

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Especiação geoquímica de Ni e Cu em Plintossolos sob
inundação prolongada**

Natalia Lima de Sousa
Autora

Prof^a Dr. Alfredo Borges De-Campos
Orientador

Campinas
Novembro de 2019

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Especiação geoquímica de Ni e Cu em Plintossolos sob inundação prolongada

Natalia Lima de Sousa

Autora

Profª Dr. Alfredo Borges De-Campos

Orientador

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Geociências Da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Geologia.

Examinadores:

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba

Geólogo Luís Gustavo Trettel Pelisam

Campinas
Novembro de 2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

So85e Sousa, Natalia Lima de, 1995-
Especiação geoquímica de Ni e Cu em plintossolos sob inundação prolongada / Natalia Lima de Sousa. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Alfredo Borges De-Campos.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Geoquímica. 2. Solos hidromórficos. 3. Níquel. 4. Cobre. I. De-Campos, Alfredo Borges, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.

Informações adicionais, complementares

Título em outro idioma: Speciation of Ni and Cu in plinthosols under prolonged inundation

Palavras-chave em inglês:

Geochemistry

Hydromorphic soils

Nickel

Copper

Titulação: Bacharel

Banca examinadora:

Ricardo Perobelli Borba

Luís Gustavo Trettel Pelisam

Data de entrega do trabalho definitivo: 25-11-2019

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.”

São Francisco de Assis

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, porque me trouxe até aqui, até essa turma e até essa universidade, no tempo mais que perfeito e mais que propício. Sem o Senhor eu não teria tido forças suficiente pra passar por todas as crises e para aproveitar todas as felicidades.

Agradeço imensamente a minha mãe, por sempre sempre acreditar em todos os meus sonhos e planos, por mais malucos e fora da caixa que eles fossem, inclusive fazer geologia.

Ao meu orientador Dr. Alfredo Borges De-Campos, pela confiança, pelos aprendizados durante a IC e o TCC, e principalmente por ter me ensinado a amar a geoquímica.

A todos os meus colegas de sala, em especial a Duda, Baby, Giovanni, Polly, Thiago, Aline e Gurgelzinho, que me suportaram e me amaram com todos os meus defeitos e qualidades ao longo desses 5 anos de graduação. Obrigado pela companhia em todos os campos maravilhosos que fizemos juntos, e também por cada quinta-feira trivial esperando o Giovanni terminar de comer no bandejão. Vocês conseguiram tornar cada momento mais especial. Um obrigado especial a Dudinha, por ter me dado abrigo e colo em tantos momentos de necessidade, e ao Baby, por me escutar desabafar tantas e tantas vezes sem se irritar.

Agradeço aos meus colegas de van, em especial Gabriel, Berenice, Fernando e Vinícius, por todas as risadas e desabafos ao final de um dia longo e cansativo de estudo. Obrigado por ter tido a oportunidade de dividir tantas lutas e glórias com vocês nos últimos anos. E também ao seu Jair e todos os motoristas, pela dedicação e simpatia.

Aos meus colegas de laboratório, Luís e Thaís, que deixavam a rotina de trabalho mais leve. Muito obrigado Luís por todas as infinitas risadas e reclamações, e por todas as figurinhas compartilhadas.

Agradeço também a toda equipe do Laboratório de Geoquímica Analítica, pela disponibilidade dos materiais e da estrutura, em especial ao Eufrásio, por ter tirado tantas dúvidas triviais.

E por último, mas não menos importante, ao meu namorado Rafael, por me acalmar em cada desespero, pelo apoio incondicional e por não me deixar afundar na pesquisa e esquecer do mundo lá fora e de mim.

Obrigado a todos!

Resumo

Sousa, N. L. **Especiação geoquímica de Ni e Cu em Plintossolos sob inundação prolongada**. Campinas, 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia), Instituto de Geociências, UNICAMP. 2019.

Plintossolos são solos hidromórficos cuja alternância entre períodos secos e chuvosos ao longo do ano em zonas tropicais úmidas favorecem a mobilidade e concentração de metais nos horizontes plínticos. Na área de estudo, o Projeto de Irrigação Luiz Alvez do Araguaia, localizado na cidade São Miguel do Araguaia, estado de Goiás, submete Plintossolos a regimes de inundação prolongada para a plantação de arroz, alterando a dinâmica natural desse solo. Estudos anteriores mostram que essa interferência altera a especiação geoquímica de metais como Fe, Mn e Al nesses solos. O objetivo desse trabalho foi entender se a inundação prolongada antrópica tem causado mudanças na especiação de Cu e Ni nos Plintossolos dessa importante zona úmida do país. Com esse objetivo dois grupos de amostras foram selecionadas, as correspondentes ao solo irrigado por 30 anos e do solo em área preservada. Essas amostras foram coletadas em trincheiras no campo e posteriormente passaram por um experimento de incubação anóxica que simulou as condições de inundação em campo por 120 dias. As 16 amostras selecionadas foram submetidas a cinco etapas de extração sequencial: (1) disponível; (2) ligada aos carbonatos; (3) ligado aos óxi-hidróxidos de Fe e Mn; (4) ligada a matéria orgânica; e (5) residual. As leituras para Cu e Ni foram feitas por espectrômetro de absorção atômica, pelo método da chama. Todas as frações de Ni mostraram resposta à inundação e os resultados mostram uma tendência de mobilidade do Ni das fases mais disponíveis para as menos disponíveis, sendo a extração 2 e 5 as que mostraram menor influência da inundação prolongada. O Cu esteve fora dos limites de detecção do equipamento nas frações 1, 3 e na maioria dos casos na 4, mostrando diminuição na extração 2 e 5 após a incubação e após o longo tempo de irrigação no campo. Assim, é possível concluir que as mudanças que a inundação prolongada causa no Eh e no pH do solo influenciaram a especiação geoquímica de Cu e Ni em Plintossolos e com o tempo podem interferir na fertilidade desses solos.

Palavras-chave: especiação geoquímica, Plintossolos, cobre, níquel.

Abstract

Sousa, N. L. **Especiação geoquímica de Ni e Cu em Plintossolos sob inundação prolongada**. Campinas, 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia), Instituto de Geociências, UNICAMP. 2019.

Plinthosol are hydromorphic soils that interchange among dried and rainy periods during the year in tropical wet zones support the metals' mobility and concentration in the plinthic horizons. In the study area, the Irrigation Project Luiz Alves do Araguaia, situated in the São Miguel do Araguaia's Town, state of Goiás, subordinate Plinthosol to prolonged inundation to rice cultivation, modify the natural dynamic of this soil. Previous studies show that this interference shift the metals' speciation as Fe, Mn and Al in these soils. The aim of this research was to understand the changes that the anthropic prolonged inundation has induced in the speciation of the Cu and Ni in the Plinthosols of this important wetland of the country. With this objective two groups of samples were selected, the related with the irrigated soil for 30 years and the preserved one. These samples were collected in field trenches and after passed through an experiment of anoxic incubation that simulated the inundation conditions in the field for 120 days. The 16 selected samples were submitted to five steps of sequential extraction: (1) available; (2) bounding to carbonates; (3) bounding to oxide hydroxides oh Fe e Mn; (4) bounding to organic matter; (5) residual. The readings for Cu and Ni were done by atomic absorption spectrometer, by the flame method. All the fractions of Ni showed a response to inundation and the results reveal a tendency of transformation of the Ni in the phases more available to the less available, being the extraction 2 and 5 that showed the smaller influence of the prolonged inundation. The Cu was out of the detection limits of the equipment in fractions of 1, 3 and in the most of the cases in the fraction 4, showing decrease in the 2 and 5 extraction after the incubation and after the long period of field irrigation. Like this, it is possible imply that the changes that the prolonged inundation caused in the Eh and pH of the soil influenced the geochemical speciation of Cu and Ni in Plinthosols and along the time can interfere in the fertility of these soils.

Keywords: speciation; Plinthosol; copper; nickel.

Lista de Figuras

- Figura 3.1:** Localização da área de estudo (modificada de Marcuz, 2019).....27
- Figura 3.2:** Trincheiras TR2 e TR4, com os respectivos horizontes demarcados (modificada de Marcuz, 2019).....28
- Figura 3.3:** A: Reciclagem do gás N_2 sendo realizada; B: Abertura dos frascos dentro do glove bag (Marcuz, 2019).....30
- Figura 4.1:** Concentração de Ni para a extração 1 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).....35
- Figura 4.2:** Concentração de Ni para a extração 2 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).....35
- Figura 4.3:** Concentração de Ni para a extração 3 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).....36
- Figura 4.4:** Concentração de Ni para a extração 4 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).....37
- Figura 4.5:** Concentração de Ni para a extração 5 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).....37
- Figura 4.6:** Soma das concentrações de Ni das cinco extrações para as duas trincheiras antes (TR2 e 4) e depois (IN 2 e 4) da incubação.....38
- Figura 4.7:** Concentração de Cu para a extração 2 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).....39
- Figura 4.8:** Concentração de Cu para a extração 5 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).....40

Figura 4.9: Soma das concentrações de Cu das cinco extrações para as duas trincheiras antes (TR2 e 4) e depois (IN 2 e 4) da incubação.....41

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Semi-reações de redução dos principais compostos oxidantes no solo e os respectivos potencial de oxirredução-padrão (Eh^0) e o potencial de oxirredução a pH7(E_p^0) (retirado de Sousa *et al.*, 2009).....15

Tabela 2.2. Classificação do estado de redução do solo, suas reações predominantes e efeito sobre as plantas (de Camargo *et al.*, 1999).....16

Tabela 3.1: Coordenadas das localizações das duas trincheiras estudadas.....27

Tabela 3.2: Dados de pH, teor de matéria orgânica (M.O.), cobre total e níquel total para os 4 horizontes das trincheiras 2 e 4.....29

Tabela 3.3: Parâmetros físico-químicos ao final do experimento de incubação...31

Tabela 4.1: Concentração de níquel em kg/g para as amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).34

Tabela 4.2: Concentração de cobre em mg/g para as amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).39

Sumário

1. Introdução	12
2. Fundamentação Teórica	14
2.1. Áreas Úmidas	14
2.1.1. Geoquímica de áreas úmidas	14
2.1.2. Plintossolos	17
2.2. Dinâmica dos Metais Traço em solos	18
2.2.1. Cobre	20
2.2.1.1. Comportamento geoquímico do Cu em solos	21
2.2.2. Níquel	22
2.2.2.1. Comportamento geoquímico do Ni em solos	23
2.3. Extração Sequencial de Metais Traço no Solo	24
3. Materiais e métodos	27
3.1. Área de estudo	27
3.2. Experimento de simulação	29
3.3. Preparação das amostras para extração sequencial	31
3.4. Metodologia de extração sequencial	31
3.5. Análise elementar por espectrometria de absorção atômica	33
4. Resultados	34
5. Discussão	42
6. Conclusão	45
7. Referências	46
ANEXO A	51

1. Introdução

Plintossolos são solos hidromórficos com presença de horizonte concrecionário, plínticos ou petroplínticos, e constitui uma das 13 categorias de primeira ordem do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS, 2018). Sua formação está relacionada com a alternância entre o estado alagado e seco, causado pela sazonalidade das precipitações em regiões tropicais.

Durante o período chuvoso esses solos alagam, devido a alguma restrição de percolação, e a água expulsa o O_2 dos poros, saturando-os. A lenta difusão do O_2 na água causa deficiência de oxigênio nesses solos, levando a proliferação de bactéria anaeróbicas, que vão utilizar outros compostos como receptores de elétrons no seu processo de respiração. Assim, N, Mn, Fe e S vão ser reduzidos em sequência no processo denominado “redução do solo” (Ponnamperuma, 1972; Sousa *et al.* 2009). Como visto em estudos de especiação (Zheng & Zhang, 2011; Han & Banin, 2000; Kashen, & Singh, 2004) os metais traço, assim como o Cu e o Ni, têm relação com os (hidr)óxidos de Fe e Mn, que em ambiente redutor ficam mais solúveis, levando a solubilização dos metais por eles adsorvidos/occlusos. Além disso, a acumulação de compostos orgânicos e as mudanças no pH vão interferir na dinâmica natural desses solos, muito diferente da observada em ambientes oxidados. Já no período seco, os solos voltam a ser aerados, configurando um ambiente oxidado.

Estudos anteriores na região (Prado, 2010; De-Campos *et al.*, 2012; De-Campos *et al.*, 2013; Sousa & De-Campos, 2019) mostram que essa alternância entre o estado redutor e oxidado altera o comportamento de metais como Fe, Mn e Al, modificando sua distribuição nas diferentes frações do solo e alterando sua mobilidade. O mesmo processo pode estar acontecendo para outros metais, como Cu e Ni, cuja geoquímica se distingue dos elementos previamente estudados para essa área.

O Projeto de Irrigação Luís Alvez do Araguaia se localiza na cidade de São Miguel do Araguaia, estado de Goiás, e é uma das principais áreas úmidas do país. Na área, o lençol d'água fica continuamente acima da superfície do solo para a plantação de arroz inundado durante período prolongado. Essa configuração difere da natural, na qual o solo alaga apenas durante chuvas fortes. O objetivo desse trabalho foi investigar a influência da inundação prolongada

associada a irrigação na especiação geoquímica do Cu e Ni em Plintossolos. Para tal foi utilizada a metodologia de extração sequencial descrita por Tessier *et al.* (1979) e adaptada por Walna *et al.* (2010) para solos ácidos.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Áreas Úmidas

Segundo Junk *et al.* (2014) áreas úmidas (AUs) podem ser definidas como “ecossistemas na interface entre ambientes terrestres e aquáticos, continentais ou costeiros, naturais ou artificiais, permanentemente ou periodicamente inundados por águas rasas ou com solos encharcados, doces, salobras ou salgadas, com comunidades de plantas e animais adaptadas à sua dinâmica hídrica.”

Em 1996 o Brasil assinou a Convenção de RAMSAR, na qual se comprometeu com a gestão inteligente das suas AUs. Porém pouco se avançou nesse tema, e o Novo Código Florestal deixou esse descaso ainda mais claro, com a diminuição expressiva das AUs protegidas por APPs (Áreas de Proteção Permanente) devido a diminuição das APPs ao redor dos cursos d'água (Junk & Piedade, 2015). É importante frisar que 20% do território brasileiro é coberto com AUs, que são essenciais para a manutenção da biodiversidade, proteção dos recursos hídricos, prevenção de enchentes e secas, entre outros (Junk *et al.*, 2013).

Os estudos sobre as AUs brasileiras são importantes, uma vez que as classificações internacionais não se adaptam as condições vistas aqui. No Brasil a sazonalidade das chuvas e os períodos chuvosos e secos bem demarcados alteram as descargas de rios e riachos, cujos pulsos de inundação tornam áreas periodicamente alagadas, sendo essa a dinâmica da maiorias das AUs no Brasil (Junk & Piedade, 2015). Além dessas, existem também as áreas úmidas costeiras e áreas úmidas permanentes, com menor extensão.

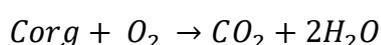
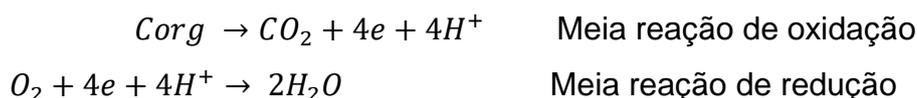
Atualmente no Brasil são reconhecidas 27 áreas úmidas de importância mundial, denominadas Sítios RAMSAR, com a área total de 26.794.454 ha (site Ramsar).

2.1.1. Geoquímica de áreas úmidas

Quando um solo é inundado, a água expulsa o ar presente nos poros, saturando-os. Uma vez que a difusão do O₂ é 10.000 mais lenta na água que no ar, o oxigênio é consumido pelos microrganismos do solo mais rápido do que é produzido e difundido, levando à escassez de O₂ em poucas horas (Ponnamperuma, 1972). Assim, se forma uma fina camada de poucos milímetros

na superfície do solo, onde a difusão de O_2 entre esta e a lâmina de água acima é eficiente, com características aeróbicas, enquanto o restante do solo fica sobre condições anaeróbicas.

Em solos sob condições aeróbicas os microrganismos usam O_2 como agente oxidante, gerando H_2O e CO_2 como produto:



Na falta de O_2 há proliferação de bactérias anaeróbicas, que usam outras espécies químicas orgânicas e inorgânicas como agente oxidante. Esse processo é chamado “redução do solo” (Sousa *et al.*, 2009). Os agentes oxidantes são escolhidos de acordo com seu potencial de oxirredução (afinidade de receber elétrons). Conforme a espécie utilizada vai se esgotando no solo, o composto disponível com maior afinidade de receber elétrons começa a ser consumido e assim sucessivamente. Os principais compostos oxidantes do solo, com seus respectivos Eh^0 e semi-reação de redução são apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Semi-reações de redução dos principais compostos oxidantes no solo e os respectivos potencial de oxirredução-padrão (Eh^0) e o potencial de oxirredução a pH7 (E_7^0) (retirado de Sousa *et al.*, 2009).

Composto	Reação	Eh^0	E_7^0
Oxigênio	$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	1,229	0,816
Nitrato	$NO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$	1,240	0,744
Óxido de Mn	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,229	0,403
Óxido de Fe	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	1,057	-0,182
Sulfato	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$	0,303	0,213

O Nitrato é o primeiro composto a ser consumido na falta de O_2 , sendo reduzido a N_2O e N_2 num processo chamado de desnitrificação, mantendo o Eh entre 200 e 400 mV. O próximo composto a ser reduzido é o manganês, de

Mn⁴⁺ a Mn²⁺, na faixa de 200 a 300 mV. Em seguida o ferro, passando de Fe³⁺ a Fe²⁺ e por último o enxofre, passando de S⁶⁺ a S²⁻ (Camargo *et al.*, 1999).

Para se medir a intensidade da redução do solo também é usado o valor de *pe*, que corresponde ao negativo do log da atividade de elétrons, e está relacionado ao Eh pela seguinte equação:

$$pe = 16,95 Eh$$

quando a temperatura é igual a 25°C.

O Eh se mantém estável no solo até que o composto que está sendo consumido diminua muito em concentração, e o Eh passa então a ser controlado pelo composto seguinte. O tempo e eficiência que cada composto tampona o Eh no solo vai depender da sua abundância e da sua solubilidade. O Nitrato por exemplo é mais eficiente, porém, por ter baixa concentração na maioria dos casos, não mantém o Eh do solo por muito tempo. Já o Fe²⁺ por ser muito abundante mantém o Eh próximo ao seu potencial por um longo período do alagamento (Sousa *et al.* 2009). A classificação do solo de acordo com a faixa de Eh se encontra na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Classificação do estado de redução do solo, suas reações predominantes e efeito sobre as plantas (de Camargo *et al.*, 1999).

Estado de redução	Faixa de Eh (mV)	Reações	Crescimento de plantas
Oxidado	>400	Predomínio de O ₂ e materiais na forma oxidada	Benefício para culturas de sequeiro
Fracamente reduzido	400-200	O ₂ , NO ₃ ⁻ e Mn ⁴⁺ <i>reduzido</i>	Crescimento normal do arroz inundado
Moderadamente reduzido	200-(-100)	Fe ³⁺ reduzido e presença de substâncias orgânicas redutoras	Maléfico para culturas de sequeiro
Fortemente reduzido	<(-100)	CO ₂ e H ⁺ reduzido	Fitotoxidez no arroz pelas substâncias reduzidas

Outra diferença encontrada em solos alagados é a tendência de acúmulo de CO₂. A lenta difusão dos gases em água faz com que o CO₂ que é formado nos

solos inundados se acumule, até que a sua pressão de vapor o faça borbulhar, ou comece a ser reduzido para CH_4 , quando diminui até chegar a um patamar de equilíbrio. Esse ambiente também tende a acumular ácidos orgânicos, como o ácido acético, butírico e propiônico, sendo os dois últimos muito tóxicos às plantações de arroz, por exemplo (Sousa *et al.*, 2009).

O pH nessas circunstâncias será influenciado por dois fatores com efeitos opostos. O primeiro é o acúmulo de CO_2 já mencionado, que dissocia para H_2CO_3 , que por sua vez libera H^+ ao se dissociar, diminuindo assim o pH. Em contrapartida as reações de oxirredução que acontecem no solo consomem H^+ , aumentando o pH. Em consequência disso o pH dos solos alagados tendem a convergir para a neutralidade, mesmo os solos ácidos e alcalinos apresentam pH~7 após períodos mais longos de inundação (Ponnamperuma, 197; Sousa *et al.*, 2009).

Elementos traço, como B, Co, Cu, Mo e Zn, ficariam mais solúveis com a redução dos óxidos de Fe e Mn, e com a produção de complexos orgânicos, porém, os solos alagados mostram um tendência de neutralidade do pH e formação de sulfetos, o que diminui a solubilidade desses elementos (Ponnamperuma, 1972).

2.1.2. Plintossolos

Plintossolos são solos minerais que apresentam horizonte plíntico, litoplíntico ou concrecionário começando em até 40 cm ou 200 cm se imediatamente precedido de horizonte glei, A, E ou outro horizonte com cores pálidas, variegadas ou muito mosqueadas (SiBCS, 2018). Essa classe de solo evidencia a avançada lixiviação da sílica e segregação de Fe, que atua na cimentação. Apresentam forte carácter ácido, podendo ter alta ou baixa saturação em bases, sendo a baixa mais comum, e eventualmente carácter sólido e sódico (Zaroni & Santos, Site Embrapa).

Seu ambiente de formação está relacionado a regiões tropicais (quentes e úmidas) com períodos de chuva e estiagem bem demarcados ou pelo menos distintos. São solos hidromórficos com percolação limitada ou sujeitos a alagamento frequente, encontrados em terrenos planos ou com baixa declividade, várzeas, na parte baixa das encostas ou em áreas de surgência d'água (Zaroni & Santos, Site Embrapa).

Por se formarem em áreas planas e frequentemente inundadas são muito utilizados na plantação de arroz. Os principais problemas relacionados com seu manejo são a forte acidez, a baixa fertilidade frequente e a má drenagem. Também são utilizados na construção civil para base de estradas (Zaroni & Santos, Site Embrapa).

2.2. Dinâmica dos Metais Traço em solos

Ni e Cu são considerados “elementos traço” ou “metais traço” do solo, e fazem parte de um conjunto de micronutrientes naturalmente encontrados no solo e necessários para a vida e desenvolvimento das plantas e dos animais que os ingerem. Porém, quando em grande quantidade os mesmos elementos podem ser tóxicos para a vida, o que acontece em locais próximos a mineralizações e principalmente devido a contaminação antropogênica vinda pelo ar e pela água subterrânea, por exemplo (Tack, 2010).

Estes metais podem assumir diferentes formas no solo, na solução do solo como um cátion ou associados a colóides e complexos orgânicos e inorgânicos, ou ligado a fração sólida por mecanismos de adsorção, complexação, oclusão e precipitação, além de participar da estrutura cristalina de minerais primários e secundários. E é exatamente a quem estão associados que diz sobre a sua biodisponibilidade. Metais presentes da solução do solo ou ligado a fração sólida do mesmo são mais facilmente disponibilizados que os íons dentro da estrutura cristalina (Tack, 2010).

De acordo com Tack (2010) diversos fatores vão interferir na mobilidade de elementos traço no solo, tais como pH, Eh e os constituintes do solo.

-pH: a tendência geral é que a solubilidade de metais traço aumente com a diminuição do pH, devido a: (I) aumento da atividade de Fe^{3+} , H^+ e Al^{3+} e seus respectivos hidróxidos, que vão competir com os metais traço pelos mesmos sítios de sorção; (II) diminuição dos sítios negativos disponíveis pela protonação das cargas negativas relacionadas ao pH e pela criação de cargas positivas pelas ligações covalentes entre H^+ e (hidr)óxidos de Fe e Mn e grupos funcionais orgânicos; e (III) a diminuição do pH desestabiliza diversos compostos, como o carbonato de cálcio (abaixo de pH=7,5), hidróxido de alumínio (abaixo de pH=5,5)

e hidróxido de Fe (baixo de 3,5). Já elementos aniônicos, como As, Mo, Se e Cr(VI) serão mais móveis em pH alto.

-Eh: a diminuição do Eh até o estado redutor do solo leva a redução de Fe (III) e Mn(III-IV) a Fe (II) e Mn (II), que são formas mais solúveis e liberam metais adsorvidos e oclusos ao solubilizarem, aumentando a mobilidade dos metais. Por outro lado o ambiente oxidante favorece a degradação da matéria orgânica, liberando os metais a ela ligados, aumentando a mobilidade de metais como Hg, Zn, Pb, Cu e Cd, que têm relação mais intensa com a matéria orgânica.

-Constituintes do solo: granulometria e textura do solo são muito importantes, uma vez que solos mais finos onde predomina a fração argilosa tem uma área de superfície maior onde os metais podem se ligar, e além disso os argilominerais tem alta Capacidade de Troca Catiônica (CTC), que é maior em argilas 2:1 (por exemplo, montmorilonita) que em argilas 1:1 (por exemplo, caulinita), já que as primeiras tem maior disponibilidade de cargas elétricas. Do mesmo modo, os (hidr)óxidos de Fe e Mn, que possuem carga variável a depender do pH, possuem grande capacidade de reter metais, que podem substituir o Fe dentro da estrutura do mineral, sendo esse processo fortemente influenciado pelo pH do meio. A matéria orgânica, além de ter alta CTC, forma diversos tipos de complexos organometálicos, e quando em grande quantidade ela pode manter os metais no solo apesar da diminuição do pH. E por último, a concentração de CaCO_3 livre tem correlação negativa com o pH no solo, além de formar carbonatos metálicos que precipitam ou são moderadamente solúveis.

A adsorção é o principal fator que regula as concentrações do metal na solução do solo e na sua fração sólida. Os metais traço no solo podem ser adsorvidos pelos (hidr)óxidos de Fe e Mn e por colóides orgânicos e inorgânicos, entre eles os argilominerais. A adsorção pode ser não-específica, formando um complexo de esfera externa, ou específica, formando complexos de esfera interna. No caso de metais traço adsorvidos por óxidos de Fe, Mn e Al, primeiro se formam complexos de esfera externa, que depois podem progredir lentamente para complexos de esfera interna (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009).

Os complexos orgânicos formam ligações bidentadas (dois ligantes para um metal) ou monodentadas (um ligante para um metal) a depender do pH. Como o aumento do pH favorece a adsorção, a proporção de íon metálico para cada

ligante aumenta, beneficiando a formação de complexos orgânicos 1:1. Quanto a mobilidade, entre os colóides formados com ácido fúlvicos e os formados com ácido húmicos, o primeiro grupo é mais móvel, por ter massa molar relativamente menor (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009).

Características como o raio iônico, a valência do metal, a eletronegatividade, constante de hidrólise e caráter ácido-base de Lewis ajudam a explicar a dinâmica de adsorção e dessorção. A seletividade dos cátions também é fator importante, uma vez que os metais com mesma carga vão competir pelos mesmos sítios de adsorção, a depender da quantidade e dos tipos de sítios presentes, da concentração e dos tipos de metais competidores, do tempo de adsorção, do pH do solo e das demais condições experimentais (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009).

2.2.1. Cobre

Cu tem importante papel biológico em plantas e animais, e é o terceiro metal com maior concentração no corpo humano, onde está presente principalmente em enzimas da corrente sanguínea que atuam como catalisadoras redox ou transportadoras de dioxigênio. Da mesma forma, seu excesso é extremamente tóxico, chegando a ser fatal. Pertencendo ao grupo 11 da tabela periódica, possui número atômico 29 e dois isótopos conhecidos: Cu-63 (69,15%) e Cu-65 (30,85%). Sua abundância na crosta terrestre é de 68 ppm. Pode assumir dois estados de oxidação: Cu (II) e Cu (I), sendo o primeiro mais comum, e costuma formar sulfetos, sulfatos, carbonatos e sulfosais (Hough, 2010; WebElements)

Perez *et al.* (1997) analisou diversos elementos de interesse em solos representativos do território nacional, dentre os quais o Cu variou entre 2,15 a 165,07 ppm, sendo sua média de 28,86 ppm. No trabalho apresentado por Fadigas *et al.* (2006) 256 solos brasileiros foram analisados com a intenção de se criar um valor de referência para os solos nacionais. Para tal, os solos foram divididos em 7 grupos, de acordo com os teores de silte, argila, Mn, Fe e CTC, sendo a maioria dos Plintossolos enquadrados no grupo 2, onde a média esperada de Cu é de 19 ppm, e o limite máximo esperado seria de 41 ppm.

Segundo Hough (2010), o Cu nos solos pode vir de três fonte principais: rocha-mãe, atmosfera e atividade agrícola.

Rocha-mãe: o teor de Cu varia para diferentes tipos de rochas. Por exemplo, ele é alto em rochas basálticas, e baixo em rochas graníticas e carbonáticas. Essa diferença entre as rochas magmáticas é explicada pelos processos de diferenciação que acontecem durante sua cristalização. Por não ser compatível com a estrutura cristalina da maioria dos silicatos o Cu acaba se acumulando no magma junto com outros elementos incompatíveis (como H₂O, CO₂, Cl e F). Esses elementos podem originar fluídos e escapar da rocha formando veios e depósitos em outras rochas, podendo gerar depósitos hidrotermais. Em rochas máficas e filossilicatos o Cu²⁺ pode substituir outros metais com número de coordenação 6, como Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺, além da sua forte ligação com sulfeto (S²⁻) (Baker & Senft, 1995; Hough, 2010).

Atmosfera: a deposição de Cu vem tanto pela chuva como pelo vento, e depende diretamente da proximidade da área fonte e das características. Como o aerosol de Cu é pouco persistente, sua acumulação na atmosfera não é esperada. Estima-se que 80% da produção de Cu na história da humanidade aconteceu no século 20, e esse aumento da produção deve ter efeitos negativos na flora e na fauna.

A atividade agrícola: existem diversas fontes de Cu na agricultura, como por exemplo, fertilizantes, fungicidas, esterco animal e lodo de esgoto (Baker & Senft, 1995; Hough, 2010).

2.2.1.1. Comportamento geoquímico do Cu em solos

Em solos o Cu tem maior tendência a se ligar com os (hidr)óxidos de Fe e Mn, e também com a matéria orgânica. Por isso mesmo, este tende a se concentrar nas camadas mais ricas em matéria orgânica e solos muito arenosos, por exemplo, sofrem mais com a lixiviação desse metal. As formas mais móveis de Cu são CuOH⁺ e em seguida Cu²⁺. Além dessas, outras formas podem ocorrer, como Cu⁺, Cu(OH)₂²⁺, Cu(CO₃)₂²⁻, Cu(OH)₄²⁻, Cu(OH)₃⁻, CuO₂²⁻, HCuO₂⁻ (Hough, 2010).

Até ser fixado no solo o Cu passa por diversas etapas: adsorção, oclusão e coprecipitação, quelação e complexação com substâncias húmicas e fixação microbiana. Parcialmente controlada pelo pH, a carga superficial é que dirá se o

cátion, no caso o Cu, será ou não adsorvido pelo mineral (Hough, 2010). Para o Cu essa carga varia entre 30 a 1000 mmol/g, sendo os maiores valores correspondentes aos (hidr)óxidos de Fe e Mn, Fe amorfo, aos hidróxidos de Al e às argilas.

Por ter íntima relação com a matéria orgânica, a quelação e complexação são os principais processos de fixação de Cu nos solos, sendo fortemente influenciadas pelo pH e as características físico químicas da matéria orgânica (Hough, 2010). Quanto à biodisponibilidade do Cu, ela muda de acordo com o complexo ao qual ele se liga. Por exemplo, complexos com peso molecular menor são mais biodisponíveis por serem mais facilmente absorvidos pelas plantas.

Apesar de ser pouco solúvel, o Cu é muito abundante na solução do solo, sendo os quelatos orgânicos solúveis os mais presentes, e a sua concentração varia entre 3 e 135 mg/L. Entre os pHs 7 e 8 a concentração das espécies diminui, sendo os produtos de hidrólise, como CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, os mais abundantes abaixo do pH=7 e os complexos aniônicos (como $(\text{Cu}(\text{OH})_3)^-$, $(\text{Cu}(\text{OH})_4)^{2-}$) mais abundantes quando o pH está acima de 8 (Hough, 2010).

2.2.2. Níquel

O Ni é um nutriente muito importante para os animais e as plantas, estando presente nos processos metabólicos catalisados por enzimas nas plantas superiores. Da mesma forma que o Cu, seu excesso pode causar diversos problemas aos organismos. Elemento ferromagnético, pertence ao grupo 10 da tabela periódica tem número atômico 28, 5 isótopos estáveis, Ni-58, Ni-60, Ni-61, Ni-62 e Ni-64, cujas abundâncias são, respectivamente 68,08%, 26,22%, 1,14%, 3,63% e 0,93%, e 18 isótopos instáveis. Ocorre em quatro estados de oxidação: Ni (I), Ni (II), Ni (III) e Ni (IV), porém apenas o Ni (IV) é estável nas condições de pH que ocorrem normalmente em solos (Ma & Hooda, 2010; WebElements). O Ni tem concentração média na crosta de 90 ppm, e de 100 ppb no corpo humano. Ele é formado em dois tipos principais de depósitos: depósitos lateríticos, formando limonita niquelífera, um óxido amorfo de Ni e Fe, e garnierita, um silicato hidratado de Ni e Mg; e em depósitos de sulfetos magmáticos, onde está presente na pentlandita, um sulfeto de Ni e Fe (Ma & Hooda, 2010).

Fadigas *et al.* (2006) analisou 256 solos brasileiros com a intenção de criar valores de referência para os solos nacionais. Os solos foram divididos em 7 grupos, de acordo com os teores de silte, argila, Mn, Fe e CTC, sendo a maioria dos Plintossolos enquadrados no grupo 2, onde a média de Ni foi de 18 ppm, e o limite máximo esperado foi de 45 ppm.

A concentração de Ni no solo sofre influência do material parental, além das características do solo. Enquanto a média no mundo é aproximadamente 20 ppm, em solo formado sobre serpentinitas pode chegar a 7000 ppm. Da mesma forma, solos arenosos, turfosos e “*coarse loamy*” teriam menor concentração de Ni, enquanto os argilosos teriam maiores concentrações (Ma & Hooda, 2010).

Outra importante fonte de Ni é a deposição atmosférica, cujos principais atores são as queimadas, queima de combustíveis fósseis e carvão, além das fontes naturais, como poeira vinda de outras áreas, atividade vulcânica, poeira meteórica e partículas de sal marinho (Ma & Hooda, 2010). Todos esses fatores vão depender da proximidade com a fonte, por exemplo, solos próximos a rodovias ou em áreas urbanas serão mais afetados pelo Ni proveniente da queima de combustíveis fósseis. A estimativa é que a deposição de Ni varie entre 2 kg/km²/ano em áreas rurais à 88 kg/km²/ano em área urbanas e industriais (McGrath, 1995).

Além disso, a adição de fertilizantes e resíduos agrícolas aos solos também pode aumentar as concentrações de Ni, sendo os fertilizantes de fosfatos os com maiores concentrações, podendo variar entre de 30 mg/kg até mais de 1000 mg/kg de Ni na sua composição (McGrath, 1995; Ma & Hooda, 2010).

2.2.2.1. Comportamento geoquímico do Ni em solos

Em solos o Ni está presente nos minerais primários, associado aos óxidos de Fe e Mn e aos filossilicatos, como garnierita, clorita e vermiculita. Na solução do solo o Ni é relativamente estável, e é frequentemente encontrado como Ni²⁺ e Ni(OH)⁺ em pH maior que 8, como Ni²⁺, NiSO₄⁰ e NiHPO₄ em solos ácidos de acordo com a disponibilidade de SO₄²⁻ e PO₄³⁻, Ni²⁺, NiSO₄⁰, NiHCO₃⁺ e complexos orgânicos em solos ácidos e oxidados e NiCO₃⁰⁺, NiHCO₃⁺, Ni²⁺ e NiB(OH)₄⁺ em solos alcalinos (Ma & Hooda, 2010; McGrath, 1995). O precipitado de Ni mais

comum em solos é a Ferridrita-Ni (NiFe_2O_4), porém em solos ácidos e redutores são os sulfetos de Ni que controlam sua concentração na solução do solo.

Ao se ligar aos componentes do solo, o Ni pode formar complexos de esfera externa, com ligação mais fraca, e também complexos de esfera interna, cujas ligações são mais fortes (Ma & Hooda, 2010). Quando comparados a outros cátions livres de metais traço, como o Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , o Ni^{2+} tem baixa afinidade pelas frações sólidas do solo.

Tem-se que a sua mobilidade aumenta com a diminuição do pH e da CTC. Rinklebe & Shaheen (2017) discutem como o estado redox influencia o comportamento de Ni em solos frequentemente inundados, e concluem que diversas características podem interferir em conjunto para a concentração de Ni na fração sólida e na solução do solo, e assim na sua mobilidade. Os autores apresentam diversos estudos recentes e clássicos que diferem entre si quanto a qual fator mais influencia na concentração de Ni, sendo o Eh e o pH os principais fatores e os teores de Fe, Mn, Carbono Orgânico Dissolvido (DOC) e SO_4^{2-} também importantes.

2.3. Extração Sequencial de Metais Traço no Solo

A especiação ou fracionamento geoquímico de metais em solo pode ser entendida como a identificação e quantificação das diferentes formas, fases e espécies nas quais esse elemento pode ser encontrado na matriz estudada (solo, sedimentos, lodo de esgoto, etc). Devido à complexidade, os estudos de especiação não abordam cada uma das espécies químicas presentes, mas sim a função delas dentro do solo. Por exemplo, ao separar e analisar os metais traço ligados à matéria orgânica não se nomeia cada uma das moléculas e colóides orgânicos, mas sim a concentração da soma de todos estes no material estudado. Esse tipo de abordagem é muito importante para o estudo de áreas contaminadas, por que mais importante que a concentração do elemento tóxico é a qual fração do solo este está ligado. Essa informação diz se o elemento está e será disponibilizado para as plantas ou poderá ser carregado pelo lençol freático, etc (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009).

Para estudos de especiação é usada a metodologia de extração, podendo ser simples ou sequencial. Na extração simples apenas uma fração é separada do material, por exemplo, apenas a fração disponível para as plantas. Já na extração sequencial é realizado mais de um procedimento, que separa diversas frações do solo, onde o “resíduo” do procedimento anterior é usado como base para o procedimento seguinte, e assim sucessivamente (Tessier et al., 1979; Amaral Sobrinho *et al.*, 2009).

Muitas metodologias de extração sequencial diferentes são encontradas na literatura, utilizando diferentes extratores, tempo de reação, temperatura, método de agitação, e principalmente diferentes números de frações separadas, relacionadas a diferentes funções no solo. Segundo Amaral Sobrinho et al., (2009) as duas metodologias mais utilizadas na literatura para extração sequencial são as descritas por Tessier et al. (1979) e o BCR (Community Bureau of Reference) (Ure *et al.*, 1993).

No presente trabalho será utilizada a metodologia descrita por Tessier *et al.* (1979) adaptada por Walna et al. (2010). Esta separa Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, e Mn relacionados às cinco principais frações sólidas do solo. A primeira extração usa Acetato de Amônio 1M para extrair a fração trocável ou disponível para as plantas, e corresponde ao metal que está formando complexos de esfera externa com os constituintes do solo. Na segunda extração é usado Acetato de Sódio 1M (pH=5,0) para extrair os metais ligados aos carbonatos. Já na terceira extração o Cloridrato de Hidroxalamina 0,04M em 25% de Ácido Etanóico a 96°C é responsável pela fração reduzível, ou seja, os metais que formam complexos de esfera interna ou que estão oclusos dentro da estrutura de óxidos de Fe e Mn cristalinos ou amorfos. A quarta extração tem três etapas à 85°C: na primeira é usado Ácido nítrico 0,02M e Peróxido de Hidrogênio 30; na segunda Peróxido de Hidrogênio 30%; e na terceira e última etapa Acetato de Amônio 3,2M em 20% Ácido Nítrico, com o objetivo de separar os metais que sofreram quelatação por material orgânico insolúvel. Na quinta e última extração é usada a metodologia de dissolução total para separar os metais presentes dentro da estrutura cristalina dos minerais, e indisponíveis no sistema dentro da escala de vida humana, utilizando HF e HClO₄. A descrição detalhada das etapas pode ser encontrada no item 3.4. (Metodologia de extração sequencial).

Apesar de ser uma metodologia muito utilizada, esta apresenta diversas fontes de incerteza que a tornam pouco precisa. Uma dessas fontes é a seletividade dos reagentes, que podem, por pequenas variações nas condições de trabalho, rotina de laboratório e materiais utilizados extrair metais que não são da fração foco. Por isso mesmo a ordem dos reagentes é de extrema importância, pensando que ao utilizar um reagente mais forte e menos seletivo antes do mais fraco e menos seletivo, o segundo acabará apresentando resposta diminuída ou mesmo não apresentando resposta. Além disso, a redistribuição e readsorção dos metais pode acontecer, uma vez que o reagente ao retirar certa fração deixa sítios disponíveis ou mesmo cria novos, o que permite que os cátions migrem para esses novos sítios ao serem retirados pelos extratores seguintes (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009).

3. Materiais e métodos

3.1. Área de estudo

As amostras analisadas foram coletadas na área do Projeto de Irrigação Luiz Alves do Araguaia, município de São Miguel do Araguaia, estado de Goiás (Figura 3.1). O projeto conta com duas etapas: a mais antiga, ativa desde de 1987, onde se localiza a trincheira TR4, e a mais nova, com início em 1997. Além disso o projeto conta com uma área de preservação permanente, que foi usada como controle para a pesquisa, aqui chamada de TR2.

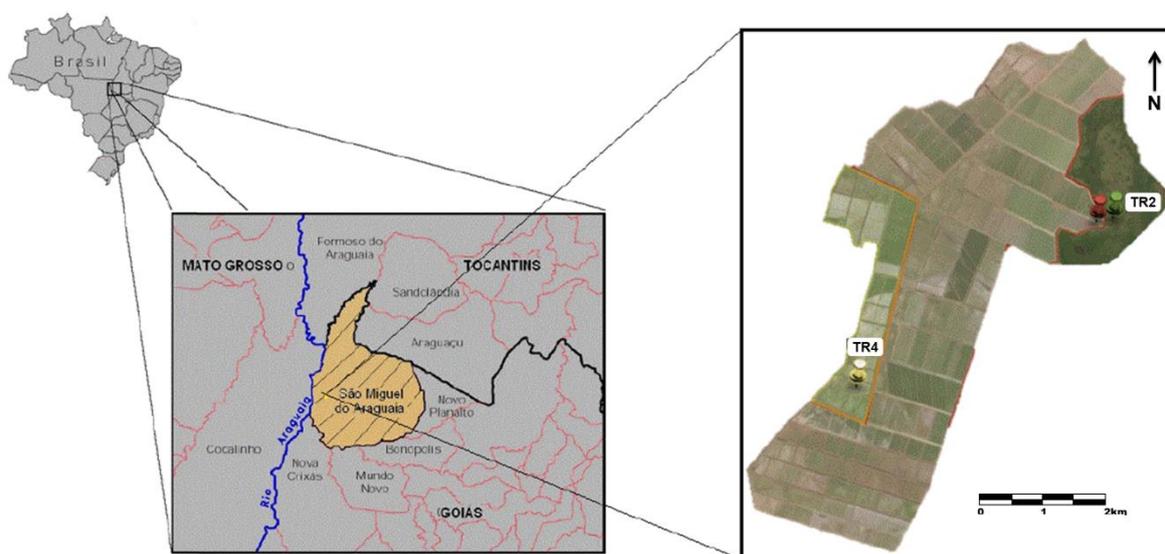


Figura 3.1: Localização da área de estudo (modificada de Marcuz, 2019).

Tabela 3.1: Coordenadas das localizações das duas trincheiras estudadas.

TR2	13°11'29.4"S e 50°30'30.7"W
TR4	13°12'57.4"S e 50°32'48.4"W

Durante o período chuvoso, o lençol freático na área irrigada é mantido 20 cm acima da superfície do terreno, para a plantação de arroz, que dura de 4 a 5 meses. Já na entressafra do arroz o lençol freático é mantido abaixo de 60 cm da superfície para a plantação de soja. Ao todo são 11.000 ha de área irrigada mantida por uma rede de canais artificiais em forma de tabuleiro de xadrez que controlam o nível do lençol freático por meio de pequenas comportas (Marcuz, 2019; Silva, 2018).

Os perfis de solo das duas trincheiras são correlacionáveis e apresentam horizonte A de 0 a 20cm, horizonte de transição AB de 20 a 60cm, e os horizontes plínticos B1 e B2 de 60 a 100cm e de 100 a 140cm, respectivamente. Moura (2015) descreveu duas trincheiras na área de preservação permanente do Projeto de Irrigação Luís Alves e caracterizou o solo como Plintossolo Argilúvico Distrófico.

As trincheiras TR2 e TR4 (figura 3.2) foram escavadas em setembro de 2015, e uma amostra deformada de cada um dos quatro horizontes de cada trincheiras foi coletada. Todas as 6 amostras passaram pelo processo de secagem ao ar, destorroamento, homogeneização e peneiramento em <2mm, sendo depois armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados.

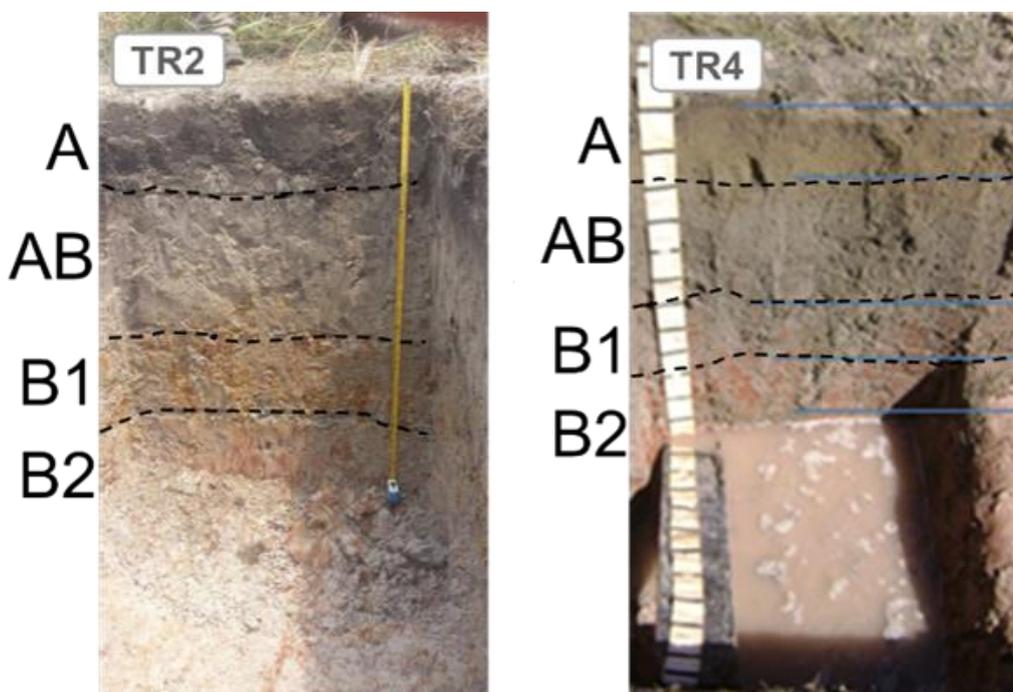


Figura 3.2: Trincheiras TR2 e TR4, com os respectivos horizontes demarcados (modificada de Marcuz, 2019)

As amostras foram analisadas quanto a fertilidade no Instituto Agronômico de Campinas (IAC) e por fluorescência de raio-x no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências, Unicamp. Alguns desses dados são mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Dados de pH, teor de matéria orgânica (M.O.), cobre total e níquel total para os 4 horizontes das trincheiras 2 e 4.

	pH (CaCl ₂ 0,01 M)	M.O. (g/dm ³)	Cu (ug/g)	Ni (ug/g)
TR2-A	4,6	45	9,2	10,0
TR2-AB	4,1	7	9,3	11,3
TR2-B1	4,0	4	15,4	16,7
TR2-B2	4,2	4	18,2	31,0
TR4-A	5,2	20	13,9	12,8
TR4-AB	4,3	5	16,2	17,7
TR4-B1	4,1	6	15,5	15,1
TR4-B2	4,0	3	15,4	18,8

3.2. Experimento de simulação

Após armazenamento, alíquotas das amostras foram submetidas a experimentos de incubação anóxica. O objetivo do experimento foi simular as condições de campo no laboratório, utilizando um sistema fechado e um ambiente controlado. Para isso 25g de cada amostra foi colocada dentro de tubos de centrífuga de 50ml com 25mL de água ultrapura (Milli-Q) desoxigenada durante 10min por injeção de gás nitrogênio 98% de pureza, mantendo uma lâmina de 3cm de água acima do solo, simulando uma lâmina de 30cm de água acima do perfil de solo estudado. Os frascos foram envolvidos por plástico preto para evitar efeito fotocátalise causado nos compostos pela luz (figura 3.3. A).

Nas unidades amostrais (reatores) foram instaladas duas agulhas conectadas por válvulas *luer lock* (figura 3.3.A), uma para entrada e outra para a saída de gás nitrogênio, que era reciclado a cada 12 horas por todo o período de incubação (50cc por 30 segundos), mantendo o ambiente anóxico. Os reatores foram mantidos a temperatura de 28 +/- 1°C (temperatura média da região) dentro de uma estufa termo controlada.

A



B

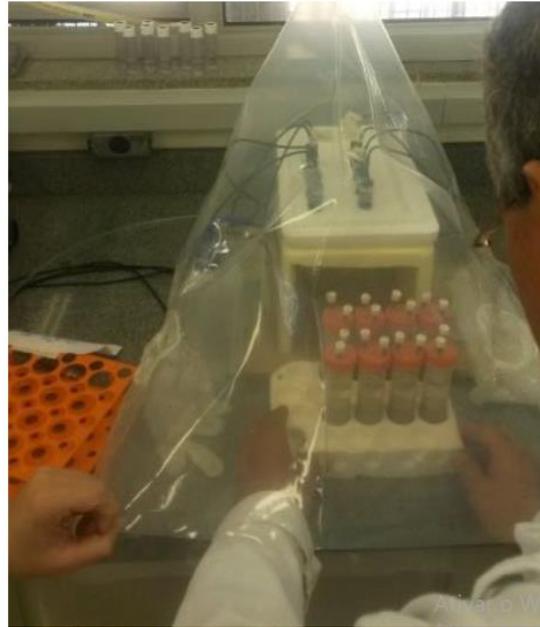


Figura 3.3: A: Reciclagem do gás N_2 sendo realizada;
B: Abertura dos frascos dentro do *glove bag* (Marcuz, 2019).

Para fins estatísticos as amostras foram incubadas em triplicatas, para seis tempos diferentes de duração da incubação: 1, 7, 15, 30, 60 e 120 dias. Ao final do período estipulado os reatores foram abertos dentro de um *glove bag* saturado com gás nitrogênio (figura 3.3.B), para medidas eletroquímicas (pH, Eh e condutividade elétrica – tabela 3.3), e posteriormente eram centrifugadas a 8000rpm por 20min e o conteúdo líquido separado dentro do *glove bag* com o auxílio de uma seringa com filtro acoplado. A fração sólida foi armazenada dentro de sacos plásticos e congelada para pesquisas futuras.

Tabela 3.3: Parâmetros físico-químicos ao final do experimento de incubação.

	pH	Eh (mV)	Condutividade elétrica (uS/cm)
TR2-A	7,1	352,00	182
TR2-AB	5,7	488,00	61
TR2-B1	5,9	415,00	46
TR2-B2	5,9	442,00	55
TR4-A	7,1	320,67	415
TR4-AB	5,0	499,67	121
TR4-B1	4,6	488,67	121
TR4-B2	5,0	471,67	61

3.3. Preparação das amostras para extração sequencial

Foram separados dois grupos de amostras: 8 amostras dos solos originais, referentes aos 4 horizontes das trincheiras TR2 e TR4, que foram coletadas em campo; e 8 amostras referentes a TR2 e TR4 que foram coletadas após 120 dias de incubação no término do experimento de simulação. As amostras de solo coletadas em campo foram secas em estufa a 60°, peneiradas a <2mm e homogeneizadas. As amostras da fração sólida coletadas após a incubação foram descongeladas e liofilizadas em temperatura ambiente.

Em seguida uma alíquota de 1g de cada amostra foi pesada em balança analítica e transferida para tubos de centrifuga de 50mL para ser submetida a extração sequencial.

3.4. Metodologia de extração sequencial

A metodologia de extração sequencial descrita em Tessier *et al.* (1979) e adaptada por Walna *et al.* (2010) foi usada como base para esse procedimento. A metodologia tem por objetivo extrair separadamente cinco frações dos metais Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn, sendo estas: 1. Fração trocável, que fica disponível

para as plantas; 2. Fração extraível por ácido, geralmente ligada a carbonatos e suscetível a mudanças de pH; 3. Fração reduzível, ligada aos óxidos de ferro e manganês e instável dentro de condições anóxicas; 4. Fração oxidável, ligada à matéria orgânica e liberada quando esta é degradada; e 5. Fração residual ou semi-total, encontrada dentro da estrutura cristalina de minerais primários e secundários e indisponível no ecossistema.

Para isso foi usada uma sequência de extratores, começando pelos menos agressivos e mais seletivos, indo para os mais agressivos e menos seletivos.

Para a primeira extração, 10mL de Acetato de Amônio 1M foi adicionado ao solo e agitado por 1h a 100 RPM em agitador vertical. Após, a solução foi centrifugada por 30 min a 20°C em 6000 RPM, sendo o líquido transferido para outro tubo de centrifuga. Para a lavagem do sólido remanescente, 5mL de água ultrapura foi adicionada e misturada, e posteriormente a mistura foi centrifugada por mais 30min a 20°C e 6000 RPM. O líquido resultante foi somado ao líquido proveniente da primeira centrifugação, e acidificado com 8 gotas de ácido nítrico (50% v/v).

Para a segunda extração, 20mL de Acetato de Sódio 1M, com o pH acertado em 5.0 com ácido nítrico, foi adicionado a cada amostra e agitado por 5h a 100 RPM. Logo após a solução foi centrifugada, o sólido remanescente lavado e o extrato líquido foi acidificado da mesma forma que na extração 1.

Na terceira extração, 20mL de Cloridrato de Hidroxalamina 0,04M em 25% de Ácido Etanóico foi adicionado ao sólido e aquecido em bloco digestor por 5h à 96°C, sendo eventualmente agitado. A mistura resultante dessa extração foi centrifugada e o sólido remanescente lavado seguindo os mesmos passos da extração 1.

A quarta extração teve três etapas: na primeira 5mL de Ácido nítrico 0,02M e 5mL de Peróxido de Hidrogênio 30% com pH acertado em 2,0 foi adicionado à amostra e levado ao bloco digestor à 85°C por 2h, sendo agitado eventualmente; na segunda 5mL de Peróxido de Hidrogênio 30% com pH acertado em 2 foi adicionado e novamente aquecido em bloco digestor por mais 3h, também agitado eventualmente; na terceira e última etapa 10mL de Acetato de Amônio 3,2M em 20% Ácido Nítrico foi adicionado à amostra e levado ao agitador vertical

por 30min. Por fim, a solução foi centrifugada e o sólido remanescente lavado como na extração 1.

Para a quinta extração foi feita uma adaptação na metodologia proposta por Tessier (1979) e Walna *et al.* (2010) em função dos objetivos da pesquisa e da dificuldade operacional da metodologia proposta por esses autores. Para essa extração foi usado o método descrito em McGrath & Cunliffe (1985), em que separou-se 0,5g do total da amostra proveniente da extração 4 após secagem em estufa a 60°C. A seguir, adicionou-se 8mL de Ácido clorídrico concentrado e 2mL de Ácido nítrico concentrado à amostra sólida que foi aquecida no bloco digestor por 3h a 60°C. Na segunda etapa a temperatura foi elevada a 105°C por 1h, e na terceira a amostra foi aquecida a 140°C até secar completamente. Depois de fria, 12,5mL de Ácido clorídrico 20% foi adicionado à amostra a qual foi aquecida por 20min a 80°C. No final desse processo, a amostra novamente em temperatura ambiente foi agitada manualmente e filtrada em filtro de papel Whatman no. 41 dentro de um balão volumétrico de 50mL, sendo seu volume posteriormente completado com água ultrapura.

3.5. Análise elementar por espectrometria de absorção atômica

Os 80 extratos resultantes das etapas de extração sequencial foram analisados no espectrômetro de absorção atômica modelo Analyst 400, Perkin Elmer, do Laboratório de Análise Ambiental do IG-UNICAMP. Partindo-se do padrão de concentração 1000mg/L foram feitas soluções padrões por diluição para curvas de calibração de Cu e de Ni, nas concentrações de 0,5mg/L, 1,0mg/L e 1,5mg/L para a calibração do aparelho, tendo a água ultrapura como branco. Foram utilizados os comprimentos de onda de maior sensibilidade, sendo o 324,75 para o Cu, e o 232,00 para o Ni. Essas faixas de concentração cobriram todos os teores de Ni e uma parte dos teores de Cu apresentados nos extratos.

Para a limpeza do sistema amostrador do equipamento entre as amostras foi usado ácido nítrico 3% por 20seg. Para o controle de qualidade o padrão de 0,5mg/L, cuja concentração estava mais próxima da encontrada nas amostras, foi lido como amostra a cada 4 ou 6 amostras. Por instrução da assistência técnica da Perkin Elmer, quando o valor lido no padrão variava mais que 20% do valor

real, a calibração era refeita. Os valores do padrão lido como amostra foram utilizados depois para a correção das concentrações das amostras.

Após as determinações analíticas, as concentrações fornecidas pelo equipamento para Cu e Ni em mg/L foram convertidas para mg/kg de solo. Os valores dados pelo equipamento em mg/L estão apresentados no anexo A.

4. Resultados

Os resultados das leituras para Ni estão apresentados abaixo na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentração de níquel em mg/kg para as amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

Ni (mg/kg)								
	TR2-A	TR2-AB	TR2-B1	TR2-B2	TR4-A	TR4-AB	TR4-B1	TR4-B2
Fração 1	2,20	1,77	1,58	1,90	1,65	1,97	1,76	1,36
Fração 2	7,26	6,58	6,97	6,46	7,63	7,43	6,41	6,46
Fração 3	4,09	3,48	2,45	2,72	2,53	2,74	3,17	2,39
Fração 4	4,44	3,88	4,72	4,44	4,19	2,77	3,07	2,96
Fração 5	17,54	16,28	19,86	27,82	22,40	24,60	26,03	23,22
Total	35,54	31,98	35,58	43,33	38,40	39,51	40,44	36,40
	IN2-A	IN2-AB	IN2-B1	IN2-B2	IN4-A	IN4-AB	IN4-B1	IN4-B2
Fração 1	1,71	1,28	1,12	1,47	1,56	1,59	1,57	1,59
Fração 2	5,92	7,11	6,37	6,88	6,91	6,11	6,31	6,01
Fração 3	4,29	2,46	3,36	4,03	3,27	3,49	3,71	4,25
Fração 4	5,79	3,51	4,88	3,89	2,80	3,79	4,30	3,72
Fração 5	23,16	25,97	25,87	37,62	15,44	17,31	17,25	25,08
Total	40,86	40,33	41,60	53,88	29,98	32,29	33,13	40,65

Na primeira extração (figura 4.1), referente ao Ni disponível ou trocável, percebeu-se uma diminuição da concentração de Ni depois da incubação na trincheira 2 (TR2 e IN2) para todos os horizontes. A trincheira 4 (TR4 e IN4) apresentou aumento após a incubação no horizonte B2, e diminuição nos demais horizontes, porém mais sutis que os observados na trincheira 2. Comparando a trincheira TR2 da área preservada com a TR4 da área irrigada, é observada uma diminuição do Ni nos horizontes A e B2 e aumento nos horizontes AB e B1. Os valores nesta extração variaram de 1,12 mg/kg na IN2-B1 a 2,20 mg/kg na TR2-A com média de 1,63 mg/kg.

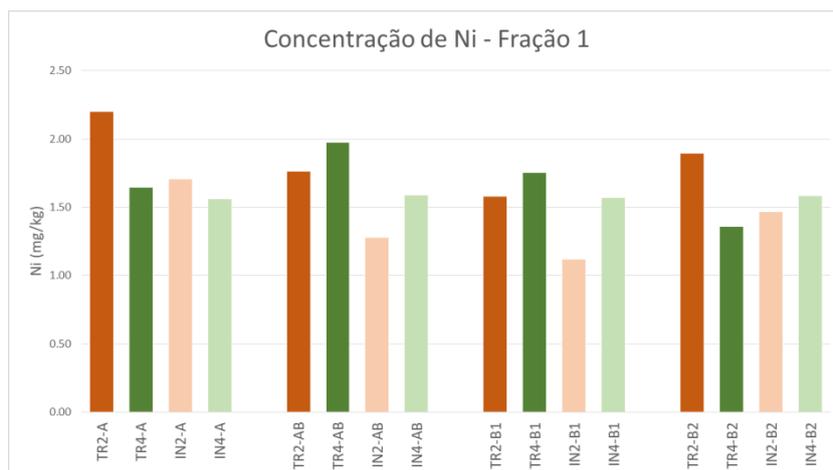


Figura 4.1: Concentração de Ni para a extração 1 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

A segunda fração (figura 4.2), ligada aos carbonatos e sulfetos e sensível a mudanças no pH, mostrou variações suaves nas concentrações de Ni quando são comparadas as diferentes trincheiras antes e depois da incubação, exceto para o horizonte A. Nota-se que após a incubação houve diminuição do Ni para todos os horizontes da trincheira 4 e nos horizontes A e B1 das trincheiras 2, e aumento nos horizontes AB e B2 na trincheira 2. Comparando quanto ao tempo de cultivo e irrigação, há uma tendência de aumento da concentração com o tempo para o horizonte A e AB, diminuição em B1 e manutenção em B2. Aqui os valores foram de 5,92 mg/kg na IN2-A a TR4-A 7,63 mg/kg, com média de 6,68 mg/kg.

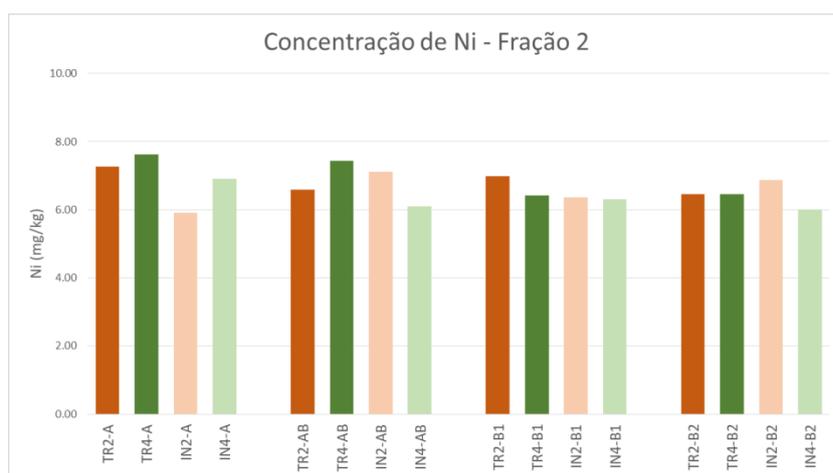


Figura 4.2: Concentração de Ni para a extração 2 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

Na extração 3 (figura 4.3), referente ao Ni ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, o Ni apresentou valores de 2,39 mg/kg em TR4-B2 até 4,29 mg/kg em

IN2-A, com média de 3,28 mg/kg. Em todos os horizontes, exceto no horizonte AB da TR2, houve aumento da concentração de Ni após a incubação. Levando em conta o tempo de irrigação e cultivo (apenas TR2 e TR4), houve diminuição nas concentrações de Ni ligado aos óxidos de Fe e Mn nos horizontes A, AB e B2, e aumento em B1.

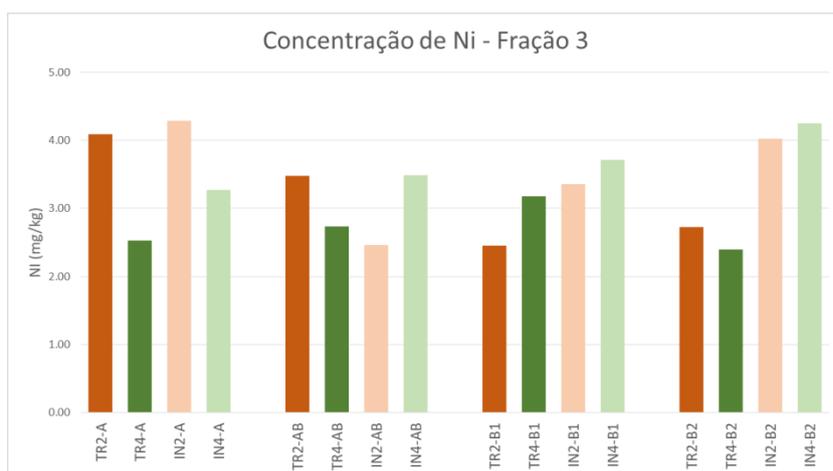


Figura 4.3: Concentração de Ni para a extração 3 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

Na extração 4 (figura 4.4), responsável por extrair o Fe ligado à matéria orgânica, assim como foi visto na extração 3 mostrou aumento após a incubação para os horizontes AB, B1 e B2 da TR4 e A e B1 na TR2, sendo a última muito suave, passando de 4,72 a 4,88 mg/kg, e diminuição para os demais horizontes (AB e B2 da TR2, e A da TR4). Já do ponto de vista temporal, houve tendência de diminuição das concentrações em todos os horizontes de TR2 para TR4, sendo a do B1 (de 4,72 para 3,07 mg/kg) a mais significativa. Nesta extração os valores variaram de 2,77mg/kg em TR4-AB a 5,79 mg/kg em TR2-A, com valores médios de 3,95 mg/kg.

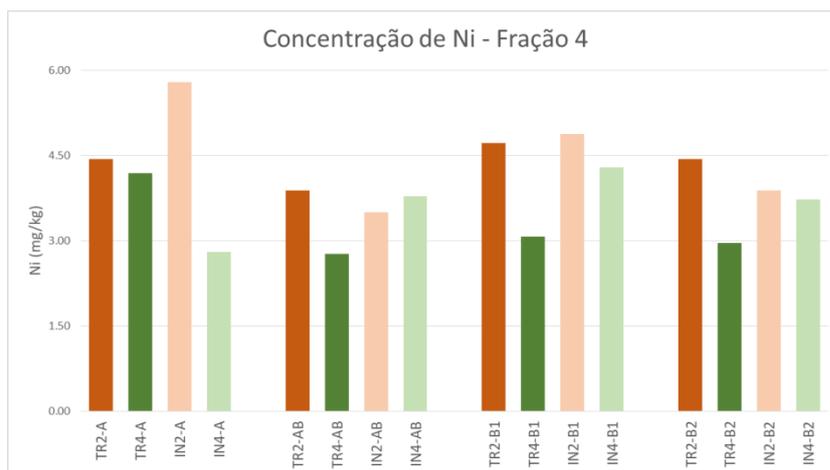


Figura 4.4: Concentração de Ni para a extração 4 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

A última extração (figura 4.5), relacionada ao Ni localizado dentro da estrutura cristalina dos minerais, a concentração variou de 16,28 TR2-AB a 37,62 mg/kg em IN2-B2, com média de 22,84 mg/kg. Nota-se variações mais suaves da TR4 para IN4, enquanto na trincheira 2 as variações são mais expressivas. Todos os horizontes da TR2 apresentaram aumento após a incubação, enquanto os horizontes da TR4 mostram diminuição, exceto o horizonte B2, que mostra leve aumento. Comparando apenas as duas trincheiras de solo original (TR2 e TR4), observa-se aumento da concentração de TR2 para TR4 nos horizontes A, AB e B1, com diminuição em B2.

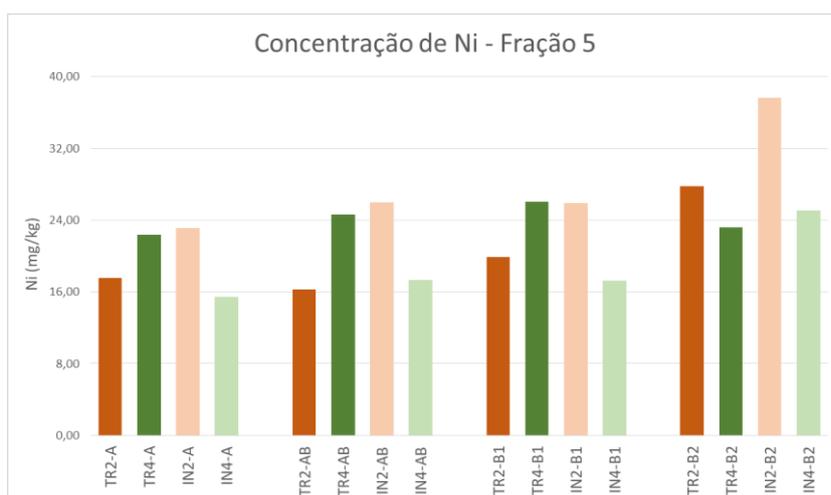


Figura 4.5: Concentração de Ni para a extração 5 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

Comparando as concentrações antes e depois da incubação não há nenhuma tendência clara que possa ser aplicada a todo o conjunto dos dados, e as variações não são muito contrastantes, mantendo-se sempre a mesma ordem de grandeza. As maiores concentrações estão na extração 5 (residual), e em seguida na extração 2 (ligado aos carbonatos e sulfetos), e as menores na extração 1 (trocável). Quando os horizontes são comparados entre si nota-se uma certa homogeneidade nos valores em todas as extrações.

A soma das 5 extrações é mostrada no gráfico abaixo (figura 4.6) como semi-total. As maiores concentrações estão no IN2-B2 (41,34mg/kg) seguida pelo TR2-B2, e os menores em TR2-AB (26,56 mg/kg), seguida de TR4-B2 (28,66 mg/kg).

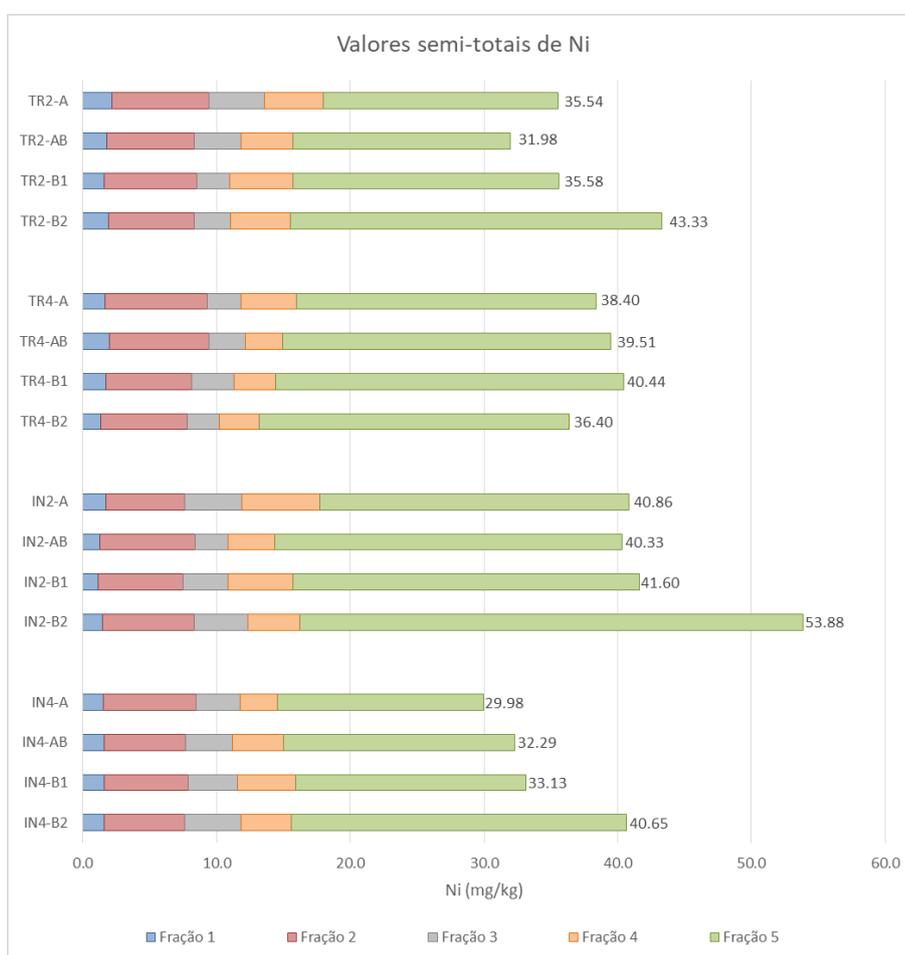


Figura 4.6: Soma das concentrações de Ni das cinco extrações para as duas trincheiras antes (TR2 e 4) e depois (IN 2 e 4) da incubação.

Os valores obtidos para a concentração de Cu estão dispostos abaixo (tabela 4.2). A extração 1 se encontrou abaixo do limite de detecção para todas as amostras, enquanto que para as amostras 3 e 4, respectivamente, IN2-A e IN2-A

e IN4-A aparecem dentro dos limites de detecção. Por isso apenas as extrações 2, 4 e 5, que apresentaram concentrações dentro do limite de detecção do equipamento serão apresentadas a seguir.

Tabela 4.2: Concentração de cobre em mg/kg para as amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

Cu (mg/kg)								
	TR2-A	TR2-AB	TR2-B1	TR2-B2	TR4-A	TR4-AB	TR4-B1	TR4-B2
Fração 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fração 2	1,23	0,93	0,98	0,90	0,77	0,64	0,49	0,70
Fração 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fração 4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fração 5	7,47	8,14	11,43	14,26	9,07	12,46	11,80	12,19
Total	8,70	9,07	12,41	15,16	9,85	13,10	12,29	12,89
	IN2-A	IN2-AB	IN2-B1	IN2-B2	IN4-A	IN4-AB	IN4-B1	IN4-B2
Fração 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fração 2	0,62	0,54	0,59	0,14	0,46	0,22	ND	0,02
Fração 3	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fração 4	1,71	ND	ND	ND	1,32	ND	ND	ND
Fração 5	4,88	5,34	10,13	12,81	10,59	13,75	10,96	11,03
Total	7,22	5,88	10,73	12,94	12,37	13,97	10,96	11,05

Na extração 2 (figura 4.7), relacionada ao Cu ligado aos carbonatos e sensível a mudanças no pH, notou-se diminuição brusca das concentrações após a incubação, tanto para TR2 como para TR4, sendo a mais expressiva de 0,70 mg/kg em TR4-B2 para 0,02 mg/kg em IN2-B2. O mesmo se nota quando são comparadas as trincheiras em área preservada e cultivada, notando também brusca diminuição com o tempo de cultivo. Os valores nesta extração variam de 0,0 mg/kg em IN4-B1 a 1,23 mg/kg em TR2-A, com média de 0,58 mg/kg.

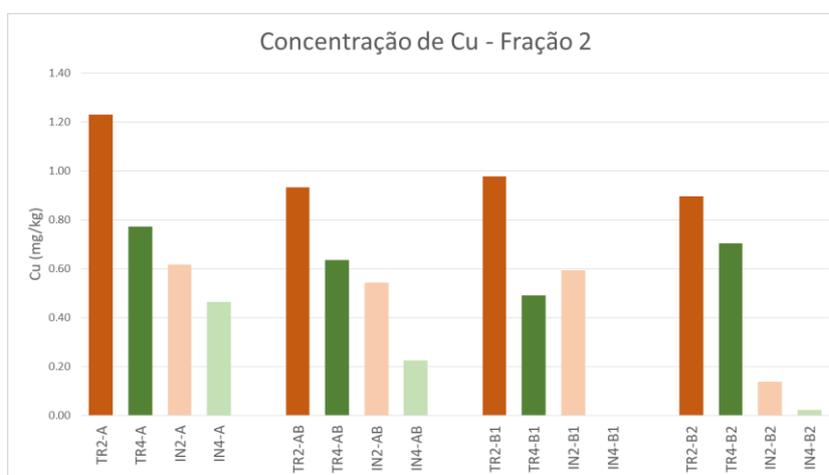


Figura 4.7: Concentração de Cu para a extração 2 em mg/kg para os quatro horizontes

das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

A extração 4, na qual a fração de Cu ligada à matéria orgânica é extraída, apresentou resposta apenas para o horizonte A das trincheiras após a incubação (IN2 e IN4) com valores de 1,71 mg/kg e 1,32 mg/kg, respectivamente.

Na última extração (figura 4.8), que representa a fração semi-total do Cu, observou-se aumento das concentrações de Cu após a incubação na TR4-A e AB, e diminuição nos demais horizontes. Quando os valores obtidos são comparados de acordo com o tempo de irrigação, é possível observar que, em relação à área de plantio (TR4), houve aumento das concentrações de Cu nos horizontes A, AB e B1, e diminuição em B2. Os valores nesta extração foram de 4,88 mg/kg em IN2-A a 14,26 em TR2-B2, com média de 10,39 mg/kg.

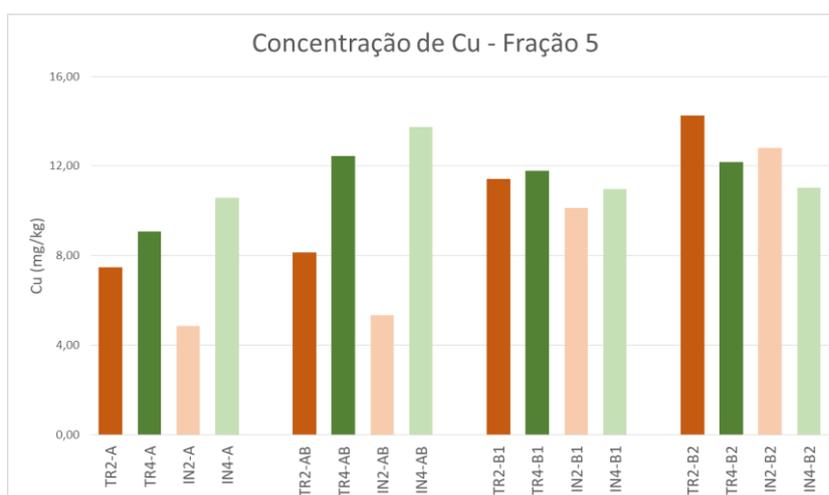


Figura 4.8: Concentração de Cu para a extração 5 em mg/kg para os quatro horizontes das amostras originais (TR) e depois da incubação (IN).

As extrações 1 (disponível) e 3 (ligada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) não apresentaram resposta dentro do limite de detecção do aparelho. A extração com as maiores concentrações foi a 5 (residual), seguida da 2 (ligada a carbonatos e sulfetos). Comparando apenas as amostras antes e depois da incubação, na fração 2 a maioria delas apresenta diminuição drástica após a incubação, e diminuição mais suave na fração 5, sendo a extração 4 um caso à parte, já que apresentou concentração apenas no horizonte A após a incubação. Olhando para os horizontes nota-se que a concentração foi maior no horizonte A da extração 2, e maior nos horizontes plínticos na extração 5.

A concentração semi-total, correspondendo a soma das 5 extrações se encontra abaixo (figura 4.9). Os maiores valores se encontram no TR2-B2 e em

IN2-A e IN2-AB, enquanto os menores valores se encontram em IN4-A e IN4-AB. Não foi possível observar nenhuma tendência clara de comportamento nos valores semi-totais.

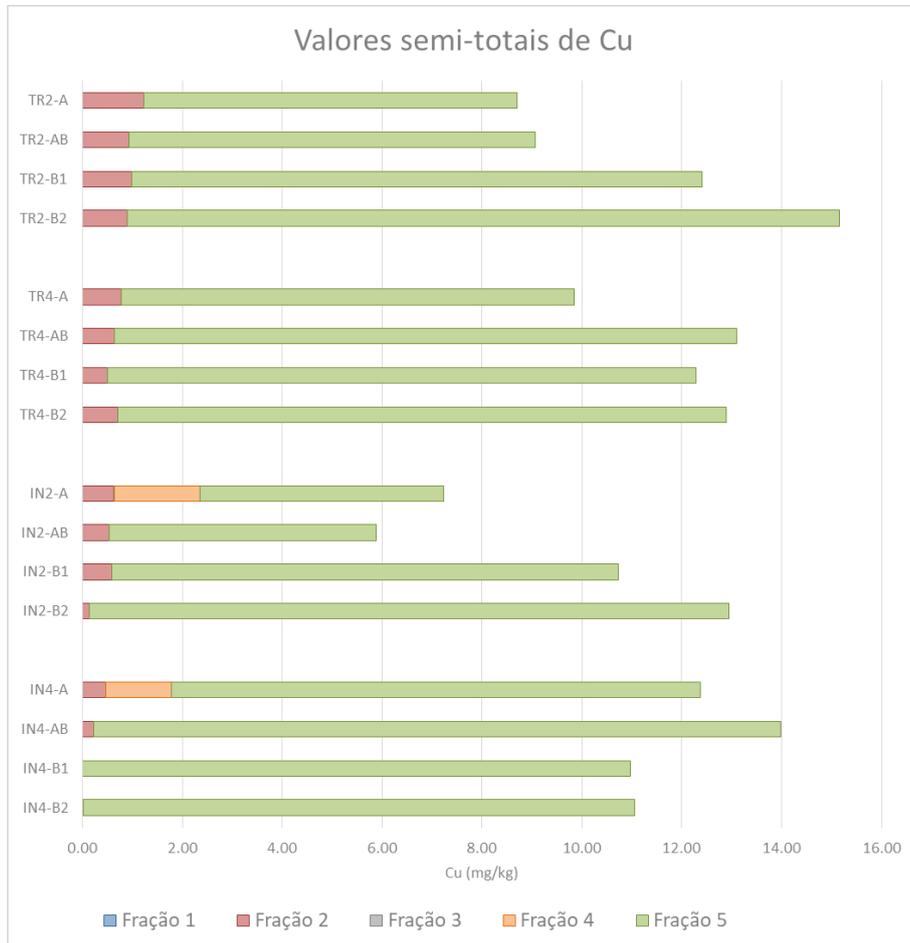


Figura 4.9: Soma das concentrações de Cu das cinco extrações para as duas trincheiras antes (TR2 e 4) e depois (IN 2 e 4) da incubação.

5. Discussão

O prolongamento da inundação consome compostos redutores que estão na sequência da atividade de receber elétrons ($N_2O > Mn^{4+} > Fe^{3+} > S^{6+}$). Segundo Marcuz (2019), ao final de 120 dias de inundação prolongada simulada em laboratório os solos do presente estudo mostraram condições redutoras, mais fortes para o horizonte A, que teria comportamento redutor mais acentuado.

Nos dados, tanto do Cu como do Ni, pode-se notar que no horizonte A da TR2 e da TR4 houve diminuição da concentração após a incubação na primeira e segunda extração, e aumento na terceira, quarta e quinta (esta apenas para TR2) extração na maioria das vezes, o que se nota para os outros horizontes de Ni, porém de forma menos clara. O horizonte A foi o único cujo pH apresentou tendência a neutralidade (Tabelas 3.2 e 3.3) tendo começando em 4,9 (TR2) e 6,7 (TR4) aumentando para 7,1 (IN2 e IN4), e que alcançou valores de Eh mais baixos 350 mV (TR2) e 320 mV (TR4). A tendência de neutralidade no decorrer do tempo de inundação descrito na literatura pode ser uma tendência apenas do horizonte A, já que a grande maioria dos trabalhos aborda apenas esse horizonte (Zheng & Zhang, 2011; Frohne *et al.*, 2011; Kashem & Singh, 2001; Frohne *et al.*, 2014), de interesse mais direto para a agricultura. Além disso, os diferentes tipos de solos, condições de temperatura, cultivo, relevo e tempos de duração da inundação utilizados em outros trabalhos, como Zheng & Zhang (2011) (150 dias) e em Kashem & Singh (2004) (180 dias) tornam mais difícil as comparações.

Zheng & Zhang (2011) encontraram resultados semelhantes durante um experimento de incubação com duração de 150 dias. Os resultados mostraram uma tendência de diminuição na primeira extração e aumento na terceira e quarta para Cu, Pb, Cd e Hg, justificada pelo pH do solo inundado, que tende a neutralidade com a continuidade da inundação. Kashem & Singh (2004) relatam diminuição de Ni disponível (fração 1) após inundação, porém acompanhado de aumento da fração 2 (ligada aos carbonatos) e diminuição da fração 3 (ligada aos óxidos), o que confronta com os resultados do presente estudo.

O Ni na fração 3 apresenta tendência de aumento após a incubação. Isso seria explicado pela redução de Fe e Mn ocasionada em ambiente redutor, que os transforma em espécies mais móveis, favorecendo assim a solubilização dos óxidos cristalinos e a formação de óxidos amorfos, mais eficientes na adsorção de

metais (Ponnamperuma, 1972; Tack, 2010). Em contrapartida as concentrações de Ni em TR4 são menores que em TR2, indicando que a progressiva transformação dos óxidos cristalinos em amorfos favorece, a longo prazo, a retirada dos metais do perfil, já que são menos resistentes ao processo de intemperismo.

Na fração 4, referente aos metais ligados à matéria orgânica, seria esperado aumento nas concentrações, uma vez que condições redutoras favorecem a formação de complexos orgânicos e acumulação de ácidos orgânicos (Tack, 2010; Amaral Sobrinho *et al.*, 2009). Esse aumento foi observado nos horizontes A da trincheira 2 e AB, B1 e B2 da trincheira 4 após a incubação. Os dados de fertilidade do solo (tabela 3.2) mostram que o conteúdo de matéria orgânica nos solos originais é em média maior na TR2 que na TR4, o que por sua vez justifica os maiores teores de Ni ligado a matéria orgânica nos horizontes de TR2 quando comparados a TR4.

Para o Ni as variações foram menos bruscas para as frações 2 (ligada aos carbonatos e sulfetos) e 5 (residual), o que sugere que essas frações são mais estáveis no solo, sendo pouco afetadas pelas alterações no estado redox para o Ni. Inclusive são essas as duas únicas frações encontradas em todos os horizontes (exceto o IN4-B1) para o Cu. O mesmo resultado foi encontrado por Zheng & Zhang (2011).

O fato de o Cu estar fora do limite de detecção em quase todos os casos das extrações 1, 3 e 4 evidencia que esse elemento é sensível e fortemente influenciado pelas condições redutoras, inclusive diminuindo muito em apenas um ciclo de inundação na fração 2. Em alguns casos, a diferença entre TR e IN foi tão grande, como de TR2-B2 para IN2-B2, onde houve perda de 75% do Cu na fração 2, que dois ciclos de inundação seriam suficientes para que todo o Cu ligado a essa fração fosse lixiviado. Porém, quando comparados os horizontes da TR2 com os horizontes da TR4, com 30 anos de cultivo, ainda há a presença de Cu na fração 2. Isso indica que existem mecanismos atuantes neste solo que promovem a reabsorção de Cu na fração 2 ao final do período de inundação, quando o lençol freático começa a abaixar, e as condições de Eh voltam a ser oxidantes. Esses mesmos mecanismos devem estar atuando também para os demais metais traço presentes nesses solos.

A tendência de transformação das frações mais disponíveis (extração 1) em menos disponíveis (extração 3 e 4) observadas neste estudo também foram relatadas por Zheng & Zhang (2011) em estudo de especiação em metais traço para áreas alagadas, e teria como consequência a diminuição da solubilidade e labilidade desses metais em condições redutoras e de alagamento, o que também foi observado por Frohne *et al.* (2011), Kashem & Singh (2001) e por Frohne *et al.* (2014). A longo prazo a consequente diminuição da fração 1 (disponível para as plantas) pode causar escassez de metais traço como o Ni e Cu, importantes micronutrientes. Esse cenário leva a necessidade de aplicação de fertilizantes ricos em metais traço, como a lama de esgoto, que por ser rica em impurezas acarreta a acumulação de metais potencialmente poluentes, como o Pb, Cu, Ni e Cd por exemplo (Latare *et al.*, 2014; Singh & Agrawal, 2010)

No caso do Ni, quando comparados a soma das extrações com os valores obtidos por fluorescência de raio-x (tabela 3.2) nota-se grande discrepância entre eles. Uma possível causa é a alta concentração de Fe e Cr nesses solos, que segundo o manual do espectrômetro de absorção atômica modelo Analyst 400, Perkin Elmer, pode aumentar o sinal do Ni. Para contornar tal situação seria necessário mudar a composição da chama de ar-acetileno para óxido nitroso-acetileno, o que diminuiria em muito a sensibilidade do aparelho.

6. Conclusão

- Com base nos dados obtidos e discutidos neste trabalho conclui-se que
- (A): um ciclo de inundação, simulado em laboratório, é o suficiente para interferir de forma expressiva nas concentrações de Ni e Cu na maioria das frações estudadas;
 - (B): houve uma tendência de transformação das frações mais disponíveis (trocável) para frações menos disponíveis (ligada aos óxidos e ligada a matéria orgânica) durante a incubação, o que a longo prazo deve interferir na fertilidade do solo;
 - (C): as frações 2 e 5 (sensível a mudanças de pH e residual) de Ni e Cu serão, entre as frações afetadas, as menos afetadas pelo processo de inundação;
 - (D) o Cu é fortemente influenciado pela inundação prolongada;
 - (E) o Eh e o pH são fatores essenciais na especiação geoquímica de Cu e Ni em ambiente redutor.

7. Referências

- Amaral Sobrinho, N. M. B., Barra, C. M. & Lâ, O. R. 2009. Química dos metais pesados no solo; in: V. F. Melo & L. R. F. Alleoni (ed.), “Química e mineralogia do solo”; SBGS, Viçosa, Capítulo 16, p. 249-312.
- Baker, D.E. & Senft, J.P. 1995. Copper; in: B.J. Alloway (ed.), “Heavy Metals in Soils”, 2nd edn; Blackie Academic&Professional, London, Capítulo 8, p. 179–205.
- Camargo et al. 1999. Alterações eletroquímicas em solos inundados. Ciência Rural, Santa Maria, **29(1)**:171-180.
- De-Campos, A.B. *et al.* 2012. Prolonged flooding by irrigation changes the geochemistry of Plinthosols in Central Brazil. Anais do 34th International Geological Congress. Brisbane, Anais, v.1, p. 1-2.
- De-Campos, A.B. 2013. Geoquímica do alumínio em plintossolo sob efeito de saturação prolongada por irrigação. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Geoquímica. Diamantina, Anais, p.1-4.
- Fadigas, F. S. et al. 2006. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, **10(3)**:699–705.
- Frohne, T. *et al.* 2011. Controlled variation of redox conditions in afloodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. Geoderma, **160**:414–424.
- Frohne, T.; Rinklebe, J. & Diaz-Bone, R. A. 2014. Contamination of Floodplain Soils along the Wupper River, Germany, with As, Co, Cu, Ni, Sb, and Zn and the Impact of Pre-definite Redox Variations on the Mobility of These Elements. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, **23(7)**:779-799.

Han, F. X. & Banin, A. 2000. Long-term transformations of cadmium, cobalt, copper, nickel, zinc, vanadium, manganese, and iron in arid-zone soils under saturated condition, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **31**:943-957.

Hough, R. L. 2010. Copper and lead; in: P. S. Hooda (ed.), "Trace elements in soils", Chichester, Capítulo 18, p. 441-460.

Junk, W. J. *et al.* 2014. Brazilian wetlands: their definition, delineation, and classification for research, sustainable management, and protection. *Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.* **24**:5–22.

Junk, W. J. e Piedade, M. T. F. 2015. Áreas Úmidas (AUs) Brasileiras: Avanços e Conquistas Recentes. *Boletim ABLimno* **41(2)**:20-24.

Kashem, M. & Singh, B. 2001. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **61**:247-255.

Kashem, M. A. & Singh, B. R. 2004. Transformations in Solid Phase Species of Metals as Affected by Flooding and Organic Matter. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **61(3)**:257-266.

Latore, A. M. *et al.* 2014. Direct and residual effect of sewage sludge on yield, heavy metals content and soil fertility under rice–wheat system. *Ecological Engineering*, **69**:17–24.

Ma, Y. & Hooda, P. S. 2010. Chromium, nickel and cobalt; in: P. S. Hooda (ed.), "Trace elements in soils", Chichester, Capítulo 19, p. 461-480.

Marcuz, B. 2019. Geoquímica do íon fósforo em plintossolos submetidos à saturação prolongada por irrigação em áreas úmidas do cerrado. Dissertação de

mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, 62 p.

McGrath, S.P. e Cunliffe, C.H. 1985. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.* **36**:794-798.

McGrath, S. P. 1995. Chromium and nickel; in: B.J. Alloway (ed.), "Heavy Metals in Soils", 2nd edn; Blackie Academic&Professional, London, Capítulo 7, p. 152–178.

Moura, D. B. 2015. Caracterização de plintossolos argilúvicos na planície do Rio Araguaia. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Goiás, Escola de agronomia e engenharia de alimentos, Goiânia, 94 p.

Pérez, D. V. et al. 1997. Geoquímica de alguns solos brasileiros. *Pesq. and. CNPS*, **4**:1-14.

Ponnamperuma, F.N. 1972. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, New York, **24**:29-96.

Prado, L.C.R.A. 2010. Influência da irrigação prolongada no comportamento químico e físico dos Plintossolos da várzea do Rio Araguaia, Luís Alves, GO. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal de Goiás.

Ramsar Sites Information Service. Disponível em: <<https://rsis Ramsar.org/>>. Acesso em: 29.10.2019.

Rinklebe, J. & Shaheen, S. M. 2017. Redox chemistry of nickel in soils and sediments: A review. *Chemosphere* **179**:265-278

(SiBCS) Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2018 / Humberto Gonçalves dos Santos [et al.].– 5. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa. 356 p.

Silva, N. B. 2018. Geoquímica do carbono orgânico dissolvido em Plintossolos submetidos a saturação prolongada por irrigação em áreas úmidas do Cerrado. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, p. 61.

Singh, R. P. & Agrawal, M. 2010. Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **73**:632–641.

Sousa, R. O.; Vahl, L. C.; Otero, X. L. 2009. Química dos solos alagados; in: V. F. Melo & L. R. F. Alleoni (ed.) Química e mineralogia do solos, SBCS, Viçosa, Capítulo 20, p. 485-528.

Sousa, N. L. & De-Campos, A. B. 2019. Especificação geoquímica do ferro e manganês em Plintossolos sob efeito da inundação prolongada. Projeto PIBIC.

Tack, F. M. G. 2010. Trace elements: General soil chemistry, principles and processes; in: P. S. Hooda (ed.), "Trace elements in soils", Chichester, Capítulo 2, p. 9-38.

Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51(7)**:844-851.

Ure, A. M. et al. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**: 135-151.

Walna, B.; Spsychalski, W. & Ibragimow, A. 2010. Fractionation of iron and manganese in the horizons of a nutrient-poor forest soil profile using the sequential extraction method. Polish Journal of Environmental Studies, **19(5)**:1029-1037.

WebElements. Disponível em: <<https://www.webelements.com>>. Acesso em: 27.10.2019

Zaroni, M. J. & Santos, H. G. Plintossolos. Site Embrapa. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONTAG01_15_2212200611542.html>. Acesso em: 09.12.2019.

Zheng, S. & Zhang, M. 2011. Effect of moisture regime on the redistribution of heavy metals in paddy soil. Journal of Environmental Sciences, **23(3)**:434-443.

ANEXO A

Anexo A: Leituras em mg/L para Ni e Cu dadas pelo espectrômetro de absorção atômica.

Cu (mg/L)					Ni (mg/L)						
TR2A-F1	-0.02865	TR2A-F3	-0.05199	TR2A-F5	0.107687	TR2A-F1	0.136782	TR2A-F3	0.182944	TR2A-F5	0.26719
TR2AB-F1	-0.01396	TR2AB-F3	-0.04581	TR2AB-F5	0.105556	TR2AB-F1	0.107954	TR2AB-F3	0.156155	TR2AB-F5	0.224445
TR2B1-F1	-0.02024	TR2B1-F3	-0.04676	TR2B1-F5	0.132426	TRB1-F1	0.095779	TR2B1-F3	0.111313	TR2B1-F5	0.246789
TR2B2-F1	-0.03085	TR2B2-F3	-0.025	TR2B2-F5	0.164577	TR2B2-F1	0.11656	TR2B2-F3	0.123267	TR2B2-F5	0.343611
TR4A-F1	-0.02847	TR4A-F3	-0.04328	TR4A-F5	0.115662	TR4A-F1	0.116142	TR4A-F3	0.114738	TR4A-F5	0.268364
TR4AB-F1	-0.02492	TR4AB-F3	-0.05827	TR4AB-F5	0.14662	TR4AB-F1	0.139163	TR4AB-F3	0.123868	TR4AB-F5	0.2755
TR4B1-F1	-0.02244	TR4B1-F3	-0.05927	TR4B1-F5	0.13935	TR4B1-F1	0.123855	TR4B1-F3	0.142937	TR4B1-F5	0.292138
TR4B2-F1	-0.02979	TR4B2-F3	-0.06274	TR4B2-F5	0.142225	TR4B2-F1	0.096036	TR4B2-F3	0.108848	TR4B2-F5	0.257285
1163-F1	-0.04083	1163-F3	0.00692	1163-F5	0.05696	1163-F1	0.134972	1163-F3	0.170277	1163-F5	0.28683
1263-F1	-0.0364	1263-F3	0.003146	1263-F5	0.057446	1263-F1	0.105148	1263-F3	0.095757	1263-F5	0.295688
1363-F1	-0.04615	1363-F3	-0.00337	1363-F5	0.109373	1363-F1	0.093766	1363-F3	0.132459	1363-F5	0.304137
1463-F1	-0.03988	1463-F3	0.009586	1463-F5	0.128436	1463-F1	0.11826	1463-F3	0.159666	1463-F5	0.430548
3163-F1	-0.04409	3163-F3	-0.00534	3163-F5	0.122047	3163-F1	0.097784	3163-F3	0.128965	3163-F5	0.334063
3263-F1	-0.04496	3263-F3	-0.01164	3263-F5	0.144975	3263-F1	0.099536	3263-F3	0.137803	3263-F5	0.355464
3363-F1	-0.04888	3363-F3	-0.00727	3363-F5	0.119873	3363-F1	0.098374	3363-F3	0.146814	3363-F5	0.3172
3463-F1	-0.04973	3463-F3	-0.02505	3463 - F5	0.116939	3463-F1	0.099412	3463-F3	0.168686	3463 - F5	0.326332
TR2A-F2	0.045794	TR2A-F4	-0.03499			TR2A-F2	0.30296	TR2A-F4	0.168091		
TR2AB-F2	0.035099	TR2AB-F4	-0.0757			TR2AB-F2	0.274318	TR2AB-F4	0.147684		
TR2B1-F2	0.036711	TR2B1-F4	-0.07511			TR2B1-F2	0.290897	TR2B1-F4	0.178311		
TR2B2-F2	0.033675	TR2B2-F4	-0.06417			TR2B2-T2	0.269231	TR2B2-F4	0.16799		
TR4A-F2	0.029242	TR4A-F4	-0.03144			TR4A-F2	0.318592	TR4A-F4	0.159021		
TR4AB-F2	0.024349	TR4AB-F4	-0.10855			TR4AB-F2	0.310286	TR4AB-F4	0.107121		
TR4B1-F2	0.019137	TR4B1-F4	-0.10194			TR4B1-F2	0.267166	TR4B1-F4	0.118147		
TR4B2-F2	0.026783	TR4B2-F4	-0.11143			TR4B2-F2	0.269415	TR4B2-F4	0.114125		
1163-F2	0.024425	1163-F4	0.061601			1163-F2	0.266221	1163-F4	0.192643		
1263-F2	0.02184	1263-F4	-0.00483			1263-F2	0.318408	1263-F4	0.11573		
1363-F2	0.023662	1363-F4	-0.00032			1363-F2	0.285802	1363-F4	0.161985		
1463-F2	0.007622	1463-F4	0.002956			1463-F2	0.308046	1463-F4	0.128592		
3163-F2	0.019069	3163-F4	0.048788			3163-F2	0.309476	3163-F4	0.091853		
3263-F2	0.010694	3263-F4	-0.01851			3263-F2	0.27448	3263-F4	0.125108		
3363-F2	0.000838	3363-F4	-0.01349			3363-F2	0.283147	3363-F4	0.142357		
3463-F2	0.003594	3463-F4	-0.02205			3463-F2	0.270338	3463-F4	0.123053		