJ3	Hdp	2611,31	2560,96

Continua...

Continuação da **Tabela 14.**

Perfil	Horizonte	Langmuir	Freundlich
		Q0	K _f
DF1	Hd2	3964,79	2338,06
MG1	Hdo	5014,44	2162,23
SP1	Hp2	4821,21	1993,10
MA5	Hdo2	4798,35	1787,50
RJ8	Hdo	4907,49	1755,65
SP1	Hp1	4783,93	1619,03
BA2	Hdoj2	7002,51	1279,30
RJ4	Hdp2	4273,67	1259,94
RJ3	Hdo1	15661,54	1122,22
RS3	Hd1	4850,11	1055,96
SC1	H2	10398,65	918,35

Segundo o modelo de Langmuir, os horizontes hísticos possuem maior capacidade de adsorção de Pb (7035,63 mg kg⁻¹ de Pb) do que Cd (1502,54 mg kg⁻¹) e Zn (1432,23 mg kg⁻¹). A capacidade adsorptiva de chumbo nestes solos variou de 2611,31 a 23077,19 mg kg⁻¹.

Analisando o K_f, observa-se valor médio de 2463,27, o que sugere que o Pb possui maior afinidade com os solos estudados em relação a Cu (939,54) e Cd (216,54). O valor mínimo observado para a constante de Freundlich foi 918,35 e o máximo 4876,41.

A análise de valores dos parâmetros dos modelos gerados pelo IsoFit permite estimar a capacidade adsorptiva e/ou a afinidade dos metais com os solos estudados.

Segundo o modelo de Langmuir, os horizontes hísticos possuem maior capacidade de adsorver Pb, seguido de Cd e Zn. Segundo o modelo de Freundlich, o Pb é o metal que possui maior afinidade pelos colóides presentes nas amostras, seguido de Cu e Cd.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram os apresentados por Covelo et al. (2008), uma vez que os autores relatam maior afinidade da matéria orgânica do solo pelo Pb, seguido de Cu, Cd e Zn.

Meurer et al. (2010) relatam resultados semelhantes. Segundo os autores, a afinidade dos metais pela matéria orgânica do solo segue a seguinte sequência: Cu>Pb>Cd>Zn. De acordo com Silva et al. (2010), a afinidade de ligantes orgânicos com metais pode ser avaliada a partir da constante de estabilidade dos complexos substâncias húmicas-metais (Tabela 2).

A fim de compreender a relação entre os parâmetros dos modelos selecionados e os atributos do solo que mais influenciam na adsorção dos metais, foi realizada uma matriz de correlação.

Verificou-se que, para Zn (Tabela 14) o Coeficiente de Determinação, parâmetro extraído do modelo Linear, apresentou correlação positiva e significativa com o teor total de nitrogênio, matéria orgânica e soma das frações húmicas. O parâmetro Q0, extraído do modelo de Langmuir, apresentou correlação positiva e significativa com o teor total de nitrogênio e ácidos fúlvicos dos horizontes hísticos estudados.

Para o Cd (Tabela 16), o modelo selecionado como melhor (Langmuir) apresentou também correlação positiva e significativa com o teor total de nitrogênio e ácidos fúlvicos. O parâmetro K_f (Freundlich) apresentou correlação positiva e significativa com o teor de matéria orgânica e nitrogênio total.

De acordo com a equação de Langmuir, os horizontes que possuem maior capacidade de adsorver Zn (**Tabela**) e Cd (**Tabela**) são: RJ3-Hdo1; MS2-Hdo1, e BA3-Hdopj1.

O horizonte hístico RS3-Hd1 foi o que menos adsorveu estes metais. Dentre estes, RJ3-Hdo1 é o que apresenta maior teor de matéria orgânica, nitrogênio e ácidos fúlvicos (**Tabela 5**), enquanto RS3-Hd1 foi o que apresentou menor teor de matéria orgânica entre estes. Estes atributos dos solos apresentaram correlação positiva e significativa com Q0, como pode ser observado na Tabela 15 e na Tabela 16.

Para o Cu (Tabela 17), os parâmetros K_f e K_p não apresentaram correlação com os atributos do solo. Q0 (Langmuir com Particionamento Linear) apresentou correlação com nitrogênio total.

Nas isotermas de Pb (Tabela 18), Q0 (Langmuir) apresentou correlação com o teor de matéria orgânica, nitrogênio total, ácidos fúlvicos e soma das frações húmicas.

Segundo K_f , os horizontes que possuem maior afinidade com o Pb são PR2-Hdp1, RS4-Hdj, RS5-Hdj, BA2-Hdj e PR2-Hdp2. A sequência de afinidade com Cu foi BA3-Hdopj1, RS5-Hdj, RS5-Hdpj, PR2-Hdp1 e PR2-Hp2.

Os resultados obtidos na Correlação de Pearson corroboram com a hipótese de que a matéria orgânica influencia fortemente na adsorção de metais em horizontes hísticos. Para os quatro metais, os parâmetros das isotermas que mais apresentaram correlação positiva e significativa foram: o teor de matéria orgânica, o nitrogênio e os ácidos fúlvicos, demonstrando a importância desses componentes da matéria orgânica do solo para a adsorção dos metais. Pires (2004) também observou que a matéria orgânica é um fator diferencial na adsorção de chumbo e zinco em solos de diferentes classes.

A maior parte dos parâmetros apresentou correlação com o teor de N, o que ocorre devido à grande quantidade de N presente na matéria orgânica dos Organossolos.

Dick et al. (2009) relatam que o enriquecimento relativo de N nas substâncias húmicas e a presença de estruturas nitrogenadas amídicas, relativamente lábeis, indicam um aprisionamento de compostos orgânicos herdados do resíduo original ou produzidos pela biomassa microbiana.

Segundo esses mesmos autores, os principais grupos funcionais que compõem a matéria orgânica do solo são: grupo carboxílico, enol, OH-fenólico e quinona, que geralmente apresentam comportamento ácido. A elevada reatividade dos ácidos húmicos e fúlvicos ocorre em função da abundância de grupos funcionais que contêm oxigênio, tais como as carboxilas e hidroxilas fenólicas, que lhes conferem acidez.

Em geral, os ácidos fúlvicos são menos aromáticos e mais carboxilados quando comparados aos ácidos húmicos (Dick, et al., 2009). Frequentemente (90 a 99%) dos grupos funcionais carboxílicos (pK_a próximo a 3) estão dissociados entre valores de pH de 4 e 5. A hidroxila fenólica dissocia apenas em valores de pH mais elevados, na faixa de 7 a 9. Portanto, a contribuição com cargas negativas em solos ácidos é muito limitada.

Os horizontes hísticos utilizados neste trabalho apresentam valores de pH variando entre 2,5 e 5,9, com média de 4,34 (**Tabela 4**). Nestas condições de acidez, possivelmente a maior contribuição na adsorção de metais ocorreu através de reações com grupamentos carboxílicos, que apresentam um pK_a próximo a 3. As correlações positivas e altamente significativas observadas entre os parâmetros de sorção, para Zn, Cd e Pb com os ácidos fúlvicos se justificam, pois essa fração húmica é menos aromática e mais carboxilada.

Tabela 15. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Zn e atributos do solo.

	pH	MM	MO	C-CHN	N-CHN	C/N	C-FAF	C-FAH	C-HUM	SOMA	Mn	Fe
K_d	-0,14	-0,49**	0,49**	0,40	0,58**	-0,12	0,15	0,25	0,48*	0,44*	0,11	0,09
Q0	0,08	-0,40	0,40	0,29	0,62**	-0,27	0,55**	0,24	0,25	0,32	0,16	-0,16

Onde: Q0 = capacidade máxima de adsorção (Modelo de Langmuir); K_d = Coeficiente de Distribuição (Modelo Linear).

* significante ao nível de 5%; ** significante ao nível de 1%.

Tabela 16. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Cd e atributos do solo.

	pH	MM	MO	C-CHN	N-CHN	C/N	C-FAF	C-FAH	C-HUM	SOMA	Mn	Fe
Q0	0,03	-0,30	0,30	0,18	0,52**	-0,28	0,48*	0,12	0,19	0,22	0,19	-0,04
K_f	-0,01	-0,45*	0,45*	0,34	0,63**	-0,21	0,33	0,26	0,36	0,38	0,22	-0,05

Onde: Q0 = capacidade máxima de adsorção (Modelo de Langmuir); K_f = Constante de Freundlich (Modelo de Freundlich).

* significante ao nível de 5%; ** significante ao nível de 1%.

Tabela 17. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Cu e atributos do solo.

	pH	MM	MO	C-CHN	N-CHN	C/N	C-FAF	C-FAH	C-HUM	SOMA	Mn	Fe
Q0	0,03	-0,30	0,30	0,18	0,52**	-0,28	0,48*	0,12	0,19	0,22	0,19	-0,04
K_f	-0,01	-0,45*	0,45*	0,34	0,63**	-0,21	0,33	0,26	0,36	0,38	0,22	-0,05

Onde: K_f = Constante de Freundlich (Modelo de Freundlich); K_p = Coeficiente de Partição e Q0 = capacidade máxima de adsorção (Modelo de Langmuir com Particionamento Linear).

* significante ao nível de 5%; ** significante ao nível de 1%.

Tabela 18. Correlação entre os parâmetros dos modelos de adsorção de Pb e atributos do solo.

	pH	MM	MO	C-CHN	N-CHN	C/N	C-FAF	C-FAH	C-HUM	SOMA	Mn	Fe
Q0	-0,22	-0,54**	0,54**	0,37	0,54**	-0,12	0,61**	0,35	0,39	0,44*	0,04	-0,21
K_f	-0,35	-0,17	0,16	0,30	0,09	0,27	-0,11	0,33	0,22	0,27	-0,03	-0,37

Onde: Q0 = capacidade máxima de adsorção (Modelo de Langmuir); K_f = Constante de Freundlich (Modelo de Freundlich).

* significante ao nível de 5%; ** significante ao nível de 1%.

A fim de compreender de uma maneira mais detalhada a influência dos principais atributos do solo no fenômeno da adsorção de metais, foi realizada uma Análise de Componentes Principais (ACP).

As tabelas Tabela 19., Tabela 20., Tabela 21. e Tabela 22. apresentam as componentes 1, 2, 3 e 4, geradas na Análise de Componentes Principais entre os parâmetros dos modelos de isotermas selecionadas como mais adequadas para descrever a adsorção de Zn, Cd, Cu e Pb, respectivamente, e os principais atributos do solo que interferem no fenômeno.

Ao analisar a **Tabela 19.**, observa-se que a primeira componente explica 37% da adsorção de Zn em horizontes orgânicos. Os atributos que apresentaram maior peso nessa componente foram os teores de C total, ácido húmico, humina e material mineral (negativo). Esses atributos estão diretamente relacionados à adsorção, uma vez que constituem os colóides orgânicos e minerais do solo. Na segunda componente, que explica 26% do fenômeno, os teores de H+Al (acidez potencial), Ca e Mn apresentaram maior peso. A acidez proporciona o aparecimento de cargas que variam em função do pH do meio, o que é fundamental para que a matéria orgânica seja capaz de adsorver metais. O teor de Mn está relacionado ao teor de óxidos de Mn presentes no solo, que também contribuem para a adsorção. As componentes 3 e 4 explicam apenas 10% cada, sendo o K e a fração ácido fúlvico os atributos de maior peso respectivamente. Essas quatro componentes foram utilizadas pelo fato de, em conjunto, explicarem cerca de 79% da adsorção de Zn nas amostras dos horizontes orgânicos estudados.

Tabela 19. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Zn e os atributos do solo.

	CP1	CP2	CP3	CP4
pH	-0,2571	0,2018	-0,1539	-0,2211
Ca	0,1465	0,3511	0,3131	0,0931
Mg	0,1653	0,3100	0,2612	0,1392
K	-0,0798	0,2614	0,4491	0,0611
CTC	0,3031	-0,2306	0,2889	0,0449
H+AL	0,2471	-0,3831	0,1735	0,0003
MM	-0,3799	-0,0377	0,0947	0,0409
C-CHN	0,3828	-0,0191	-0,0201	0,0048
N-CHN	0,2766	0,2928	-0,1610	-0,1196
C-FAF	0,1798	0,2567	-0,1577	-0,4311
C-FAH	0,3449	-0,1633	0,0408	-0,0623
C-HUM	0,3364	0,0370	-0,0500	0,1119
Mn	-0,1246	0,3861	0,2920	0,1606
Fe	-0,1184	0,0066	-0,3771	0,2819
K _d	0,1866	0,2314	-0,3644	0,3372
Q0	0,1566	0,2878	-0,2059	-0,3071
b	0,0716	0,0689	-0,1671	0,6211
Varição total (%)	0,3711	0,2057	0,1064	0,1053
Varição acumulada (%)	0,3711	0,5768	0,6832	0,7885

Onde: CP = componente.

A Figura 5. representa graficamente as componentes 1 e 2, que representam a maior parte da explicação dos resultados (cerca de 58%). Assim, pode-se observar a relação entre os

parâmetros das isotermas que melhor descrevem a adsorção de Zn em horizontes orgânicos e os principais atributos que interferem no fenômeno.

Observa-se que os parâmetros K_d (Modelo Linear) e Q_0 (Modelo de Langmuir) são representados por pontos que estão localizados no mesmo quadrante e próximos aos pontos referentes ao teor de ácido fúlvico, humina, nitrogênio total, Ca e Mg, o que indica que há uma relação entre esses parâmetros e os atributos. As substâncias húmicas são fundamentais para a adsorção em solos orgânicos, pois são a principal fonte de cargas capazes de adsorver cátions metálicos nesses solos. A relação com o N deve-se ao fato de este elemento ser encontrado em grandes quantidades na estrutura da matéria orgânica do solo. O teor de Ca e Mg está relacionado à soma de bases do solo. Esses resultados corroboram os resultados obtidos na correlação de Pearson.

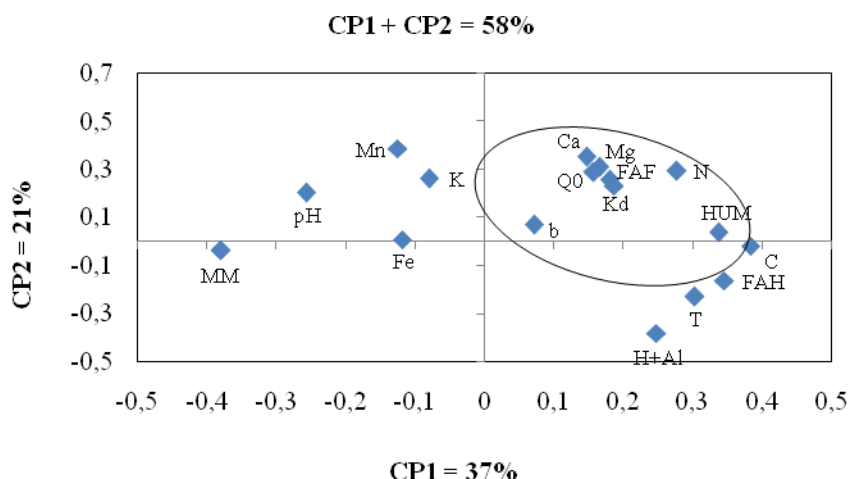


Figura 5. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Zn e os atributos do solo (Gráfico Biplot).

As quatro componentes apresentadas na Tabela 20. explicam 76% da adsorção de Cd em horizontes orgânicos. Na componente 1, que explica 36% dos resultados, observa-se maior peso dos colóides do solo (material mineral, C total, ácido húmico e humina), assim como observado para Zn. Na segunda componente, que explica 21% dos resultados, a acidez potencial, o teor de Mn e o parâmetro Q_0 do Modelo de Langmuir apresentaram maior peso. A componente 3 explica 11% dos resultados e os atributos que apresentaram maior peso foram os teores de Ca, Mg e K, além dos parâmetros Q_0 e b (Modelo de Langmuir) e $1/n$ (Modelo de Freundlich). Apesar de explicar apenas 1% dos resultados, a quarta componente foi a que apresentou maior peso para os parâmetros b , K_f e $1/n$, além do teor de K.

Tabela 20. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Cd e os atributos do solo.

	CP1	CP2	CP3	CP4
pH	-0,2478	0,2093	-0,1236	0,1661
Ca	0,1527	0,3093	0,3847	0,0366
Mg	0,1677	0,2618	0,3451	0,0389
K	-0,0644	0,2429	0,3208	-0,4602

Continua...

Continuação da **Tabela 20**.

	CP1	CP2	CP3	CP4
CTC	0,2872	-0,2527	0,2342	-0,1103
H+AL	0,2280	-0,3877	0,0937	-0,1065
MM	-0,3744	-0,0030	0,0539	-0,0565
C-CHN	0,3726	-0,0584	0,0251	0,0413
N-CHN	0,2834	0,2563	-0,0993	0,0923
C-FAF	0,1950	0,2406	-0,2187	0,0905
C-FAH	0,3299	-0,1851	0,0575	0,0987
C-HUM	0,3301	-0,0003	0,0103	-0,0158
Mn	-0,1082	0,3697	0,2953	-0,2068
Fe	-0,1226	0,0129	-0,1956	0,2731
Q0	0,1487	0,3225	-0,3228	0,0012
b	-0,0434	-0,0072	0,3800	0,5611
K _f	0,1835	0,2915	-0,0568	0,3598
1/n	0,2211	0,1781	-0,3305	-0,3755
Varição total (%)	0,3600	0,2091	0,1075	0,0847
Varição acumulada (%)	0,3600	0,5691	0,6765	0,7612

As componentes 1 e 2 foram plotadas por explicarem 57% dos resultados (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Observa-se que os parâmetros Q0 (Langmuir), K_f e 1/n (Freundlich) apresentam relação com Ca, Mg, teor de ácido fúlvico, húmica e N por situarem-se no mesmo quadrante. Assim como observado para Zn, os teores de nitrogênio, ácido fúlvico, Ca e Mg foram atributos importantes para a adsorção de Cd nos horizontes orgânicos estudados. Na correlação de Pearson, Q0 também apresentou correlação com o teor de N e ácido fúlvico, enquanto K_f apresentou relação com o teor de matéria orgânica e N total.

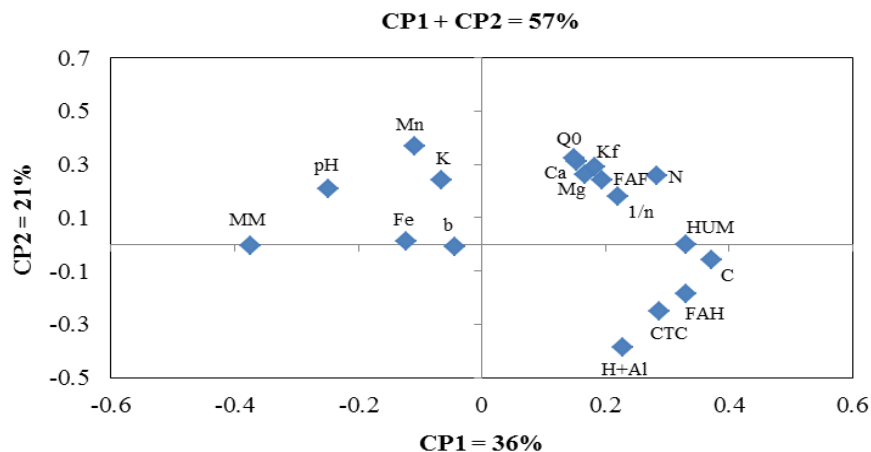


Figura 6. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Cd e os atributos do solo (Gráfico Biplot).

Ao analisar a Tabela 21, observa-se que as 4 componentes utilizadas explicam 75% dos resultados. Os atributos que apresentaram maior peso na primeira componente, que explica 36%, são CTC, material mineral (negativo), C total, teor de ácido húmico e húmica.

Esses atributos estão relacionados à capacidade adsorptiva do solo. A segunda componente explica apenas 15% dos resultados e os atributos que apresentaram maiores pesos foram os teores de Ca, K e Mn e o parâmetro K_f (Modelo de Freundlich). A terceira componente, que explica 13%, está relacionada ao teor de Mg, e aos parâmetros K_f e b (Modelo de Langmuir com Particionamento Linear). A componente 4 explica 10% dos resultados está relacionada aos teores de N e ácido fúlvico e aos parâmetros K_p e Q_0 (Modelo de Langmuir com Particionamento Linear).

Tabela 21. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Cu e os atributos do solo.

	CP1	CP2	CP3	CP4
pH	-0,2879	0,0130	0,0101	-0,1006
Ca	0,1154	0,3713	0,2565	0,2404
Mg	0,1408	0,2645	0,3533	0,2340
K	-0,0830	0,4167	0,1468	0,0585
CTC	0,3197	-0,1244	-0,0034	0,2899
H+AL	0,2898	-0,2605	-0,1217	0,2197
MM	-0,3534	-0,0565	0,0485	0,1562
C-CHN	0,3647	0,0189	0,0263	-0,0895
N-CHN	0,2518	0,2194	0,0701	-0,3347
C-FAF	0,1599	0,1677	0,0026	-0,4444
C-FAH	0,3426	-0,0902	-0,1467	0,0991
C-HUM	0,3089	0,0754	0,0613	-0,1245
Mn	-0,1607	0,3479	0,2979	0,1419
Fe	-0,1107	-0,1573	0,2316	-0,1803
K_f	0,1427	0,3553	-0,3328	0,0113
1/n	0,1621	-0,2922	0,4221	0,0886
K_p	0,1249	0,0122	0,0792	0,4191
Q_0	0,1746	-0,0007	0,2614	-0,3518
b	0,0207	0,2894	-0,4835	0,1198
Variação total (%)	0,3596	0,1510	0,1310	0,1041
Variação acumulada (%)	0,3596	0,5106	0,6416	0,7456

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representa graficamente as componentes 1 e 2, que representam, juntas, a maior parte da explicação da adsorção de Cu em amostras de horizontes orgânicos provenientes de Organossolos. Observa-se que K_f (Modelo de Freundlich) apresenta maior relação com os teores de Ca e Mg, ácido fúlvico, humina e carbono total, enquanto Q_0 e K_p (Langmuir com Particionamento Linear) estão mais relacionados ao teor de carbono total, ácido húmico, humina, ácido fúlvico, CTC, acidez potencial, N total, Ca e Mg. Essa relação entre os atributos do solo e os parâmetros dos modelos de isotermas não foram observadas na Correlação de Pearson. Assim, destaca-se a importância da realização de análises mais específicas em relação ao que se pretende analisar.

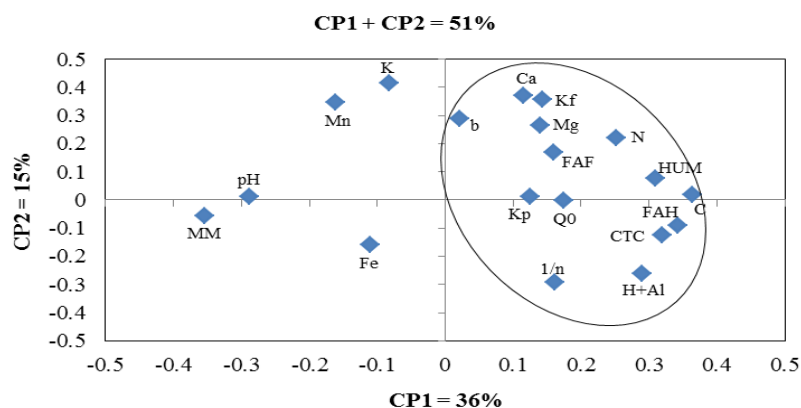


Figura 7. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Cu e os atributos do solo (Gráfico Biplot).

Analisando as componentes geradas para Pb observa-se que as mesmas explicam 78% dos resultados (Tabela 22). A primeira, que explica 37%, apresenta maior peso nos atributos CTC, material mineral, C total, ácido húmico e ácido fúlvico. Para a segunda, que explica 20%, os atributos com maiores pesos foram os teores de Mn, Ca, Mg, K e N total. A terceira explica 12% e os parâmetros Q0, b e 1/n foram os que apresentaram maiores pesos, enquanto a quarta explica 10% e apresenta maiores pesos para os teores de K, Mn, Fe e ácido fúlvico.

Tabela 22. Análise de Componentes Principais entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Pb e os atributos do solo.

	CP1	CP2	CP3	CP4
pH	-0,2604	0,1712	-0,0433	-0,2525
Ca	0,1287	0,3859	0,065	0,1955
Mg	0,1298	0,3623	0,226	0,0805
K	-0,0563	0,3045	0,0443	0,4357
CTC	0,3106	-0,2018	0,1735	0,1624
H+AL	0,2593	-0,3555	0,113	0,0976
MM	-0,3724	-0,0734	0,0361	0,1088
C-CHN	0,3705	0,0239	0,1049	-0,0606
N-CHN	0,2476	0,3203	-0,0345	-0,2046
C-FAF	0,185	0,2885	-0,1535	-0,4186
C-FAH	0,3396	-0,1452	0,0834	-0,0597
C-HUM	0,3394	0,0799	0,0411	0,0309
Mn	-0,1373	0,3612	-0,061	0,3888
Fe	-0,1573	0,0022	0,0418	-0,3198
Q0	0,202	0,1475	-0,473	0,0004
b	0,0178	0,2361	0,486	-0,2669
Kf	0,1164	-0,0519	0,2332	0,2999
1/n	0,1778	-0,0269	-0,5767	0,1187
Varição total (%)	0,371	0,1977	0,1185	0,098
Varição acumulada (%)	0,371	0,5688	0,6872	0,7852

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representa graficamente as componentes 1 e 2, que apresentam a maior variação de pesos das componentes (57%). Observa-se que o parâmetro Q0 (Modelo de Langmuir) apresenta maior relação com os teores de Ca, Mg, C total, N total, ácido fúlvico e humina, enquanto K_f e 1/n apresentam maior relação com o teor de ácido húmico, CTC e acidez potencial.

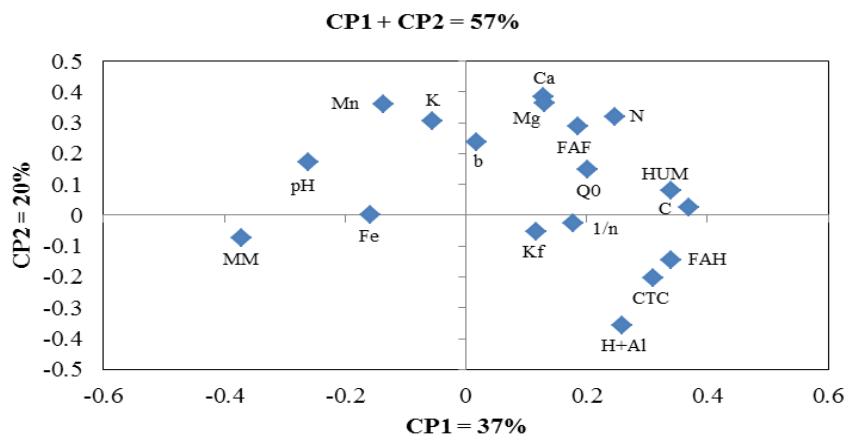


Figura 8. Gráfico de pesos de CP1 x CP2 geradas na ACP entre os parâmetros das isotermas de adsorção de Pb e os atributos do solo (Gráfico Biplot).

Ao analisar os resultados obtidos na análise de componentes principais, observa-se que os teores de N total, ácido fúlvico e humina estão relacionados à adsorção de Zn, Cd, Cu e Pb, o que corrobora com a hipótese de que a matéria orgânica influencia fortemente na adsorção de metais em horizontes hísticos, assim como os resultados obtidos na Correlação de Pearson.

Além desses atributos, a CTC e a acidez potencial estão relacionadas à adsorção de Cu e Pb. O aumento da capacidade de troca catiônica da matéria orgânica em meio ácido deve-se à acidez do meio, que contribui para a dissociação de grupos carboxílicos e, conseqüentemente, o aparecimento de cargas dependentes de pH.

4.4. Distribuição Percentual da Sorção Específica e Não Específica

Ao prever a capacidade adsorptiva de um solo, é importante conhecer a natureza das ligações estabelecidas entre os metais e os colóides do solo, uma vez que esta interação pode ser específica ou não específica. A análise qualitativa dos complexos formados é tão ou mais importante que a quantitativa, pois permite a comparação da sorção entre solos com diferentes características (Santos et al., 2007) e a aquisição de conhecimentos sobre a dinâmica do metal no solo, o que pode minimizar os riscos de danos ao ambiente decorrentes do incremento de metais.

Ao analisar o tipo de sorção entre os metais e as amostras de Organossolos, percebe-se comportamento diferenciado em função do metal e das características de cada solo.

A **Tabela 23.** mostra a porcentagem de Zn adsorvido pelas amostras de Organossolos.

Santos e Rodella (2007) relatam a redução de efeitos tóxicos causados por metais pesados em plantas de mostarda após a aplicação de materiais orgânicos em Latossolo Vermelho contaminado. No entanto, com base nos dados obtidos, pode-se dizer que a maior parte do Zn adsorvido por amostras de Organossolos está envolvida em ligações de natureza eletrostática, que são facilmente reversíveis. Este tipo de ligação é caracterizado pela presença

de moléculas de água interpostas entre o íon e o grupo funcional de superfície no colóide do solo e resulta na formação de complexos de esfera externa (Sposito, 2008).

Os complexos de esfera externa são fundamentais para a CTC, uma vez que as ligações entre os colóides e os íons podem ser facilmente rompidas de acordo com as condições do meio. Assim, os íons desses complexos podem retornar facilmente à solução do solo. Nascimento et al. (2010) relatam que a acidez é uma condição que propicia a ocorrência de forma trocável e solúvel de Zn em Latossolo Vermelho-Amarelo devido à aplicação de resíduos de siderurgia.

Pelo fato de o Zn ser um micronutriente, a formação de complexos de esfera externa é importante por agir como um reservatório do metal no solo. Por outro lado, a aplicação de Zn em concentrações superiores à capacidade adsorviva destes solos pode ocasionar a contaminação do ambiente, uma vez que os complexos podem ser desfeitos e o Zn retornar à solução do solo, ficando disponível para plantas e passíveis de serem lixiviados e contaminar as águas subsuperficiais.

Tabela 23. Média de Zn adsorvido em complexos de esfera interna e externa.

Perfil	Horizonte	Sorção Específica (%)	Sorção Não Específica (%)
BA2	Hdj	16,92	83,08
BA2	Hdoj2	12,36	87,64
BA3	Hdopj1	29,45	70,55
DF1	Hd2	27,89	72,11
MA5	Hdo1	13,21	86,79
MA5	Hdo2	28,44	71,56
MG1	Hdo	23,44	76,56
MS2	Hdo1	15,67	84,33
PR2	Hdp1	14,83	85,17
PR2	Hdp2	34,79	65,21
RJ2	Hdo	27,61	72,39
RJ3	Hdo1	48,69	51,31
RJ3	Hdp	21,80	78,20
RJ4	Hdp1	19,96	80,04
RJ4	Hdp2	24,80	75,20
RJ8	Hdo	17,03	82,97
RS3	Hd1	34,14	65,86
RS4	Hdj	13,46	86,54
RS5	Hdj	12,91	92,64
RS5	Hdpj	18,78	81,22
SC1	H2	22,72	77,28
SP1	Hp1	17,61	82,39
SP1	Hp2	20,88	83,44

Observou-se que, à medida que se aumentavam as concentrações de Zn, a proporção de Zn adsorvido especificamente aumentava, enquanto a não específica diminuía (Figuras 9 e 10).

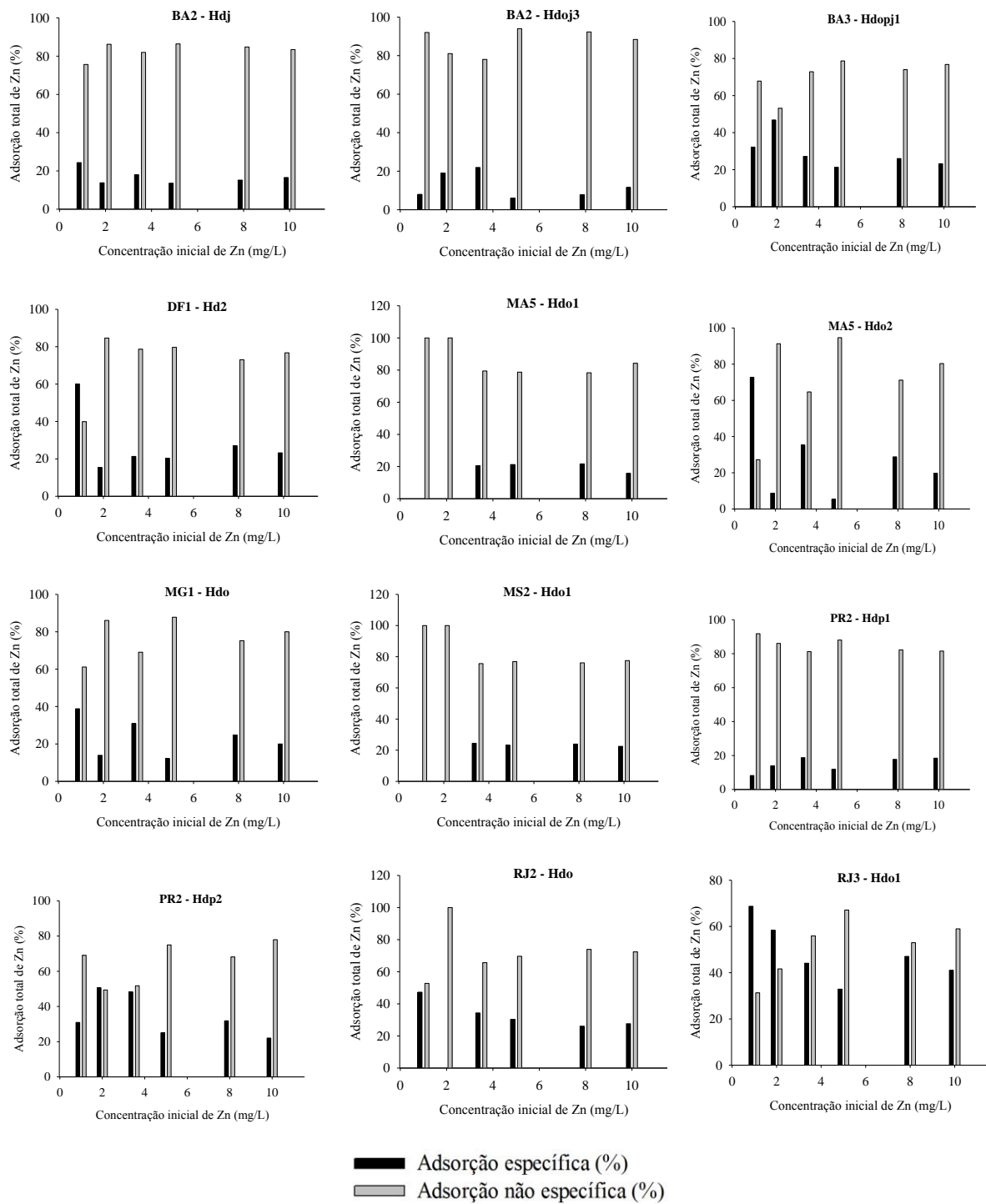


Figura 9. Sorção específica e não específica de Zn em função do aumento das concentrações de Zn – Parte I.

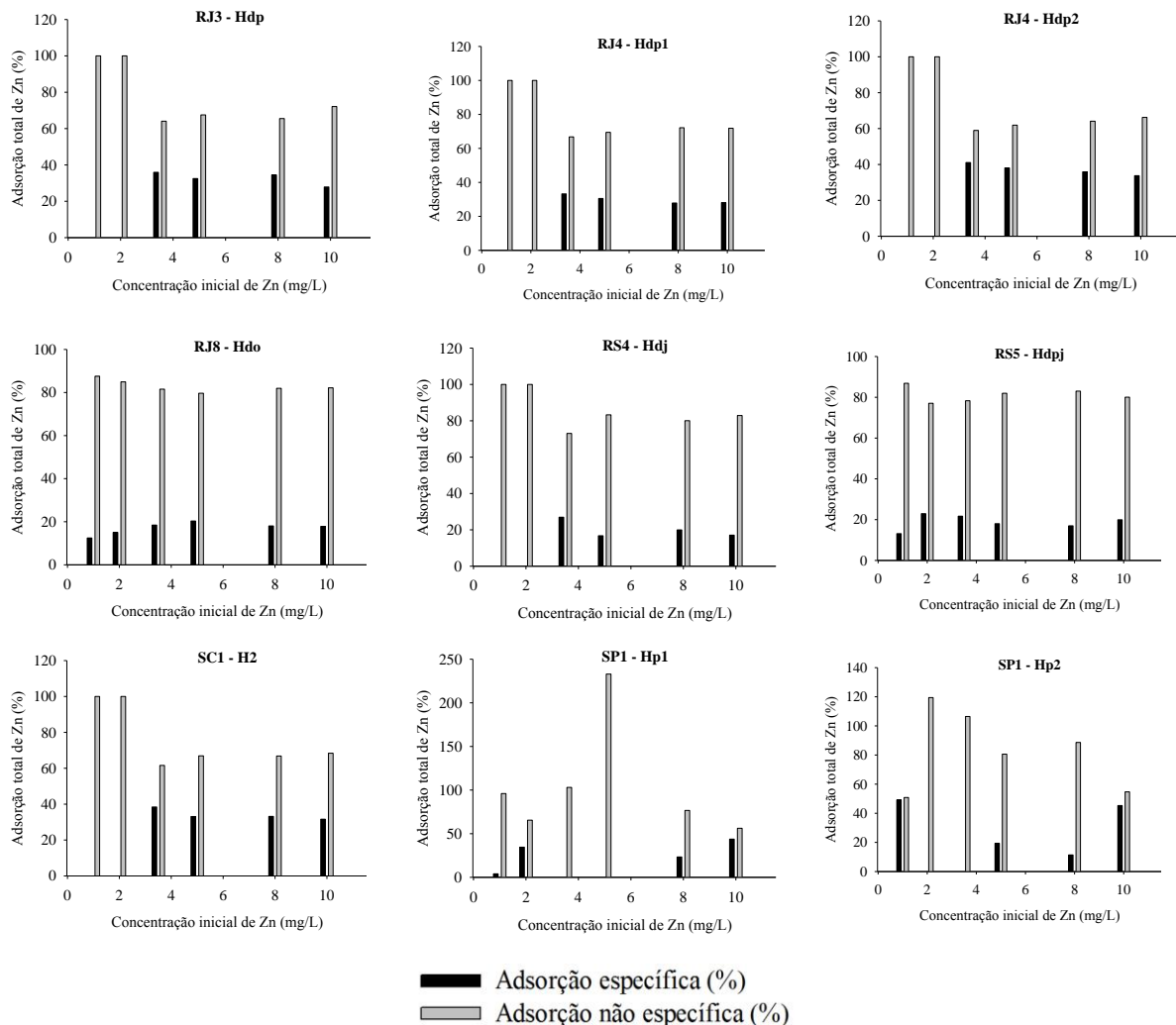


Figura 10. Sorção específica e não específica de Zn em função do aumento das concentrações de Zn – Parte II.

A natureza dos complexos formados com Cd não foi avaliada nos horizontes BA3-Hdpj1, DF1-Hd2 e MG1-Hdo devido à pequena disponibilidade de material para análise.

Arroyo et al. (2014) observaram que o alto teor de matéria orgânica em resíduos de atividade aviária e pecuária reduziu a biodisponibilidade do Cd. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram que, da mesma forma que o Zn, a maior parte do Cd foi adsorvida de forma não específica (**Tabela 24**). Estes resultados confirmam os obtidos por Santos et al. (2007), que relatam a maior ligação de Cd às frações solúvel e trocável.

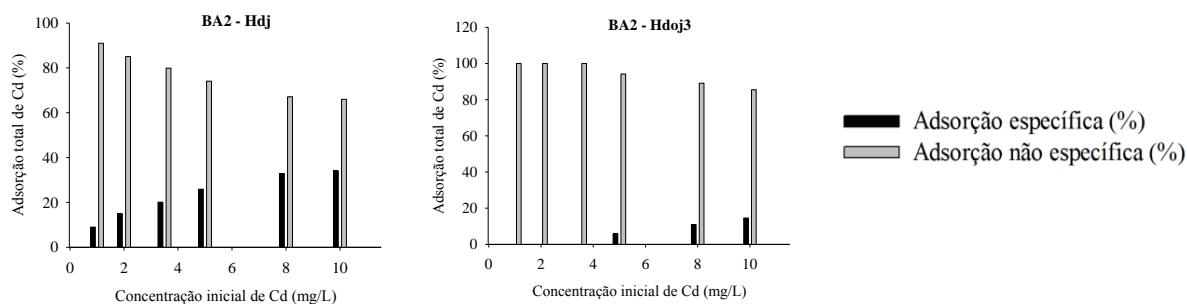
O predomínio da formação de complexo de esfera externa com Cd, na maioria dos horizontes hísticos estudados, indica uma maior possibilidade de biodisponibilidade e mobilidade do metal no solo, aumentando os riscos de fitotoxicidade e contaminação de águas subsuperficiais. O Cd pode ser facilmente absorvido por plantas, o que possibilita sua entrada na cadeia alimentar. Por não apresentar atividade biológica conhecida, o Cd pode causar danos a plantas e animais.

Tabela 24. Média de Cd adsorvido em complexos de esfera interna e externa.

Perfil	Horizonte	Sorção Específica (%)	Sorção Não Específica (%)
BA2	Hdj	22,82	77,18
BA2	Hdoj2	5,21	94,79
MA5	Hdo1	6,92	93,08
MA5	Hdo2	5,28	94,72
MS2	Hdo1	10,15	89,85
PR2	Hdp1	23,47	76,53
PR2	Hdp2	9,74	90,26
RJ2	Hdo	17,21	82,79
RJ3	Hdo1	9,37	90,63
RJ3	Hdp	11,50	88,50
RJ4	Hdp1	20,68	79,32
RJ4	Hdp2	15,89	84,11
RJ8	Hdo	3,97	96,03
RS3	Hd1	0,88	99,12
RS4	Hdj	8,35	91,65
RS5	Hdj	20,18	79,82
RS5	Hdpj	13,45	86,55
SC1	H2	13,40	86,60
SP1	Hp1	9,91	90,09
SP1	Hp2	30,26	69,74

Proporcionalmente, a sorção específica de Cd diminuiu em função do aumento das concentrações de Cd (Figuras 11, 12 e 13).

Conforme discutido anteriormente, a correlação positiva e altamente significativa observada para Zn e Cd com os ácidos fúlvicos, justifica o predomínio da sorção não específica. Segundo Dick et al. (2009), a contribuição da MOS para a troca catiônica (complexos de esfera externa), provém, principalmente, da carga negativa originada da dissociação do H dos grupos carboxílicos. Como nos ácidos fúlvicos há um predomínio desses grupamentos funcionais, o predomínio da adsorção não específica é então explicada.

**Figura 11.** Sorção específica e não específica de Cd em função do aumento das concentrações de Cd – Parte I.

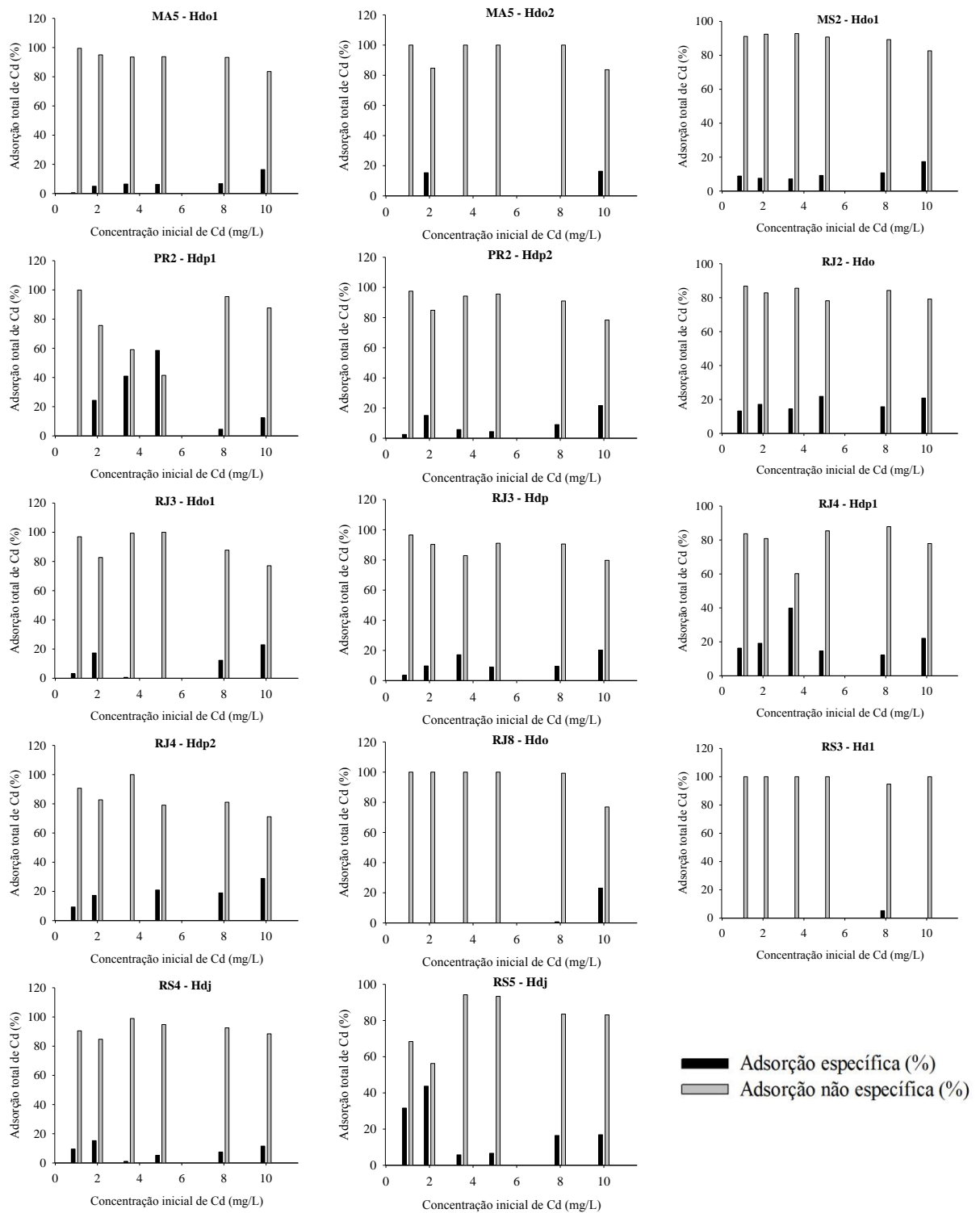


Figura 12. Sorção específica e não específica de Cd em função do aumento das concentrações de Cd – Parte II.

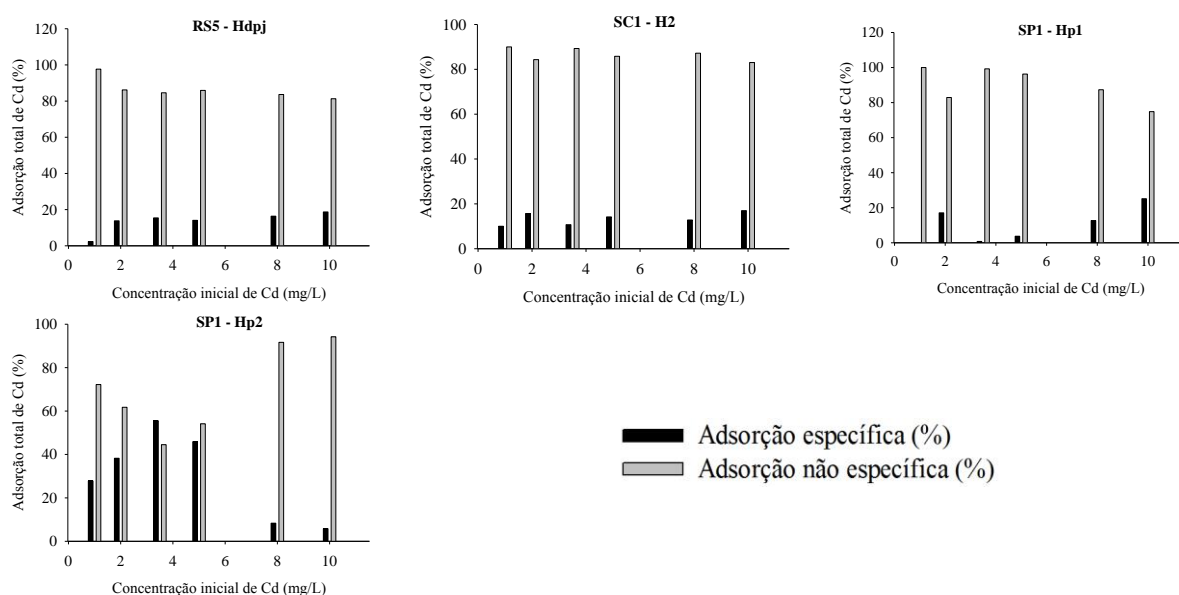


Figura 13. Sorção específica e não específica de Cd em função do aumento das concentrações de Cd – Parte III.

A maior parte do cobre adicionado às amostras de Organossolos por meio das soluções de CuCl_2 foi adsorvida de forma específica, formando complexos de esfera interna (Tabela 25). A sorção específica envolve ligações de alta energia e estabilidade (Sparks, 1995; Silveira e Alleoni, 2003), o que leva à redução da mobilidade e biodisponibilidade do Cu no solo.

Os complexos de esfera interna são formados quando é estabelecida uma ligação covalente entre grupos funcionais da superfície de colóides e íons presentes na solução do solo, sem existência de moléculas de água interpostas entre adsorvente e adsorbato. Devido à força e estabilidade das ligações, este fenômeno é quase irreversível (Sposito, 2008).

A formação de complexos de esfera interna com substâncias húmicas constitui um importante mecanismo de redução da biodisponibilidade e mobilidade de metais, o que acontece devido à alta afinidade da matéria orgânica do solo por íons de Cu (Chaves et al., 2009). Segundo Arroyo et al. (2014), o Cu encontra-se ligado principalmente à fração orgânica do solo.

Tabela 25. Média de Cu adsorvido em complexos de esfera interna e externa.

Perfil	Horizonte	Sorção Específica (%)	Sorção Não Específica (%)
BA2	Hdj	80,27	19,73
BA2	Hdoj2	71,89	28,11
BA3	Hdopj1	72,81	27,19
DF1	Hd2	75,13	24,87
MA5	Hdo1	75,13	24,87
MA5	Hdo2	66,75	33,25
MG1	Hdo	76,21	23,79

Continua...

Continuação da Tabela 25.

Perfil	Horizonte	Sorção Específica (%)	Sorção Não Específica (%)
MS2	Hdo1	74,17	25,83
PR2	Hdp1	73,65	26,35
PR2	Hdp2	84,06	15,94
RJ2	Hdo	80,93	19,07
RJ3	Hdo1	92,85	7,15
RJ3	Hdp	78,81	21,19
RJ3	Ho2	84,66	15,34
RJ4	Hdp1	79,28	20,72
RJ4	Hdp2	81,94	18,06
RJ8	Hdo	74,83	25,17
RS3	Hd1	77,74	22,26
RS4	Hdj	76,52	23,48
RS5	Hdj	77,96	22,04
RS5	Hdpj	86,61	13,39
SP1	Hp1	81,13	18,87
SP1	Hp2	82,86	17,14

Ao contrário do Zn e do Cd, a sorção específica de Cu diminuiu em função do aumento das doses de CuCl₂, enquanto a não específica aumentou (Figuras 14, 15 e 16).

Gonçalves et al. (2013) obtiveram resultados semelhantes, uma vez que nas menores concentrações de Cu adicionadas a solos argilosos a sorção ocorreu com maior intensidade e, com o aumento das concentrações das soluções inicialmente adicionadas, ocorreu aumento do metal na concentração de equilíbrio devido à saturação dos sítios de ligação.

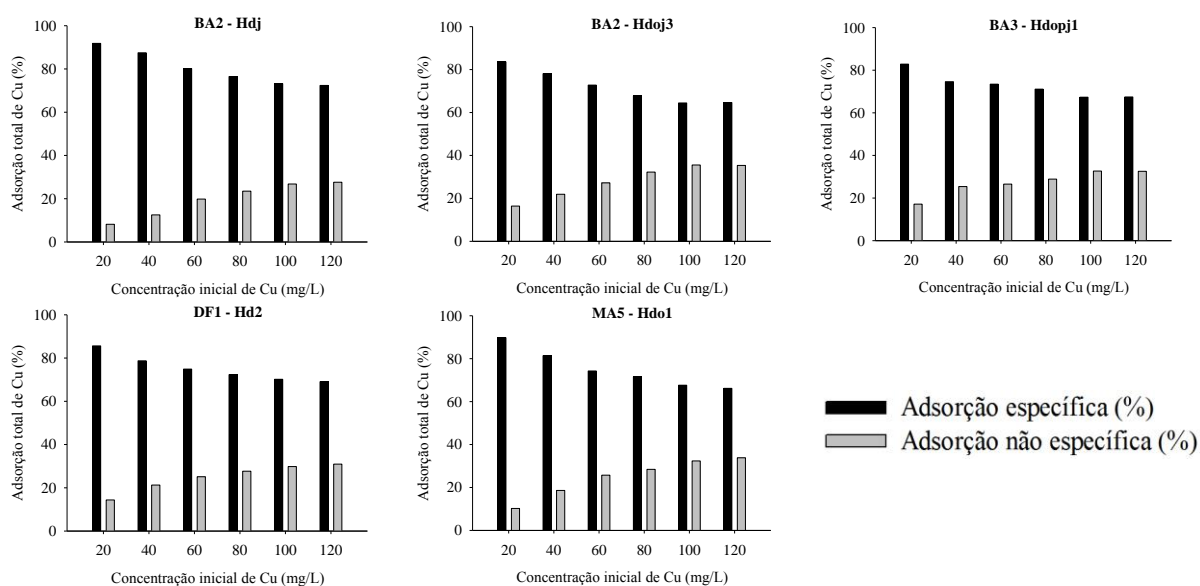


Figura 14. Sorção específica e não específica de Cu em função do aumento das concentrações de Cu – Parte I.

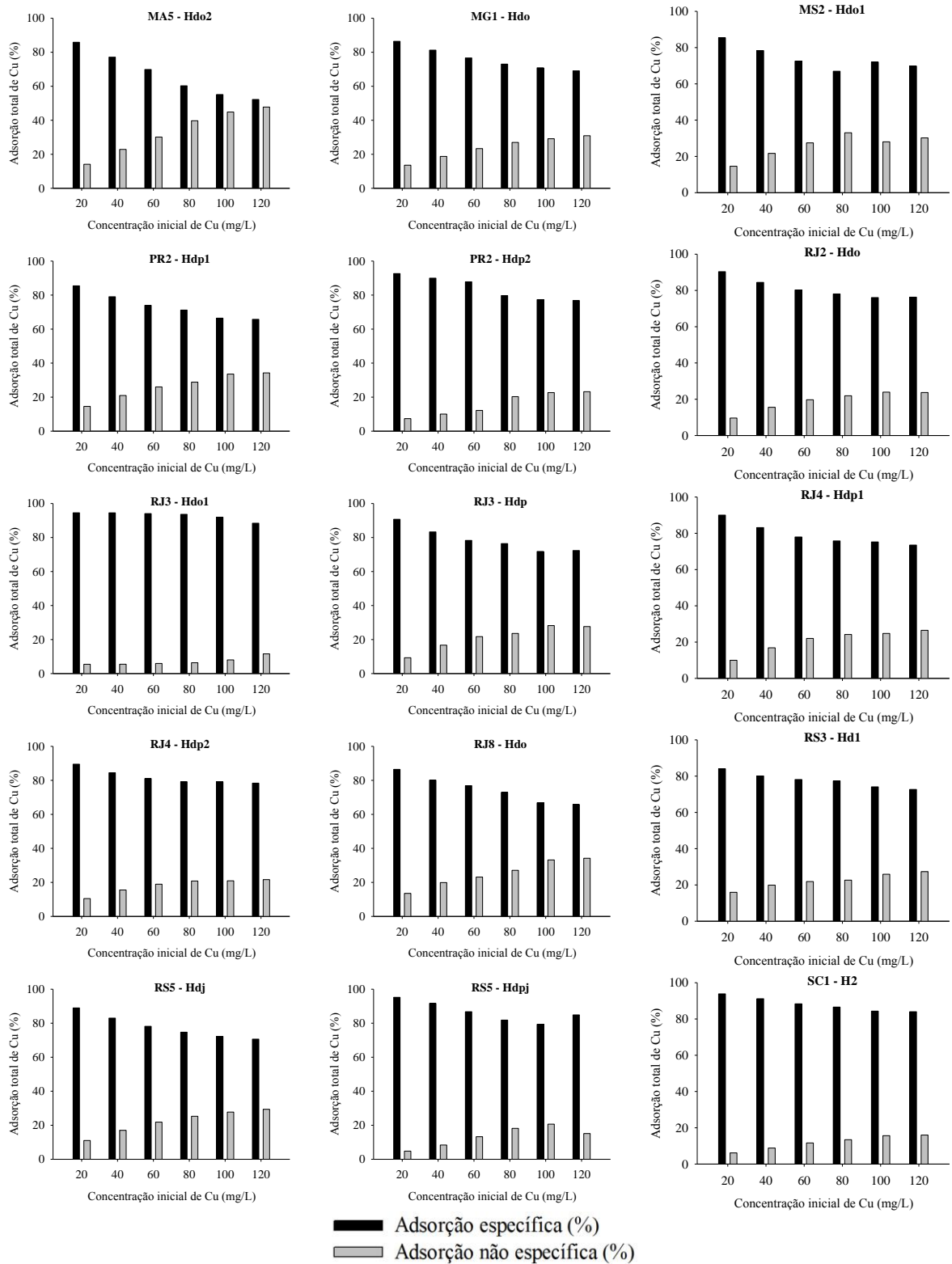


Figura 15. Sorção específica e não específica de Cu em função do aumento das concentrações de Cu – Parte II.

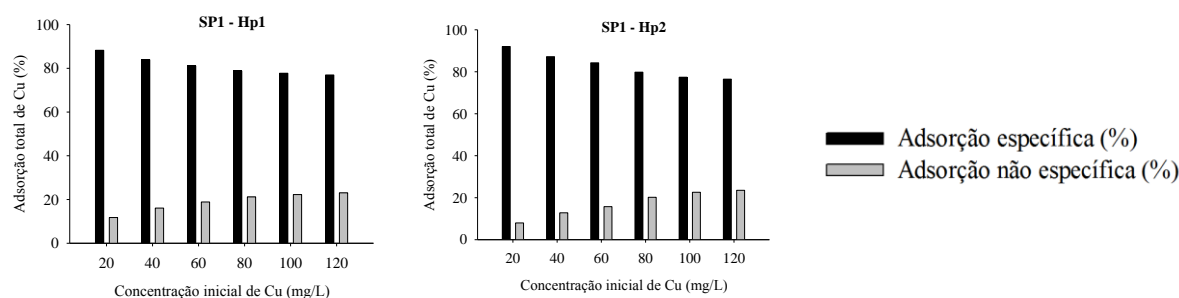


Figura 16. Sorção específica e não específica de Cu em função do aumento das concentrações de Cu – Parte III.

Segundo Santos et al. (2007), o Pb é encontrado nos solos principalmente nas frações orgânicas e residuais, o que reduz a sua biodisponibilidade e mobilidade no perfil. No entanto, no presente trabalho observou-se que a sorção do Pb em Organossolos ocorre, em sua maior parte, de forma não específica (Tabela 26).

A liberação de Pb para a solução do solo é controlada por mudanças nas condições do meio, como pH (Pierangeli et al., 2001; Li et al., 2014).

Santos et al. (2014) observaram redução do efeito tóxico do Pb em plantas de milho devido à sua ligação com ácidos húmicos e carvão aplicados no solo. No entanto, no presente trabalho observou-se que a maior parte destas ligações em Organossolos deve-se à formação de complexos de esfera externa, que são facilmente desfeitos de acordo com as condições do meio.

A sua íntima associação com os ácidos fúlvicos (Tabela 18) deverá conferir um predomínio da adsorção não específica, conforme discutido, anteriormente.

Tabela 26. Média de Pb adsorvido em complexos de esfera interna e externa.

Perfil	Horizonte	Sorção Específica (%)	Sorção Não Específica (%)
BA2	Hdj	29,64	70,36
BA2	Hdoj2	21,66	78,34
BA3	Hdopj1	32,71	67,29
DF1	Hd2	35,00	65,00
MA5	Hdo1	29,02	70,98
MA5	Hdo2	19,04	80,96
MG1	Hdo	30,15	69,85
MS2	Hdo1	32,57	67,43
PR2	Hdp1	37,03	62,97
PR2	Hdp2	36,84	63,16
RJ2	Hdo	35,38	64,62
RJ3	Hdo1	69,78	30,22
RJ3	Hdp	55,74	44,26
RJ4	Hdp1	31,64	68,36
RJ4	Hdp2	26,41	73,59
RJ8	Hdo	25,58	74,42
RS3	Hd1	22,22	77,78
RS4	Hdj	24,32	75,68

Continua...

Continuação da Tabela 26.

Perfil	Horizonte	Sorção Específica (%)	Sorção Não Específica (%)
RS5	Hdj	29,38	70,62
RS5	Hdpj	38,19	61,81
SP1	Hp1	26,38	73,62
SP1	Hp2	29,10	70,90

A sorção específica do Pb foi mais intensa nas maiores concentrações de Pb. Quanto maior a concentração, menor foi a sorção específica e maior a não específica (Figuras 17 e 18).

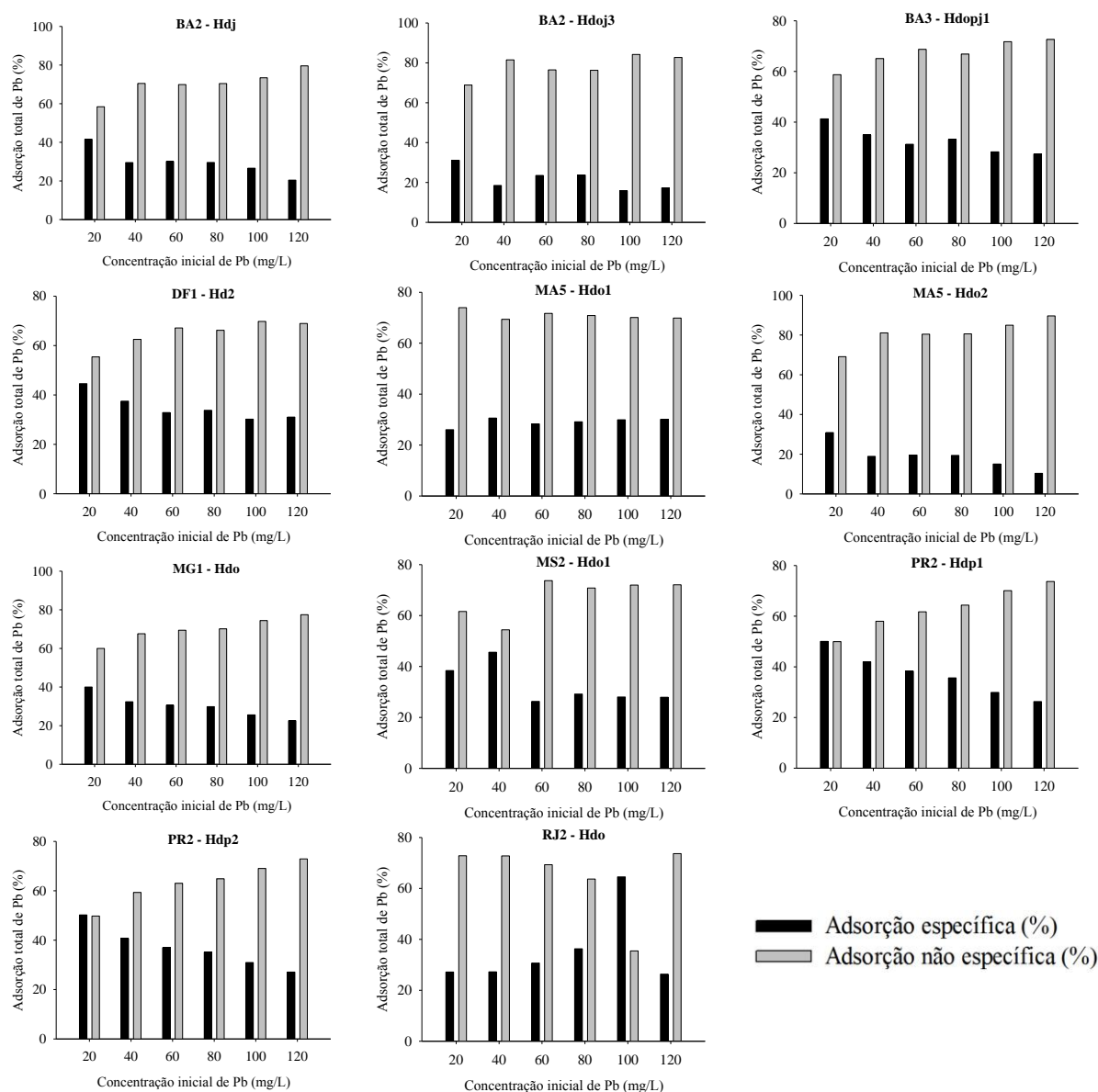


Figura 17. Sorção específica e não específica de Pb em função do aumento das concentrações de Pb – Parte I.

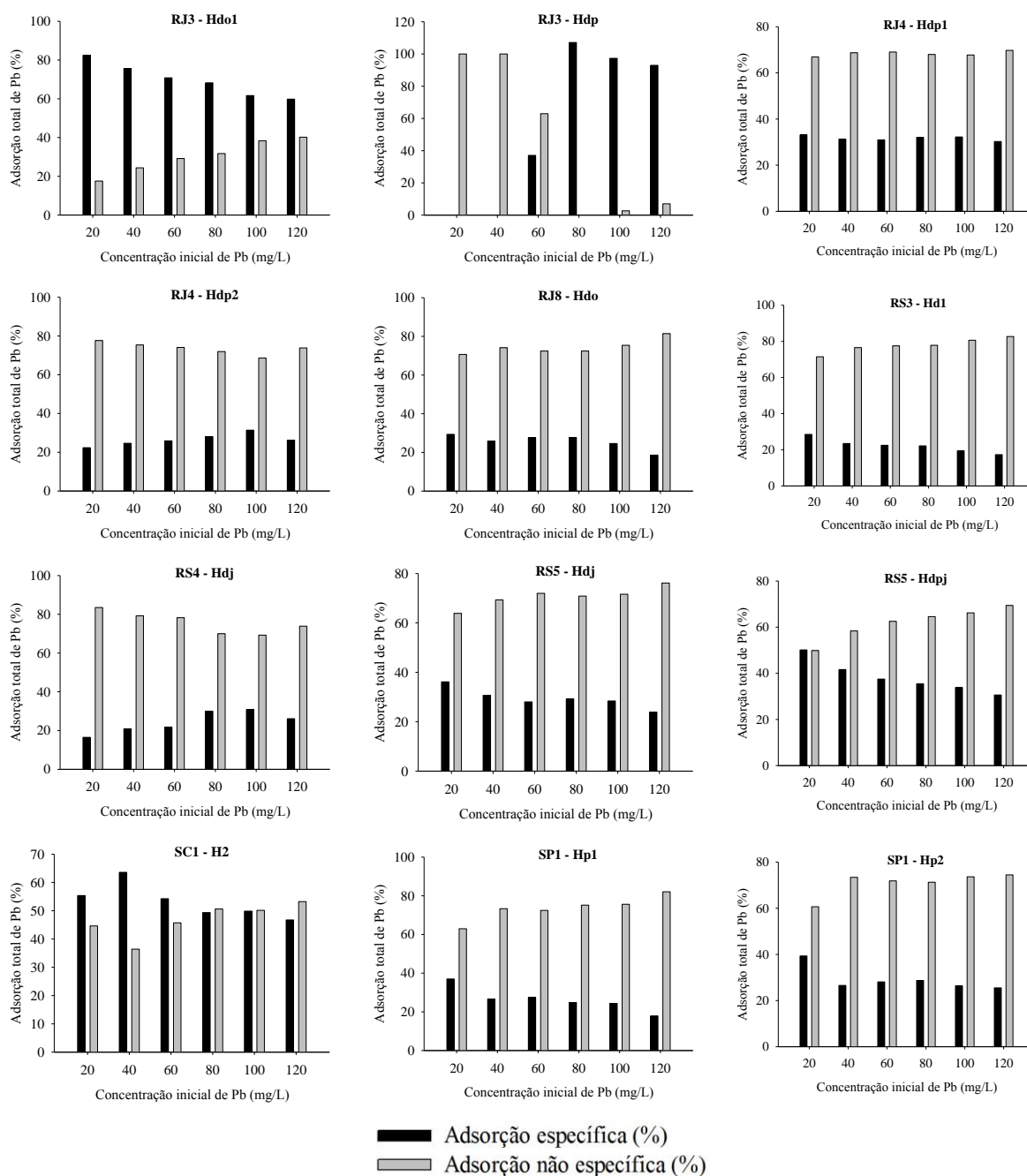


Figura 18. Sorção específica e não específica de Pb em função do aumento das concentrações de Pb – Parte II.

Observa-se que o metal mais adsorvido pelos horizontes hísticos estudados foi o Cu, seguido de Pb, Cd e Zn. Estes resultados são semelhantes aos relatados por Meurer et al. (2010).

Segundo o modelo de Freundlich, os Organossolos possuem maior afinidade com Pb do que Cu. Contudo, os dados experimentais mostram que a maior parte da sorção do Cu foi específica, enquanto do Pb foi não específica. Portanto, o Cu forma principalmente ligações irreversíveis com os colóides dos Organossolos, enquanto o Pb forma mais ligações

reversíveis. Destaca-se, então, a importância de estudos de sorção de metais pelos solos antes do desenvolvimento de atividades que possam ocasionar o aumento destes elementos.

5. CONCLUSÕES

O modelo de Langmuir é o mais indicado para estudos de sorção de Cd e Pb em Organossolos, enquanto Freundlich é o mais indicado para Cu e Linear para Zn.

Além dos modelos selecionados como os melhores para cada metal, o modelo de Langmuir também apresentou bom ajuste à sorção de Zn, Freundlich e Linear para Cd, Langmuir com Particionamento Linear para Cu e Freundlich para Pb.

O Critério de Informação de Akaike parece ser um critério de seleção de modelos de Sorção mais adequado que o Coeficiente de Correlação e o Coeficiente de Determinação.

Em Organossolos, o Cu se liga principalmente se forma específica, formando complexos de esfera interna, enquanto Zn, Cd e Pb formam principalmente complexos de esfera externa com os colóides destes solos.

De um modo geral, os parâmetros das isotermas apresentaram correlação positiva e significativa com o teor total de N e ácidos fúlvicos presentes nas amostras.

A adsorção específica de Cu e Pb ocorre em maior intensidade em baixas concentrações destes metais na solução do solo. O oposto ocorre para Zn e Cd.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAIKE, H. A new look at statistical model identification. *IEEE Trans. on Automatic Control*, v.19, n.6, p.716-723, 1974.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, Adsorção e Troca Iônica no Solo. In: *Química e Mineralogia do Solo, Parte II – Aplicações*, 685p. MELO, V. F. E ALLEONI, L. R. F. (eds.), SBCS, Viçosa, 2009.
- ALMEIDA, M. R. A. Influência do uso do lodo de esgoto na distribuição das substâncias húmicas do solo. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: *Química e Mineralogia do Solo, Parte II – Aplicações*, 685p. MELO, V. F. E ALLEONI, L. R. F. (eds.), SBCS, Viçosa, 2009.
- ANAIA, G. C. Determinação de íons metálicos por FI-FAAS após separação e concentração em fase sólida: avaliação crítica de adsorventes. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.
- ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. P. Principais classes de solo do Estado do Rio de Janeiro. In: *Manual de Calagem e Adubação do Estado do Rio de Janeiro*. FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. C.; ZONTA, E.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; GUERRA, J. G. M.; FERREIRA, M. B. C.; LEAL, M. A. A.; CAMPOS, D. V. B.; POLIDORO, J. C. (ed), Brasília, DF: Embrapa; Seropédica, RJ: Editora Universidade Rural, 2013.
- ARAUJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Adsorção de Ni²⁺ e Zn²⁺ em argila calcinada: estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. *Cerâmica* v.59, p.382-388, 2013.
- ARKHIPKIN, A.I.; ROA-URETA, R. Identification of ontogenetic growth models for squid. *Marine and Freshwater Research*, v.56, p.371-386, 2005.
- ARROYO, M. M. D.; HORNEDO, R. M. I.; PERALTA, F. A.; ALMESTRE, C. R.; SÁNCHEZ, J. V. M. Heavy metals concentration in soil, plant, earthworm and leachate from poultry manure applied to agricultural land. *Rev. Int. Contam. Ambie.* v.30, n.1, p.43-50, 2014.
- ASLAM, J.; KHAN, S. A.; KHAN, S. H. Heavy metals contamination in roadside soil near different traffic signals in Dubai, United Arab Emirates. *Journal of Saudi Chemical Society*, v.17, p.315-319, 2013.
- BENITES, V.M, SCHAEFER, C.E.R.G., MENDONÇA, E.S. e MARTIN NETO, L. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob Campos de Altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.661-674, 2001.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, n.16).

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRICIO NETA, A. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.35, n.3, 2011.

Bingham, F.T. Bioavailability of Cd to food crops in relation to heavy-metal content of sludge-amended soil. Environ. Health Perspect, v.28, p.39–43, 1979.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Kullback–Leibler information as a basis for strong inference in ecological studies. Wildlife Research, v.28, p.111–119, 2001.

BURNHAM, K.P., ANDERSON, D.R. Model Selection and Multimodel Inference: a Practical Information-theoretic Approach, second ed. Springer-Verlag, New York, 2002.

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

CAMPOS, J. R. R.; SILVA, A. C.; SILVA, E. B.; VIDAL-TORRADO, P. Extração e quantificação de alumínio trocável em Organossolos. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.49, n.3, p.207-214, mar. 2014.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MORAES, A. A.; RUMJAMEK. Adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. Ciência Rural, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 21-26, 1999.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.36, n.12, p.1529-1538, dez. 2001.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. Série Caderno de Referência Ambiental. Salvador: Centro de Recursos Ambientais-CRA, v.6, 2001. 122p.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Modelos Químicos de Adsorção. In: Química e Mineralogia do Solo, Parte II – Aplicações, 685p. MELO, V. F. E ALLEONI, L. R. F. (eds.), SBCS, Viçosa, 2009.

CAVALCANTE, E. G. S.; ALVES, M. C.; PEREIRA, G. T. Variabilidade espacial de MO, P, K e CTC do solo sob diferentes usos e manejos. Ciência Rural, Santa Maria, v.37, n.2, p.394-400, mar-abr, 2007.

CAVAZZINI, A.; FELINGER, A.; KACZMARSKI, K.; SZABELSKI, P.; GUIOCHON, G.; Study of the adsorption equilibria of the enantiomers of 1-phenyl-1-propanol on cellulose tribenzoate using microbore column. *Journal of Chromatography A*, v.953, p.55-66, 2002.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de informação toxicológica de Cádmiio. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>> Acesso em 28 de outubro de 2013.

CETESB. Ficha de informação toxicológica de Cobre. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf>> Acesso em 28 de outubro de 2013.

CETESB. Ficha de informação toxicológica de Chumbo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>> Acesso em 28 de outubro de 2013.

CETESB. Ficha de informação toxicológica de Zinco. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/Zinco.pdf>> Acesso em 28 de outubro de 2013.

CHAVES, L. H. G.; BRITO, M. E. B.; CARVALHO, A. P.; DANIEL, R.; RIBEIRO, S.; SANTOS, R. T. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo do Estado do Piauí, com diferentes características. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, v.13, n.3, p.226–232, 2009.

CIPRIANO-SILVA, R.; VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Caracterização de Organossolos em ambientes de várzea do Nordeste do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, v.38, p.26-38, 2014.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; LIMA, C. V. S.; SANTOS, R. C. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: *Fundamentos de Química do Solo (4ª edição)*, 266p. MEURER, E. J. (ed), Editora Evangraf LTDA, Porto Alegre, 2010.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, v.29, n.1, p.40-45, 2006.

COVELO, E. F.; VEJA, F. A.; ANDRADE, M. L. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *Journal of Hazardous Materials*, v.159, p.42–347, 2008.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos essenciais e benéficos às plantas superiores. In: *Nutrição Mineral de Plantas*, 432p. FERNANDES, M. S. (ed.), SBCS, Viçosa, 2006.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da Matéria Orgânica do Solo. In: *Química e Mineralogia do Solo, Parte II – Aplicações*, 685p. MELO, V. F. E ALLEONI, L. R. F. (eds.), SBCS, Viçosa, 2009.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.5, n.2, p.229-234, 2001.

DOMINGUES, T. C. G. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais). Instituto Agronômico, Campinas, 2009. 75p.

EBELING, A. G.; ESPINDULA JR, A.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G. Propriedades químicas como indicadores ambientais em Organossolos do estado do Rio de Janeiro. *Rev. Univ. Rural, Sér. Ci. Vida. Seropédica*, RJ, EDUR, v.24, n.1, p. 1-6, jan.- jun., 2004.

EBELING, A. G. Características Estruturais da Matéria Orgânica em Organossolos Háplicos. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; GOMES, W. F. Atributos químicos, carbono orgânico e substâncias húmicas em Organossolos Háplicos de várias regiões do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, v.35, p.325-336, 2011.

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PÉREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; NOVOTNY, E. H. Atributos físicos e matéria orgânica de Organossolos Háplicos em distintos ambientes no Brasil. *Rev. Bras. Ci. Solo*, v.37, p.763-774, 2013.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: SNLCS, 1979.

EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 214p.

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

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 2006.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 2009. 367p.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3ed. Brasília, DF: EMBRAPA/CNPS, 2013. 353p.

EMILIANO, P. C. Fundamentos e aplicações dos Critérios de Informação: Akaike e Bayesiano. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

EMILIANO, P. C.; VEIGA, E. P.; VIVANCO, M. J. F.; MENEZES, F. S. Critérios de informação de Akaike versus Bayesiano: Análise comparativa. 19º Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatística (SINAPE), São Paulo, SP, 2010.

ERBIL, H. Y. Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.

ERNANI, P. R. Química e Disponibilidade de Nutrientes. Lages: O Autor, 2008. 230p.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Soil Survey Staff. Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2.ed. Washington, 1999. 869p. (USDA. Agriculture Handbook, 436)
FONTANA, A. Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

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

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; BOSCO, T. C. D. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do Sul do Brasil. HOLOS, ano 29, v.4. 2013.

GREGG S. J.; SING K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, v. 4, 1982.

GUEDES, J. N.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; CEDDIA, M. B.; VILELLA, A. L. O.; TOLÓN-BECERRA, A. LASTRA-BRAVO, X. B. Concentration and spatial distribution of lead in soil used for ammunition destruction. Bull Environ Contam Toxicol, v.89, p.775–781, 2012.

GUIMARÃES, M. A.; SANTANA, T. A.; SILVA, E. V.; ZENZEN, I. L.; LOUREIRO, M. E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas, v.1, n.3, p.58, 2008.

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, v.65, n.3, p. 597-612, 2001.

HORÁK, I.; VIDAL-TORRADO, P.; SILVA, A. C.; PESSEDA, L. C. R. Pedological and isotopic relations of a highland tropical peatland, mountain range of the Espinhaço Meridional (Brazil). R. Bras. Ci. Solo, v.35, p.41-52, 2011.

ISO 12914 International Standard. Soil quality - Microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements. 2012. 7p.

JESUS, C. A. G. Zinco. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zinco.pdf>>. Acesso em 20 de jun de 2014.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, p. 46–53, 2012.

LEAL, M. A. A.; BALIEIRO, F. C.; INÁCIO, C. T.; CAMPOS, D. V. B.; GUERRA, J. G. M.; ZONTA, E.; FREIRE, L. R. Uso e manejo da matéria orgânica para fins de fertilidade do solo. In: *Manual de calagem e adubação do estado do Rio de Janeiro*. FREIRE, L. R. et al. (ed). Brasília, DF: Embrapa; Seropédica, RJ: Editora Universidade Rural, p.143-165, 2013. 430p.

LEMO, R. C.; SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solos no campo. 3ª ed. Campinas: SBCS/EMBRAPA - CNPS, 1996, 83p.

LI, L.; HOLM, P. E.; MARCUSSEN, H.; HANSEN, H. C. B. Release of cadmium, copper and lead from urban soils of Copenhagen. *Environmental Pollution*, v.187, p.90-97, 2014.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; BELLIS, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.44, n.3, p.291-299, mar. 2009.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; BELLIS, V. M.; SANTOS, E. A.; IANHEZ, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. *Acta Agronomica*, v.59, n.3, p.303-315, 2010.

LÓPEZ-MILLÁN, A.- F.; SAGARDOY, R.; SOLANAS, M.; ABADÍA, A.; ABADÍA, J. Cadmium toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) plants grown in hydroponics. *Environmental and Experimental Botany*, v.65, p.376–385, 2009.

MARTINS, S. C. Adsorção e dessorção de Cu em solos com aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

MATTOT, L. S.; RABIDEAU, A. J. ISOFIT - A program for fitting sorption isotherms to experimental data. *Environmental Modelling & Software*, v.23, p.670-676, 2008.

McBRIDE, M. B. Forms and distribution of Cu in solid and solution phases of soil. In: *Copper in soils and plants*. LONERAGAN, J. F. (ed). SIDNEY: Academic Press, p.25-45, 1981.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils *Adv. Soil Sci.*, v.10, p.1-56, 1989.

McBride, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 1994.
McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S. & HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, v.48, p.337-346, 1997.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, J. A. G.; MEDEIROS, A. D. L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, v.14, n.8, p.791–796, 2010.

MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, R. D.; BISSANI, C. A. Fenômeno de Sorção em Solos. In: Fundamentos de Química do Solo. 4ed. MEURER, E. J. (ed). Porto Alegre: Evangraf, 2010. 266p.

MITCHELL, R. G.; SPLIETHOFF, H. M.; RIBAUDO, L. N.; LOPP, D. M.; SHAYLER, H. A.; MARQUEZ-BRAVO, L. G.; LAMBERT, V. T.; FERENZ, G. S.; RUSSEL-ANELLI, J. M.; STONE, E. B.; McBRIDE, MURRAY. Lead (Pb) and other metals in New York City community garden soils: Factors influencing contaminant distributions. *Environmental Pollution*, v.187, p.162-169, 2014.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health*, v.15, n.2, 2004.

NASCIMENTO, R. S. M. P.; CARVALHO, G. S.; PASSOS, L. P.; MARQUES, J. J. Lixiviação de chumbo e zinco em solo tratado com resíduos de siderurgia. *Pesq. Agropec. Trop.*, Goiânia, v. 40, n. 4, p. 497-504, out./dez. 2010.

OH, S.; KWAK, M. Y.; SHIN, W. S. Competitive sorption of lead and cadmium onto sediments. *Chemical Engineering Journal*, v.152, p.376-388, 2009.

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* v.14, n.7, p.776-782, 2010.

PASA, C. Relação reprodução animal e os minerais. *Revista Biodiversidade*, v. 9, n. 1, 2010.
PIRES, A. C. D. Interação dos metais Zn^{+2} e Pb^{+2} com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba, PR. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). UFPR, Curitiba, UFPR, 2004. 101p.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R. LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.279-288, 2001.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. *Química Nova na Escola*. v.34, n.3, p.161-162, agosto 2012.

SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v.32, n.1, p.49-56, 2007.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 5ª ed. (revisada e ampliada). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa. 2005. 92p.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Mecanismos de tolerância de plantas a metais pesados. In: *Nutrição Mineral de Plantas*. FERNANDES, M. S. (ed.), SBCS, Viçosa, 2006. 432p.

SANTOS, G. C. G.; RODELLA, A. A. Efeito da edição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn E Pb no cultivo de *Brassica juncea*. R. Bras. Ci. Solo, v.31, p.793-804, 2007.

SANTOS, H. C. Cinética de sorção e disponibilidade de fósforo em função do tempo de contato do fósforo com o solo. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal da Paraíba, Areia, PB, 2010. 56p.

SANTOS, N. M.; ACCIOLY, A. M. A.; WILLIAMS, C.; NASCIMENTO, A.; SANTOS, J. A. G.; SILVA, I. R. Ácidos húmicos e carvão vegetal ativado como amenizantes em solo contaminado por chumbo. R. Bras. Ci. Solo, v.38, p.345-351, 2014.

SAS Institute. SAS: User`s guide: statistics. Versão 8.2. 6 ed. SAS Institute Inc., Cary, 2002. SIGMAPLOT. For windows, version 11.0. Systat Software, 2008.

SILVA, M. L.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. Quim. Nova, v. 31, n.6, p.1385-1391, 2008.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O, CERETTA, C. A. Composição da Fase Sólida Orgânica. In: Fundamentos de Química do Solo. 4ed. MEURER, E. J. (ed). Porto Alegre: Evangraf, 2010. 266p.

SANTOS, L. L.; LACERDA, J. J. J.; ZINN, Y. L. Partição de substâncias húmicas em solos brasileiros. R. Bras. Ci. Solo, v.37, p.955-968, 2013.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F. Copper adsorption in tropical oxisols. Brazilian Archives of Biology and Technology, v.46, n.4, p. 529-536, 2003.

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Tese (Doutorado em Agronomia – Solos e Nutrição Mineral de Plantas). Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2004.

SOARES, P. F. C. Variação de atributos e dinâmica de carbono e nitrogênio em Organossolos em função de uso e manejo agrícola no Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J. D. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba1 Rev. Bras. Ciênc. Agrár. Recife, v.2, n.2, p.123-127, 2007.

SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.
SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. 2nd Ed. Oxford University Press, New York, 2008. 330 p.

STEPHAN, C. H.; COURCHESNE, F.; HENDERSHOT, W.H.; MCGRATH, S. P.; CHAUDRI, A. M.; SAPPIN-DIDIER, V.; SAUVÉ, S. Speciation of zinc in contaminated soils. Environmental Pollution, v.155, p.208-216, 2008.

STEVENSON, F.J. Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. New York, J. Wiley & Sons, 1994. 496p.

TAVARES, S. R. L. Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos. Rio de Janeiro, 2013. 147p.

TURIEL, E.; PEREZ-CONDEA, C.; MARTIN-ESTEBAN, A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazin imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. *The Analyst*, v. 128, p.137–141, 2003.

VALLADARES, G. S. Caracterização de Organossolos, Auxílio à sua classificação. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2003.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; EBELING, A. G. Caracterização de solos brasileiros com elevados teores de material orgânico. *Magistra*, Cruz das Almas-BA, v.20, n.1, p.95-104, jan./mar., 2008.

VENDRUSCOLO, D. Seleção de plantas para fitorremediação de solo contaminado com cobre. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2013.

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, v.19, n.13, p.1467-1476, 1988.

WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.9, n.4, p.613-622, 2005.