



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**ANDRÉA JAQUEIRA DA SILVA BORGES**

**ADSORÇÃO DE ZINCO E COBALTO EM UM  
LATOSSOLO DOS TABULEIROS COSTEIROS DO  
RECÔNCAVO BAIANO**

**SALVADOR-BAHIA  
2011**

**ANDRÉA JAQUEIRA DA SILVA BORGES**

**ADSORÇÃO DE ZINCO E COBALTO EM UM  
LATOSSOLO DOS TABULEIROS COSTEIROS DO  
RECÔNCAVO BAIANO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geologia do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do grau de ***Doutor em Geologia***.

Orientador: Prof. **Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas**

SALVADOR-BAHIA  
2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

---

B732 Borges, Andréa Jaqueira da Silva  
Adsorção de zinco e cobalto em um latossolo dos  
tabuleiros costeiros do Recôncavo Baiano/ Andréa  
Jaqueira da Silva Borges. - Salvador, 2011.  
118f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo da Silva Vilas  
Boas.

Tese (doutorado) – Curso de Pós-Graduação  
em Geologia, Universidade Federal da Bahia, Instituto de  
Geociências, 2011.

1. Ciência do solo – Recôncavo Baiano. 2.  
Solo. 3. Metais pesados. I. Vilas Boas, Geraldo da  
Silva. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de  
Geociências. III. Título.

CDU:

631.416 (813.8)

TERMO DE APROVAÇÃO

ANDRÉA JAQUEIRA DA SILVA BORGES

ADSORÇÃO DE ZINCO E COBALTO EM UM LATOSSOLO  
DOS TABULEIROS COSTEIROS DO RECÔNCAVO  
BAIANO

TESE DE DOUTORADO

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas

Prof. Dr. Sérgio Roberto L. de Carvalho

Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz

Prof. Dr. José Jorge Sousa Carvalho

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima da S. P. Peixoto

Salvador, 08 de agosto de 2011

Aos meus pais, Fernando Motta da Silva (*In memoriam*), construtor da essência da minha vida, e a Celeste Maria Jaqueira da Silva, que, ainda que de forma indireta, sempre atuou e apoiou firmemente as minhas escolhas.  
Ofereço

Aos meus filhos, Juliette e Douglas, e meu esposo, Ismael, que são a inspiração da minha luta contínua e não me permitem desistir nunca.  
Dedico

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha existência, pela presença eterna e assídua em minha vida e por permitir acontecer o encontro do meu caminho com os caminhos de tantas pessoas especiais.

A minha família, por ter me encorajado e me apoiado durante essa trajetória, em especial, ao meu esposo Ismael, meus filhos e meus irmãos.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Geraldo da Silva Vilas-Boas, pela oportunidade, orientação, confiança e profissionalismo, meu enérgico muito obrigada!

“Ela acreditava em anjos, e, porque acreditava, eles existiam”(A hora da estrela, Clarice Lispector). Serei eternamente grata ao Prof. Dr. Sérgio Roberto Lemos de Carvalho pelo incentivo inicial, companheirismo no desenvolvimento dos trabalhos, pelo respeito, pelo carinho, pelo comprometimento com a pesquisa e por me fazer acreditar que é possível. “Um anjo que apareceu em minha vida”.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Francisco de Souza Fadigas, pelo apoio para realização dos trabalhos de pesquisa no laboratório de química da UFRB.

Aos professores: Manoel Jerônimo Moreira Cruz, José Maria Landim Domingues, Joana Angélica Guimarães da Luz, Haki Klammler, Herbert Conceição e Johildo Salomão Figueiredo Barbosa, pela predisposição em transmitir seus ensinamentos e construir conhecimento.

Aos funcionários da Pós-Graduação em Geologia, Nilton e Gilzélío (*In memorian*) pela presteza e convívio.

Ao Sr. José Joaquim de Santana e Silva (*In memorian*) e Sr<sup>a</sup> Sandra Lúcia Lemos de Carvalho, pelo apoio na EBDA.

Ao amigo Prof. Dr. Carlos Alberto Ledo, pela paciência e apoio nas análises estatísticas.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria de Lourdes Conceição, a Dr<sup>a</sup> Mônica e ao técnico de laboratório Ricardo, responsáveis pelo laboratório de Petrologia Aplicada do IGEO, pela realização das análises dos metais com o ICPOES.

Aos estudantes da Faculdade Maria Milza (FAMAM), Kalianny Marques, Adnailton das Neves, Fábio Salvador, Maria Aparecida, Rodolfo, Ana Cláudia e

Dameres, pelo carinho, disponibilidade, presteza e apoio nas etapas das atividades laboratoriais.

À Dr<sup>a</sup> Fernanda Pinheiro Borges, pela amizade, pelo convívio, pelo apoio e pela força incondicional nos momentos difíceis. Conte comigo sempre!

As amigas, Dr<sup>a</sup> Elisabete Barbosa, pelo apoio e incentivo em momentos difíceis e de muita angústia. A querida, Roseli Neres pelo carinho, apoio, incentivo, dedicação e simplicidade. Você fez a diferença!

Ao Dr. Jorge Gonzaga, pelos ensinamentos, sugestões e elucidações que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

À Janelara, “Jane”, pelas palavras de incentivo, pelo carinho, e por ter acreditado no meu potencial. Sinceramente, muito obrigada!

À CAPES, pela concessão de um ano e meio de bolsa que foi fundamental para o cumprimento de etapas da pesquisa.

À EBDA, pela realização das análises químicas, físicas e mineralógicas das amostras de solo e por ter cedido à área da Estação Experimental de Mandioca e Fruticultura em Conceição do Almeida para realização do estudo.

À FAMAM, instituição que compreendeu e me apoiou durante minha permanência no doutorado, em especial ao Dr. Weliton Antônio Bastos de Almeida.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Mandioca e Fruticultura (EMBRAPA) Cruz das Almas por ceder seus laboratórios para análise.

Enfim, muito obrigada a todos vocês que contribuíram, direta ou indiretamente, para minha formação pessoal e profissional! Serei eternamente grata pelo nosso encontro!

*"Cada um que passa na nossa vida passa sozinho, pois cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra. Cada um que passa na nossa vida passa sozinho, mas não vai só, nem nos deixa só. Leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo. Há os que levam muito; mas não os que não levam nada. Há os que deixam muito; mas não os que não deixam nada. Esta é a maior responsabilidade da nossa vida e a prova evidente de que duas almas não se encontram por acaso."*

*(Antoine De Saint- Exupéry)*

## **BIOGRAFIA ACADÊMICO-PROFISSIONAL**

Andréa Jaqueira da Silva Borges, filha de Fernando Motta da Silva e Celeste Maria Jaqueira da Silva, nasceu em Muritiba – BA, em 23 de julho de 1970. Realizou os cursos Fundamental e Ensino Médio em Muritiba – BA.

Prestou exame vestibular em 1990, sendo aprovada em Licenciatura em Geografia pela Universidade Estadual de Feira de Santana-UEFS.

Em maio de 1995 foi contratada pelo Colégio Batista em Muritiba para lecionar Geografia no Ensino Fundamental.

Em 1995, licenciou-se em Geografia no mês de agosto de 1996, pela Universidade Estadual de Feira de Santana, com coeficiente de aproveitamento global igual a 8,9.

Em de 1997, foi aprovada em seleção pública pela Secretaria Estadual de Educação da Bahia.

Em maio de 1998, é nomeada Professora do Ensino Médio do Colégio Estadual João Batista Pereira Fraga.

Iniciou o Curso de Mestrado em “Manejo de Água e Solo” na Escola de Agronomia da Universidade Federal da Bahia, em março de 2000, defendendo a Dissertação em fevereiro de 2003.

Em 2004 ingressa na Faculdade Maria Milza, como Coordenadora do Curso de Licenciatura em Geografia e como professora da disciplina História do Pensamento Geográfico. A partir de 2008, assume as disciplinas de Metodologia Científica dos cursos de Bacharelado em Enfermagem, Farmácia e Biomedicina. Passando a assumir em 2009 as disciplinas de Metodologia Aplicada à Saúde e Trabalho de Conclusão de Curso I e II do Curso de Enfermagem.

Iniciou o Curso de Doutorado em Geologia no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, em março de 2006, defendendo a tese em agosto de 2011. Durante esse período foi bolsista da CAPES durante um ano e meio.

Em abril de 2009 foi aprovada em seleção pela Universidade Estadual da Bahia como professora visitante para as disciplinas de Cartografia Temática e Sistemática e Fundamentos de Climatologia.

Em 2010, apresentou um trabalho no II Congresso Internacional e IV Encontro Nacional de Riscos em Coimbra-Portugal, intitulado Urbanização e Riscos Ambientais na cidade de Salvador-BA.

## ADSORÇÃO DE ZINCO E COBALTO EM UM LATOSSOLO DOS TABULEIROS COSTEIRO DO RECÔNCAVO BAIANO

Autora: Andréa Jaqueira da Silva Borges<sup>1</sup>

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas<sup>2</sup>

**RESUMO:** A adsorção de metais constitui um importante processo a ser considerado nos estudos de comportamento e biodisponibilidade de micronutrientes por controlar a concentração de íons metálicos e seus complexos na solução do solo. As isotermas de adsorção dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo. No entanto, considerando que as deficiências de Zn e Co se situam dentre as mais importantes em solos bastante intemperizados, os mecanismos de adsorção desses micronutrientes, nestas condições, são importantes para previsão de sua disponibilidade. Assim, a pesquisa teve como objetivo estudar a adequação dos modelos das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para descrever a adsorção de Zn e Co em amostras superficiais (0,0-0,2m) e subsuperficiais (0,8-1,0m) de um Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico, localizado no tabuleiro do Recôncavo Baiano, avaliando quais os parâmetros obtidos dos modelos das isotermas que melhor descrevem a adsorção nesse solo, e identificando a relação entre os parâmetros de adsorção selecionados e os atributos químicos, físicos e mineralógicos das amostras dos horizontes selecionados. O estudo foi conduzido em uma área de mata nativa da Estação Experimental de Mandioca e Fruticultura Tropical da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola, no município de Conceição do Almeida- BA. Para a realização do estudo, foram utilizadas coletas de amostras de solo, correspondendo às profundidades de 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B). As amostras do solo foram coletadas em uma área sob mínima ou nenhuma atividade antrópica, totalizando 5 pontos de coleta, sendo duas amostras compostas de cada profundidade. Amostras de 2 g foram agitadas por 24 horas e deixadas em repouso por 12 horas. As soluções de Zn e Co foram preparadas a partir dos sais com soluções de  $ZnCl_2$  e  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , e em concentrações crescentes de 0; 1; 2; 5; 10; 20; 40; 60 e 80  $mg L^{-1}$ , tendo como eletrólito suporte o  $KCl$   $0,02 mol.L^{-1}$ . As quantidades adsorvidas foram determinadas mediante análise dos elementos no sobrenadante, utilizando-se a espectrofotometria de absorção atômica para determinação das concentrações dos metais, sendo os dados ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. O desdobramento dos coeficientes de correlação não paramétrica de Spearman foi utilizado para pré-selecionar as variáveis independentes ( atributos do solo- CTCef,  $H^+ + Al^{+3}$ , pH, Argila, Silte, C e  $Al^{+3}$ ) e verificar a existência de relação de causa e efeito entre as variáveis dependentes dos parâmetros de Langmuir ( $b, K_L$ ), de Freundlich ( $n, K_F$ ) e de Temkin ( $K_T$  e  $B$ ) através da análise de trilha. Com base nos coeficientes de correlação obtidos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, verificou-se que essas

---

<sup>1</sup>Licenciada em Geografia, Mestre em Ciências Agrárias na área de Concentração Manejo e Conservação de Água e Solo pela UFBA. Professora M.Sc. de Metodologia Científica, da Pesquisa, Aplica à Saúde, TCC I e TCC II da da FAMAM, Doutoranda em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia/UFBA.

<sup>2</sup>Geólogo, Professor D.Sc, Departamento de Sedimentologia – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia/UFBA.

equações são capazes de descrever o processo de adsorção do zinco e do cobalto, percebendo-se uma aproximação maior da de Freundlich ( $r^2$  0,99) às obtidas experimentalmente nas duas profundidades. Os modelos demonstraram um sistema favorável de adsorção dos metais, apresentando capacidade média de adsorção para as duas profundidades. Constatou-se, ainda, que os modelos de isothermas estudados permitem uma significativa comparação para áreas de solo de uma mesma região que não se diferencia quanto a composição física e química, e que a análise de trilha mostra-se uma ferramenta eficiente para o estudo da adsorção dos metais, sendo a constante  $K_F$  de Freundlich a variável que mais influenciou quanto a magnitude do processo de adsorção no solo nas duas profundidades.

**Palavras-chave:** Metais pesados; isothermas de adsorção; atributos do solo.

# ADSORPTION DE ZINC ET DE COBALT D'UN OXISOL (LATOSSOLO AMARELO DISTROCOESO Argissólico) SITUÉ SUR LE PLATEAU DU RECÔNCAVO BAIANO

Auteur: Andréa Jaqueira da Silva Borges

Directeur de thèse: Prof Dr Geraldo da Silva Vilas Boas

**RÉSUMÉ:** L'adsorption des métaux est un important processus à être pris en compte dans les études du comportement et de la biodisponibilité des micronutriments, car elle contrôle la concentration des ions métalliques et de leurs complexes dans la solution du sol. Les isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été fréquemment utilisés pour décrire l'adsorption des différents éléments chimiques par la phase colloïdale du sol. Toutefois, sachant que les carences de Zn et Co sont parmi les plus importantes dans les sols très altérés, les mécanismes d'adsorption de ces micronutriments sont importants afin de prédire leur disponibilité. Ainsi, cette recherche vise à étudier l'adéquation des modèles des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin, pour décrire l'adsorption de Zn et Co dans des échantillons superficiels (0,0-0,2 m(A)) et sub-superficiels (0,8 à 1,0 m(B)) d'un Oxisol (Latossole Amarelo Distrocoeso argissólico) situé sur le plateau du Recôncavo Baiano, évaluant quels sont les paramètres de la modélisation des isothermes décrivant le mieux l'adsorption dans ce sol, et identifiant la relation entre les paramètres d'adsorption sélectionnés et les propriétés chimiques, physiques et minéralogiques des échantillons des horizons sélectionnés. L'étude a été menée dans une zone de forêt primaire de la station expérimentale de manioc et fruticulture tropicale, de l'Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola située à Conceição do Almeida, dans l'état de Bahia. Des échantillons de sol ont été prélevés à cinq endroits (deux répétitions à chaque point de collecte) dans une zone très peu ou nullement impactée, à des profondeurs de 0,0 à 0,2 et 0,8 à 1,0 m. Deux grammes de l'échantillon ont été agités pendant 24 heures puis laissés au repos pendant 12 heures. Les solutions de Zn et Co ont été préparées à partir des sels avec des solutions de  $ZnCl_2$  et  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , et à concentration croissante de 0, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80 et 100  $mg L^{-1}$ , avec l'électrolyte support  $KCl$  0,02  $mol L^{-1}$ . Les quantités de métal adsorbées ont été déterminées à partir de l'analyse des éléments dans le surnageant par spectrophotométrie d'absorption atomique, et les données ont été ajustées aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. L'analyse des coefficients de corrélation simple de Spearman fut utilisée pour sélectionner les variables indépendantes (propriétés du sol - CTCef,  $H^+ + Al^{3+}$ , H+, pH, argile, silte, C et  $Al^{3+}$ ) et vérifier l'existence d'une relation de cause à effet entre les variables dépendantes des paramètres de Langmuir ( $b$ ,  $K_L$ ), Freundlich ( $n$ ,  $K_F$ ) et Temkin ( $K_T$  et  $B$ ) en utilisant une analyse de régression (path analysis). En se basant sur les coefficients de corrélation obtenus à partir des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, il peut être vérifié que ces équations peuvent décrire l'adsorption du zinc et du cobalt, et que l'équation de Freundlich ( $r^2 > 0,99$ ) décrit le mieux les données obtenues expérimentalement dans les profondeurs étudiées; les modèles ont démontré un système favorable à l'adsorption des métaux, avec une capacité moyenne de l'adsorption pour les deux profondeurs. Il a été en outre observé que les modèles d'isotherme étudiés permettent une comparaison significative pour les sols d'une même région qui possèdent une composition chimique physique identique, et que l'analyse de régression (path analysis) se révèle un outil efficace pour l'étude de l'adsorption des métaux,  $K_F$  de Freundlich étant la variable

qui a le plus influencé l'amplitude de d'adsorption dans le sol aux deux profondeurs étudiées.

Mots-clés: métaux lourds; isothermes d'adsorption; caractéristiques des sols.

Viver, apesar das desilusões;  
Caminhar, apesar dos obstáculos;  
Lutar, apesar das barreiras;  
Acreditar acima de tudo.  
(Autor desconhecido)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Classe S de modelo de isoterma de adsorção .....	39
Figura 2 Classe L de modelo de isoterma de adsorção .....	39
Figura 3 Classe H de modelo de isoterma de adsorção.....	40
Figura 4 Classe C de modelo de isoterma de adsorção.....	40
Figura 5 Área de abrangência dos Tabuleiros Costeiros no litoral nordestino .....	45
Figura 6 Representação cartográfica geomorfológica das áreas de Tabuleiros localizados no Estado da Bahia .....	47
Figura 7 Fluxograma representativo das etapas laboratoriais para adsorção de Zinco .....	56
Figura 8 Fluxograma representativo das etapas laboratoriais para adsorção de Cobalto.....	57
Figura 9 Curva de adsorção de Zn da amostra A01, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	68
Figura 10 Curva de adsorção de Zn da amostra A02, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	68
Figura 11 Curva de adsorção de Zn da amostra A03 na prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	68
Figura 12 Curva de adsorção de Zn da amostra A04, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	68
Figura 13 Curva de adsorção de Zn da amostra A05, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	69
Figura 14 Curva de adsorção de Co da amostra A01, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	70
Figura 15 Curva de adsorção de Co da amostra A02, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	70
Figura 16 Curva de adsorção de Co da amostra A03, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	70

Figura 17 Curva de adsorção de Co da amostra A04, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	70
Figura 18 Curva de adsorção de Co da amostra A05 na prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir .....	71
Figura 19 Curva de adsorção de Zn da amostra A01 na prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	72
Figura 20 Curva de adsorção de Zn da amostra A02, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	72
Figura 21 Curva de adsorção de Zn da amostra A03 na prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	72
Figura 22 Curva de adsorção de Zn da amostra A04, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	72
Figura 23 Curva de adsorção de Zn da amostra A05 na prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	73
Figura 24 Curva de adsorção de Co da amostra A01 na prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	74
Figura 25 Curva de adsorção de Co da amostra A02, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	74
Figura 26 Curva de adsorção de Co da amostra A03 na prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	74
Figura 27 Curva de adsorção de Co da amostra A04, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich .....	74
Figura 28 Curva de adsorção de Co da amostra A05, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich. ....	75
Figura 29 Curva de adsorção de Zn da amostra A01, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	76
Figura 30 Curva de adsorção de Zn da amostra A02, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	76
Figura 31 Curva de adsorção de Zn da amostra A03, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	76
Figura 32 Curva de adsorção de Zn da amostra A04, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	76
Figura 33 Curva de adsorção de Zn da amostra A05, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	77

Figura 34 Curva de adsorção de Co da amostra A01, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	78
Figura 35 Curva de adsorção de Co da amostra A02, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	78
Figura 36 Curva de adsorção de Co da amostra A03, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	78
Figura 37 Curva de adsorção de Co da amostra A04, prof. 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin .....	78
Figura 38 Curva de adsorção de Co da amostra A05, prof., 0,0- 0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B)no modelo de Temkin.....	79
Figura 39 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Zn, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0 – 0,2m) .....	91
Figura 40 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Zn, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8 – 1,0m).....	91
Figura 41 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Zn, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0-0,2m).....	92
Figura 42 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Zn, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m). .....	92
Figura 43 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Zn, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0-0,2m).....	93
Figura 44 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Zn, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m).....	93
Figura 45 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Co, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,0-0,2m). .....	96
Figura 46 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Co, em função da $CTC_{ef}$ , C, $Al^{+3}$ , $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m) .....	96

Figura 47 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Co, em função da  $CTC_{ef}$ , C,  $Al^{+3}$ ,  $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0-0,2m)..... 97

Figura 48 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Co, em função da  $CTC_{ef}$ , C,  $Al^{+3}$ ,  $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m).. 97

Figura 49 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Co, em função da  $CTC_{ef}$ , C,  $Al^{+3}$ ,  $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, camada superficial (0,0-0,2m)..... 98

Figura 50 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Co, em função da  $CTC_{ef}$ , C,  $Al^{+3}$ ,  $H^+ + Al^{+3}$ , Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m)..... 98

## LISTA DE FOTOS

- Foto 1 Estação Experimental de Fruticultura Tropical da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola, em Conceição do Almeida-BA ..... 50
- Foto 2 Localização geográfica da área de estudo, na Estação Experimental da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola em Conceição do Almeida-BA... 51
- Foto 3 Local de mata nativa da EBDA, onde foram coletas as amostras de solo... 52
- Foto 4 Um dos pontos de coleta das amostras na Área de Mata da Estação Baiana de Desenvolvimento Agrícola, em Conceição de Feira-BA, 2009. .... 52
- Foto 5 Coleta das amostras de solo na camada superficial de 0-0,2 m ..... 53

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Classificação da capacidade de adsorção com base em $K_f$ , ajustado segundo IBAMA, 1991 .....	35
Quadro 2 Demonstrativo da relação RL e processo de adsorção referente a isoterma de Langmuir.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Caracterização dos atributos físico químico de um Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano, das camadas superficial (0,0-0,2m) e subpuberficial (0,8-1,0m).....	63
Tabela 2 Metais presentes em um Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano, nas camadas superficial (0,0-0,2m) e subpuberficial (0,8-1,0m).....	65
Tabela 3 Coeficientes das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin obtidos para descrição da adsorção de Zn em um Latossolo Amarelo coeso dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano no ano de 2009.....	81
Tabela 4 Coeficientes das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin obtidos para descrição da adsorção de Co em um Latossolo Amarelo coeso dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano no ano de 2009.....	81
Tabela 5 Valores de $1/n$ de Freundlich para determinação do processo de adsorção de Zn e Co nas amostras do solo.....	84
Tabela 6 Relação do RL, modelo de Langmuir, e o processo de adsorção de Zn nas prof. 0,0-0,2 m e 0,8-1,0 m.....	86
Tabela 7 Relação do RL, modelo de Langmuir, e o processo de adsorção de Co nas prof. 0,0-0,2 m e 0,8-1,0 m.....	86
Tabela 8 Valores dos coeficientes de correlação simples entre os parâmetros de adsorção obtidos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para zinco e cobalto e os atributos químicos e físicos do solo nas duas profundidades.....	88
Tabela 9 Valores dos coeficientes de determinação (CD) e dos efeitos da variável residual (EVR) da análise de trilha para a capacidade de adsorção ( $b$ ), energia de adsorção de Langmüir ( $K_L$ ), capacidade tampão máxima ( $KL_b$ ), as constantes $n$ e $K_F$ de Freundlich e as constantes $K_T$ capacidade de adsorção e $B$ energia de ligação de Temkin. ....	89

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>28</b>
2.1 METAIS PESADOS: aspectos gerais.....	28
2.2 METAIS PESADOS NO SOLO .....	29
2.3 TEORES, FORMAS E DISPONIBILIDADE DE ZINCO E COBALTO EM SOLOS.....	31
<b>2.3.1 Zinco.....</b>	<b>32</b>
<b>2.3.2 Cobalto.....</b>	<b>34</b>
2.4 ADSORÇÃO DE METAIS.....	35
2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	39
<b>2.5.1 Isotermas de Langmüir .....</b>	<b>42</b>
<b>2.5.2 Isotermas de Freundlich .....</b>	<b>43</b>
<b>2.5.3 Isotermas de Temkin.....</b>	<b>43</b>
2.5 INTERAÇÃO ATRIBUTOS DO SOLO E METAIS PESADOS.....	44
2.6 SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS DA FORMAÇÃO BARREIRAS ...	46
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
3.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS DA ÁREA DE ESTUDO .....	51
3.2 SOLO UTILIZADO: SORVENTE .....	53
3.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS .....	55
3.4 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS .....	56
3.5 PARÂMETROS DA ADSORÇÃO.....	59
3.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
4.1 CARCATERÍSTICAS DOS ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO ESTUDADO .....	63

4.2 CURVAS DE ADSORÇÃO SEGUNDO AS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN .....	67
4.3 RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR ( $b$ , $K_F$ , $K_{L_b}$ ), FREUNDLICH ( $K_F$ , $n$ ) E TEMKIN ( $K_T$ , $B$ ) E OS ATRIBUTOS DO SOLO .....	88
4.3.1 Relação constantes de adsorção do Zn e os atributos do solo .....	90
4.3.2 Relação constantes de adsorção do Co e os atributos do solo .....	95
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>100</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>111</b>
APÊNDICE A DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA DO SOLO ESTUDADO .....	112
APÊNDICE B CONCENTRAÇÃO E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 01 .....	114
APÊNDICE C CONCENTRAÇÃO E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 02 .....	115
APÊNDICE D CONCENTRAÇÃO E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 03 .....	116
APÊNDICE E CONCENTRAÇÃO E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 04 .....	117
APÊNDICE F CONCENTRAÇÃO E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 05 .....	118

## 1 INTRODUÇÃO

Os solos coesos dos Tabuleiros Costeiros, que foram identificados primeiramente na região de Campos, no estado do Rio de Janeiro, estão distribuídos por quase toda faixa costeira do Brasil, desde o Amapá até o vale do rio Paraíba do Sul, em São Paulo. Estes solos estão localizados nos depósitos de sedimentos do Grupo Barreiras, geologicamente relacionados com os depósitos sedimentares do período Terciário, constituindo a unidade geomorfológica dos Tabuleiros Costeiros, que ocupam a faixa litorânea e parte da faixa sublitorânea de quase toda a Costa Oriental e Setentrional do Brasil. São sedimentos tipicamente com baixos teores de ferro, bem desenvolvidos, de mineralogia caulinítica, com processo de argiluviação e esqueleto quartzoso mal selecionado, o que favorece, sobremaneira, o adensamento dos solos deles originados (JACOMINE, 1996; REZENDE et al., 2002).

As principais características dos solos dos tabuleiros são: profundos, álicos, com baixa capacidade de troca catiônica, baixa saturação de bases, pouca diferença morfológica entre os horizontes, pouca agregação, com alta percentagem de argila dispersa em água e a presença freqüente de camadas coesas. Isso se deve ao adensamento natural, que tem origem em etapas genéticas de formação do solo devido a diferentes processos como: ajuste de partículas de argila face a face; perda argilosa da camada superficial para as subjacentes; compostos orgânicos pouco polimerizados; presença de sílica secundária, ferro e alumínio dispersos nos microporos e alteração da estrutura do solo devido aos ciclos de umedecimento e secagem (JACOMINE, 1996; PONTE; RIBEIRO, 1990; REZENDE et al., 2002).

A presença desses horizontes pedogenéticos de caráter duro no perfil do solo afeta as relações entre drenagem, teor de água disponível, aeração, temperatura, penetração radicular e absorção de nutrientes, com reflexos negativos na produção agrícola, atuando assim, como um inibidor físico potencial. Por outro lado, além desses problemas associados à coesão, a acidez hidrolítica e trocável dos solos coesos dos tabuleiros aumentam ao longo do perfil (o pH varia de moderadamente ácido na superfície a fortemente ácido na subsuperfície), constituindo também um inibidor

químico do desenvolvimento radicular e da atividade microbiana (REZENDE, 1997; REZENDE, 2000; SOUZA, 1997)

Para Malavolta (1980), sintomas de deficiência de micronutrientes são frequentemente observados nas principais culturas em várias regiões do Brasil, devido a pouca reserva e à baixa disponibilidade no solo. Assim, Harte (1991), Machado e Pavan (1987) consideram que a adsorção constitui o processo mais importante a ser considerado nos estudos de disponibilidade dos micronutrientes para as plantas. O mais importante processo químico a influenciar o comportamento e a biodisponibilidade de metais em solos está associado à adsorção de metais da fase líquida na fase sólida. Esses processos controlam a concentração de íons metálicos e seus complexos na solução do solo e exercem grande influência no seu acúmulo em plantas.

Para Sposito (1989), entende-se por adsorção a concentração de espécies iônicas ou moleculares na interface entre a fase sólida e a solução da fase aquosa. O adsorvato é a matéria que se acumula em um arranjo bidimensional na interface e o adsorvente é a superfície sólida onde ocorre o acúmulo de adsorvato.

A adsorção de íons na superfície das partículas do solo envolve a formação de complexos de superfície. Na condição de não existir molécula de água interposta entre o grupo funcional da superfície e o íon a tal grupo ligado, forma-se um complexo de esfera interna (inner sphere), envolvendo, predominantemente, ligações covalentes (mais estáveis). De outra forma, se houver pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional e o íon, haverá a formação do complexo externo (outer sphere), envolvendo, exclusivamente, ligações eletrostáticas (pouco estáveis) (SPOSITO, 1989).

A magnitude da adsorção depende da quantidade de constituintes com capacidade de sorver moléculas neutras ou carregadas eletricamente. Nos solos de regiões tropicais e subtropicais, os óxidos de ferro mal cristalizados, a quantidade de alumínio substituindo ferro, e em menores quantidades, os óxidos bem cristalizados e a caulinita são os principais responsáveis por esse fenômeno (FONTES; WEED, 1996).

O modelo de disponibilização de nutrientes para as plantas considera dois compartimentos interligados: a solução do solo, que constitui o fator intensidade (I), e a fase sólida, que armazena os nutrientes que abastecem a solução, por isso denominado fator quantidade (Q). A cinética de como o primeiro compartimento é

abastecido pelo segundo, chamado fator capacidade (C), representa o poder-tampão, ou a taxa de recomposição do I pelo Q, a qual é controlada pela energia de ligação do elemento em Q e pela difusividade para I (GATIBONI et al., 2002). Quanto maior o valor de Q, menor a energia de ligação do elemento com os colóides inorgânicos, uma vez que os sítios de maior afeição já estão saturados. A eficiência dos métodos de fertilização depende da forma físico-química em que o elemento está inserido em Q e do acesso do extrator a essa forma.

As isotermas de adsorção, que descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final, são úteis para quantificar a adsorção de íons ao solo. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente. Os dados de adsorção normalmente são fornecidos sob a forma de isotermas (BOHN et al., 1979).

As equações de Langmuir, Freundlich e Temkin têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo. A equação de Langmuir baseia-se nas suposições de que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, e a adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. Esta equação permite estimar o valor da constante relacionada à energia da ligação entre o elemento ou composto e a fase sólida coloidal do solo, além de estimar sua adsorção máxima.

Laverdière e Karam (1984) sugerem o termo “capacidade tampão máxima” ( $K_L b$ ), definido como o produto das constantes de Langmuir K e b, para exprimir o aumento na quantidade adsorvida do elemento por unidade de aumento em sua concentração na solução em equilíbrio. Solos com altos valores de  $K_L b$  apresentam alta capacidade de adsorção de determinado elemento, tornando-o, assim, pouco disponível para as plantas.

A equação de Freundlich descreve que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir.

Outra equação utilizada para descrever a adsorção é a de Temkin, a qual se baseia no fato das constantes de afinidade do íon pelo adsorvente decrescerem, linearmente, com o aumento da saturação da superfície do adsorvente pelo adsorvato.

Diversos autores têm utilizado as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para descrever a adsorção de metais pesados em solos. Para Singh (1971), as equações de Langmuir e Freundlich adequaram-se à adsorção dos metais em caulinita e em montmorilonita, sendo melhor o ajuste do modelo de Freundlich.

Cunha, Camargo e Kinjo (1994), observando a aplicabilidade dos três modelos Langmuir, Freundlich e Temkin em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos do estado de São Paulo para o zinco, verificaram melhor ajuste para a isoterma de Freundlich, seguida respectivamente, pela de Langmuir e de Temkin.

Estudos realizados por Naidu, Bolan e Tiller (1994) sobre o comportamento de metais pesados no solo têm comprovado que a adsorção destes elementos depende da natureza da fase sólida e da proporção dos seus constituintes, além das propriedades e espécies metálicas presentes na fase líquida. As equações desenvolvidas por Langmuir, Freundlich e Temkin são facilmente aplicáveis para adsorção de quaisquer íons pelo solo e têm a vantagem de fornecer parâmetros que possam ser relacionados com propriedades dos solos. Para Syers et al. (1973), a maior vantagem do uso da equação de Langmuir está na possibilidade de calcular um máximo de adsorção e um termo relativo de energia de ligação.

Nos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e nas periferias das argilas silicatadas, os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de grupamentos hidroxila. Nestes sítios, a adsorção do cobalto pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas. Nos argilominerais expansivos, os grupos funcionais podem ocorrer nos espaços entre as camadas octaédricas presentes em suas estruturas cristalinas. Neste caso, acredita-se que o metais sejam fortemente adsorvidos, formando complexos de esfera interna (SPOSITO, 1989).

A dinâmica do zinco e do cobalto no solo está diretamente relacionada com diferentes atributos presentes nesse. Assim, a capacidade de troca catiônica (CTC) elevada proporciona uma maior retenção do metal no solo. Disso decorre uma relação direta entre a adsorção do metal e o teor de matéria orgânica do solo, uma vez que esta responde, em média, por 30 a 65% da CTC dos solos minerais (FERREIRA; CRUZ, 1991). Complementando, Cavallaro e McBride (1984) evidenciam que, com o aumento do pH do solo, o zinco é mais adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn.

De acordo com Amaral Sobrinho et al. (1993), apesar da influência do pH do solo na adsorção dos metais, os elementos relativamente móveis como o Zn, encontram-se, predominantemente, nas frações solúvel, trocável e associada a carbonatos, enquanto os de baixa mobilidade estão ligados às frações óxidos de Fe e de Mn, orgânica e residual.

Para King (1988), os atributos do solo que mais influenciam a capacidade de adsorção de cádmio no solo, são os teores de matéria orgânica e de óxidos de Fe e Al, a capacidade de troca de cátions, o pH, a força iônica da solução, a superfície específica e a mineralogia.

Estudando a aplicabilidade da isoterma de Langmuir na adsorção de zinco em quatro ultissols, Schuman (1975) considera que essa equação é adequada para descrever a adsorção do zinco, concluindo que solos com alto conteúdo de matéria orgânica e argila têm capacidades de adsorção mais elevadas do que solos arenosos com pouca matéria orgânica.

Considerando que as deficiências de Zn e Co situam-se dentre as mais importantes em solos bastantes intemperizados, os mecanismos de adsorção desses micronutrientes nestas condições são importantes para previsão de disponibilidade.

Este trabalho objetivou estudar a adequação dos modelos das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin, para descrever a adsorção de Zn e Co em amostras superficiais (0 - 20cm) e subsuperficiais (80 - 100cm), de um Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico, localizado no Tabuleiro do Recôncavo Baiano, avaliando quais os parâmetros obtidos dos modelos das isotermas que melhor descrevem a adsorção nesse solo, e identificar a relação entre os parâmetros de adsorção selecionados e os atributos químicos e físicos das amostras dos horizontes selecionados.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 METAIS PESADOS: aspectos gerais

Metais pesados é um termo largamente empregado para identificar um grande número de elementos e suas forma iônicas que pertencem ao grupo de transição e não-transição encontrados na tabela periódica, com densidade atômica maior que  $6 \text{ g cm}^{-3}$ . O termo contempla metais, não-metais (selênio) e semimetais. Normalmente, são associados a toxidez, poluição e contaminação de diferentes esferas terrestres, porém, em baixas concentrações, alguns metais pesados, são considerados micronutrientes essenciais a organismos vegetais e animais (ALLOWAY, 1995; OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Os metais pesados na superfície da Terra têm como fonte primária a composição das rochas, ou seja, origem litológica. Porém, processos pedogenéticos e antropogênicos contribuem de forma expressiva na incorporação e distribuição dos metais nos diferentes ecossistemas terrestres. Segundo Soares (2004), Kerbany (2004) e King (1996), alguns metais pesados atuam como micronutrientes para as plantas, como, por exemplo: o cobre, o molibdênio, o níquel e o zinco. Outros contribuem na fixação simbiótica do nitrogênio atmosférico, como o caso do cobalto e do molibdênio, além da existência de metais que são essenciais aos organismos animais como o arsênio, cobalto, cromo, molibdênio, cobre, selênio e zinco.

McBride (1994) complementa afirmando que, dependendo da concentração do metal pesado presente na natureza, esse pode ser considerado tóxico ou não, chamando atenção para a ocorrência de toxidez em altas concentrações. Elenca ainda os metais mais tóxicos: mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, níquel e cobalto, sendo os três últimos considerados prejudiciais às plantas apenas em elevados teores.

Guilherme et al. (2005) e Abreu, Abreu e Berton (2002) enfatizam que, em alguns metais presentes no solo, o seu estado de oxidação indica as principais interações a que o metal está exposto, influenciando na sua estabilidade, mobilidade,

biodisponibilidade e poder de toxicidade. Salienta ainda que, além da sua toxicidade estar relacionada com as suas propriedades físico-químicas, uma das peculiaridades dos metais é a sua não biodegradabilidade, o que faz com que estes sejam diferenciados de outros elementos contaminantes ou poluentes do solo de origem orgânica.

Para McBride (1994), o metal presente ou introduzido no solo pode formar complexos *inner sphere* (esfera interna) ou *outer sphere* (esfera externa) com frações orgânicas ou inorgânicas, o que determinará se esse estará mais móvel e biodisponível para os diversos compartimentos do ecossistema.

## 2.2 METAIS PESADOS NO SOLO

Os metais pesados no solo têm como causa primária os constituintes metálicos solubilizados do material de origem ou fração litogênica. Além da presença desses elementos no solo por fontes naturais, a acumulação de metais por meio de atividades humanas, como deposição de resíduos industriais e urbanos, aplicação de defensivos agrícolas (fertilizantes minerais e corretivos para acidez), acumulação de metais tóxicos por deposição atmosférica ou processos de irrigação que adicionam elementos químicos ao solo, que, em elevadas concentrações, comprometem a qualidade bioecológica (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; RAIJ; ABREU; ABREU; BERTON, 2002; MEURER, 2006).

Kabata-Pendias e Pendias (2001), Matos (1996) e Oliveira e Mattiazzo (2001), enfatizam que a maior ou menor mobilidade, atividade e biodisponibilidade dos metais pesados, é determinada pelos atributos do solo, como teores e tipos de argila, pH, temperatura, reações de oxiredução, equilíbrio ácido-base, complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos, composição e força iônica da solução do solo, precipitação, dissolução da fase sólida, competição com outros metais e CTC. Complementam, ainda, que as interrelações que ocorrem na interface solo-solução são muito complexas por envolverem diversas reações com a fase orgânica e inorgânica, por meio de

reações de sorção e dessorção, precipitação e dissolução, complexação e reação redox.

O solo é inerentemente heterogêneo em suas propriedades. Dessa forma, a força de ligação dos metais pesados às partículas sólidas dependerá da mineralogia quanto da presença de aluminossilicatos e óxidos, oxidróxidos de ferro, alumínio e manganês; do pH; do grau de cristalização dos minerais presentes; da quantidade e teor da matéria orgânica existente; do tempo de ligação do metal com os sítios de contato, entre outros. Assim, os metais podem apresentar-se como íons em solução (complexos solúveis com ligantes orgânicos ou com ânions inorgânicos), ou como formas trocáveis retidas por forças eletrostáticas (adsorção não-específica), podendo também fazer parte da estrutura de minerais do solo, precipitados ou complexados (SPOSITO, 1989; BERTON, 2000; RAIJ; ABREU; ABREU; BERTON, 2002).

Sposito (1989) reforça ainda que os metais pesados podem ser adsorvidos especificamente por meio de ligações covalentes, podendo apresentar-se oclusos em óxidos de ferro, alumínio e manganês, pois estes são tidos como 'sequestradores' de metais pesados.

Segundo Kabata-Pendias (1995), as espécies em estados solúveis, trocáveis ou quelatadas de metais pesados no solo se manifestam com maior mobilidade e fitodisponibilidade. Schnoor (2002) corrobora enfatizando que os metais prontamente biodisponíveis para serem absorvidos pelas plantas são o níquel, cádmio, arsênio, selênio e cobre. Os moderadamente disponíveis são o cobalto, o manganês e o ferro, chamando atenção que o chumbo, o cromo e o urânio necessitam da presença de agentes complexantes para se tornarem disponíveis às plantas.

Para Oliveira e Mattiazzo (2001), nas regiões tropicais, devido a predominância de solos altamente intemperizados, sob regime de temperatura e índice pluviométrico elevados, existe uma tendência maior de mobilidade dos metais. Hue (1995) e Amaral Sobrinho et al. (1998) em estudo com o Zn, observaram grande mobilidade deste no solo, enfatizando o primeiro que, de todos os metais pesados, o Zn é o que apresenta maior potencial de lixiviação.

Simão e Siqueira (2001) afirmam que o cádmio, o zinco, o manganês e o níquel na forma bivalente são altamente hidratáveis e trocáveis, apresentando maior mobilidade no solo que o chumbo, o cobre e o cromo.

A presença da matéria orgânica é reconhecida pela significativa participação nos processos físicos, químicos e biológicos edáficos, essenciais a sustentabilidade da produtividade agrícola e de ecossistemas naturais ou antropizados, além da sua atuação no ciclo do carbono. Na presença de metais pesados no solo, apresenta significativa atração química, devido, principalmente, a grande quantidade de grupos fenólicos e carboxílicos existentes na sua superfície, que se manifestam a partir de complexos de esfera interna ou externa, além de atuar também como agente quelante, que pode atuar interferindo diretamente na mobilidade e disponibilidade dos metais no solo (CANELLAS et al., 2001).

De acordo com Raij (1991) e Casagrande(1997), através da propriedade da interação metal/matéria orgânica, por meio de processos de mineralização e imobilização por complexação ou quelação, o material húmico pode regular a biodisponibilidade dos metais na solução do solo, fazendo com que metais formem estruturas estáveis através de ponte de ligação de grupos funcionais carboxílicos ou hidroxílicos presentes na matéria orgânica, tornando-se assim, indisponíveis às culturas.

Desta forma, vários fatores atuam nas diferentes dinâmicas de um determinado metal pesado no solo, sendo as partículas de argila, matéria orgânica, hidróxido de ferro, alumínio, manganês e quelatos solúveis, fatores preponderantes na determinação do seu equilíbrio na solução do solo (BERTON, 2000).

### 2.3 TEORES, FORMAS E DISPONIBILIDADE DE ZINCO E COBALTO EM SOLOS

Nos diferentes ecossistemas terrestres, os metais pesados sempre se fizeram presentes, ocasionando assim, uma variedade de formas, teores e biodisponibilidade em diferentes condições e ambientes (SOARES, 2004). Diante deste cenário natural

tão diversificado, complexo e influenciado por uma significativa diversidade de interrelações, os metais pesados se apresentam de forma específica para cada área da superfície terrestre, levando em consideração tempo de intemperismo, material de origem, processos de formação do solo, conjuntamente com as condições espaciais relacionadas a fatores geomorfológicos e climáticos.

Complementando, Camargo, Alleoni e Casagrande (2001) enfatizam que os metais no solo podem ser classificados como de origem litológica ou antropogênica. Assim, dependendo dos processos pedogenéticos sobre o material de origem ou das atividades exercidas pelo homem sobre o solo, este terá aumento ou diminuição nos teores, formas e disponibilidade nas diferentes áreas do planeta.

Muitos metais são considerados micronutrientes, sendo incluídos no ciclo bioecológico de diferentes espécies vegetais e animais, apresentando papel essencial na nutrição de plantas. Porém, sua alta concentração na solução do solo pode apresentar poder de toxicidade, mesmo porque, o solo é um sistema dinâmico e aberto em que reações de *feedback* são constantes ao longo do tempo. Assim, o zinco e o cobalto, considerados metais pesados, por possuir densidade superior a  $6 \text{ g cm}^{-3}$ , mais especificamente  $7,133 \text{ g cm}^{-3}$  e  $8,9 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente (KING, 1996; BERTON, 2000; CAMARGO, ALLEONI; CASAGRANDE, 2001), dependendo da forma, teor e disponibilidade na solução do solo, podem ser prejudiciais ou essenciais a determinados organismos vivos.

### 2.3.1 Zinco

O zinco (Zn) é um micronutriente essencial aos vegetais e animais, inclusive ao homem. Na Tabela Periódica, é classificado como elemento de transição do grupo IIB, de número atômico 30 e peso atômico 63,57, tendo uma densidade  $7,133 \text{ g cm}^{-3}$ , o que o caracteriza como metal pesado. No solo, seu teor total pode variar de 10 a  $300 \text{ mg Kg}^{-1}$  (PAIS; JONES, 1997).

Raij (1991) ressalta que o Zn, na natureza, é encontrado, principalmente, em rochas graníticas e basálticas, em concentrações que variam de 40 a 100 mg Kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Nas rochas, o elemento se apresenta como sulfetos, porém pode ocorrer em silicatos através de substituição isomórfica com o Mg<sup>+2</sup>. Quando solubilizado, através dos processos intempéricos, origina o íon Zn<sup>+2</sup>.

O Zn é introduzido no solo através de diversos fatores, pois o aporte atmosférico mundial deste elemento, proveniente das atividades industrial e forças naturais anômalas (vulcanismo), é da ordem de 1.372.000 mg ano<sup>-1</sup>. Os fertilizantes fosfatados contêm de 50 a 140 mg Kg<sup>-1</sup>; os calcários, de 10 a 450 mg Kg<sup>-1</sup>, e os pesticidas, de 1,3 a 25 mg Kg<sup>-1</sup>. Nessa perspectiva, as formas mais comuns encontradas no solo são: livre (Zn<sup>+2</sup>) e complexadas: Zn(OH)<sub>2</sub> e Zn(CO)<sub>3</sub>, Zn(PO<sub>4</sub>) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

No solo, o Zn é encontrado adsorvido a minerais, complexado a compostos orgânicos solúveis, retido em sítios da matéria orgânica, oclusos em sesquióxidos hidratados, na forma de precipitados, imobilizado em restos inorgânicos ou orgânicos e nas estruturas cristalinas de minerais primários e secundários. Na forma trocável, encontra-se associado aos óxidos e argilas; na matéria orgânica, ocorre tanto complexado aos ácidos fúlvicos, quanto na forma trocável (ADRIANO, 1986; SPOSITO, 1989).

Oliveira et al. (1999), em estudo realizado em Nova Zelândia, demonstraram que, quando estas foram submetidas ao fracionamento de zinco, a participação de cada fração, quanto ao Zn total, diferenciou-se entre solos. Assim, constataram que em média 3% do Zn total encontra-se na forma trocável, 5%, complexado na matéria orgânica, 9, 18 e 24 %, associados a óxidos de Mn, de Fe amorfo e cristalino, respectivamente, sendo que a fração residual perfazia 40%.

Alloway (1995) define os valores críticos de fitotoxicidade para o zinco na faixa de concentração total entre 70 a 400 mg Kg<sup>-1</sup>. Já Kabata-Pendias e Pendias (2001), determinam a faixa de concentração de 100 a 400 mg kg<sup>-1</sup> para o início do poder de toxidez deste elemento nos vegetais.

McBride (1994) observou que, em solos ácidos, o Zn<sup>+2</sup> forma ligações eletrostática com a argila e a matéria orgânica, porém, em solos com valores elevados

de pH, é adsorvido por óxidos e aluminossilicatos, além da complexação com a matéria orgânica, fazendo com que sua solubilidade diminua e, assim, sua biodisponibilidade.

Carvalho, Vilas-Boas e Fadigas (2010) verificaram em Latossolos Amarelo Distrocoeso argissólico encontrados na região dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano, forte correlação do Zn com o ferro, manganês e elementos de transição (cobre e o cromo).

### **2.3.2 Cobalto**

O cobalto (Co) é um nutriente essencial aos vegetais da família das leguminosas e aos animais, inclusive os seres humanos, fazendo parte como componente essencial da vitamina B12. Na Tabela Periódica é classificado como elemento metal de transição, localizado no grupo VIII B, de número atômico 27 e massa atômica 59 uma, tendo densidade de  $8,9 \text{ g/cm}^{-3}$ , o que o caracteriza como metal pesado. No solo, seu teor total pode variar na faixa de 1,0 a 40  $\text{mg Kg}^{-1}$ , mas nem todo esse valor está biodisponível às plantas, dependendo do pH, partículas sólidas, e outros fatores presentes no solo (PAIS; BENTON JONES, 1997).

Em geral, o teor de cobalto no solo se encontra diretamente relacionado com o material de origem, geralmente associado a rochas com Arsênio (As), Enxofre, (S) e Selênio (Se), além de associar-se, de forma mascarada, a vários minerais de ferro. Sua concentração total na interface solo\solução pode variar na faixa de 0,05 a 300  $\text{mg.Kg}^{-1}$  (SMITH; PATERSON, 1990). Berton (2000) salienta que os solos do território brasileiro são pobres em relação a diversos micronutrientes, salientando a baixa quantidade de Co, sendo este recomendado para os diversos tipos de solo das regiões do Brasil, independente do pH. Enfatiza, ainda, que as principais fontes de adubação deste elemento são os sulfatos de cobalto ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e os nitratos de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), que apresentam em sua composição, em média, um percentual de 18  $\text{mg Kg}^{-1}$ .

Segundo Pais e Berton Jones (1997) e Kabata-Pendias e Pendias (2001), o cobalto, no ambiente, se apresenta em estado de oxidação nas formas de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ , ou ainda fazendo parte de complexos de cobalto. Kabata-Pendias (1995) diz que, em ambiente com pH ácido, esse elemento exibe relativa mobilidade, principalmente na presença de óxidos de ferro, manganês e argila mineral, devido a alta afinidade do Co por essas partículas do solo. Sua mobilidade e biodisponibilidade também são fortemente influenciadas quando o solo se encontra rico em matéria orgânica.

O cobalto presente nos óxidos, hidróxidos e carbonatos em condições de pH alcalino se tornam insolúveis, dificultando a mobilidade do elemento no solo. Porém, os quelatos orgânicos de cobalto apresentam forte mobilidade e translocação nos horizontes dos solos, podendo estar biodisponível para as plantas.(ALLOWAY, 1990). Assim, a prática da calagem nos solos diminui a disponibilidade do cobalto, enquanto que a acidez tende a contribuir com o conteúdo do elemento disponível na solução do solo (BEENSON *et al.*, 1947; WRIGHT; LAWTON, 1954; EKMAN *et al.*, 1952 apud MARCONDES; CAÍRES, 2005).

A ausência do Co no solo tem como consequência diminuição da fixação do  $\text{N}_2$  pelas bactérias *Rhizobium*, presentes nos nódulos de leguminosas, com repercussão negativa na produtividade, pois o Co conjuntamente com o Mo são micronutrientes que exercem papel fundamental na fixação do nitrogênio por via simbiótica (MENGEL; KIRKBY, 2001).

Mc Bride (1994) salienta que, dentre os metais pesados com maior poder de toxicidade, encontram-se mercúrio (Hg), chumbo(Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni) e cobalto (Co), sendo os três últimos denominados elementos de fitotoxicidade, quando encontrados acima da quantidade crítica presente na solução do solo.

## 2.4 ADSORÇÃO DE METAIS

Adsorção se refere a concentração de determinado elemento ou substância na zona de interfase do adsorvente (fase sólida do solo) e o adsorvato (solução do solo)

(SPOSITO, 1989). Esse processo é responsável pela disponibilidade de elementos tóxicos, sendo considerado um dos mais importantes em controlar a concentração de íons e elementos complexados na solução do solo, além da influência significativa do seu acúmulo em plantas (CASAGRANDE, 2001).

Alloway (1990) complementa que a interação entre as formas químicas dos metais na solução do solo e a superfície específica de argilominerais e colóides orgânicos presentes na fase sólida do solo é o principal processo que interfere na disponibilidade de metais. Porém, a concentração do metal na solução do solo, o pH, a adsorção de ânions e a competição pelo sítio de adsorção entre outros cátions, interferem diretamente nesse processo.

A magnitude da adsorção depende da quantidade de constituintes do solo com capacidade de sorver moléculas neutras ou carregadas eletricamente. Nos solos de regiões tropicais e subtropicais, os óxidos de ferro mal cristalizados, a quantidade de alumínio substituindo ferro, e, em menores quantidades, os óxidos bem cristalizados e a caulinita são os principais responsáveis por esse fenômeno sendo, porém, dependentes da força iônica do meio e do pH que modificam as cargas dos colóides (NAIDU; BOLAN; TILLER, 1994; FONTES; WEED, 1996).

De acordo com o IBAMA (1990) a capacidade de adsorção do metal pesado ser determinado pelo valor de  $K_F$  (Freundlich), em que quanto maior essa constante, maior a capacidade de adsorção do adsorvente pelo adsorvato. Assim, segue no Quadro 1, a classificação para os valores de  $K_F$  segundo IBAMA (1990) para avaliação de agentes metais pesados no solo.

Quadro 1 Classificação da capacidade de adsorção com base em  $K_f$ , ajustado segundo IBAMA, 1991

Adsorção do metal	Valor do $K_F$
Pequena adsorção	$>0$ e $\leq 24$
Média adsorção	$\geq 25$ e $\leq 49$
Grande adsorção	$\geq 50$ e $\leq 149$
Elevada adsorção	$> 150$

Fonte: IBAMA, 1990

A adsorção de cátions metálicos através da adsorção específica por meio de ligação covalente é o principal mecanismo de adsorção de metais pesados na superfície de óxidos, oxidróxidos, hidróxidos, silicatos amorfos, caulinita e colóides orgânicos (SPARK; WELLS; JOHNSON, 1995; McBRIDE, 1989).

Na superfície específica da caulinita e dos óxidos, os metais podem ser adsorvidos através de ligações eletrostáticas ou formando interações com o oxigênio da estrutura mineral por ligações covalentes ou parcialmente covalentes (SPARK; WELLS; JOHNSON, 1995).

Os óxidos de Al, Fe e Mn são os principais constituintes do solo relacionados a reações de adsorção. Resultados têm mostrado (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004) que algumas espécies metálicas podem ser adsorvidas, em maiores quantidades, em estruturas iônicas complexadas na matéria orgânica de solos. A capacidade de adsorção de zinco em óxidos de ferro e alumínio é, respectivamente, 7 a 26 vezes mais elevada em relação à capacidade de troca catiônica do solo a pH 7,0.

A adsorção de íons na superfície das partículas do solo envolve a formação de complexos de superfície. Na condição de não existir molécula de água interposta entre o grupo funcional da superfície e o íon a tal grupo ligado, forma-se um complexo de esfera interno (inner sphere) que envolvem, predominantemente, ligações covalentes (mais estáveis), enquanto que havendo pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional e o íon, haverá a formação do complexo externo (outer sphere), que envolvem, exclusivamente, ligações eletrostáticas (pouco estáveis) (SPOSITO, 1989).

A substituição isomórfica do Fe por Al na estrutura da goethita e hematita é bastante comum e, como resultado, verificam-se mudanças no tamanho da cela unitária e cristalinidade de partícula. Normalmente o maior grau de substituição isomórfica nos óxidos de ferro está associado a solos mais intemperizados com maior atividade de alumínio (MELO *et al.*, 2001).

Vale considerar a influência dos metais pesados no processo de adsorção superficial: a superfície dos minerais secundários possui uma camada primária de íons adsorvidos em excesso. Esta é neutralizada por uma camada secundária de contraíons presente na solução. Os contaminantes coprecipitados por adsorção superficial podem ser removidos pelos processos de troca iônica (SPOSITO, 1989).

Complementa ainda, que os argilominerais possuem sítios negativos de adsorção onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas; os metais podem ser complexados com compostos orgânicos, adsorvidos ou oclusos em carbonatos ou óxidos de ferro, alumínio e manganês. O pH possui forte influência na adsorção de metais pesados, já que em conjunção com condições redutoras do meio, determina o equilíbrio entre as formas mais móveis, de mais baixas valências, e menos solúveis de mais altas valências.

Backes *et al.* (1995), estudando a adsorção de Co em óxidos sintéticos, verificaram que esse processo é maior em óxidos de Mn que em óxidos de Fe. Observaram ainda, quanto ao Fe, que a sua adsorção é maior quando os óxidos de Fe estão mal cristalizados, em forma de ferrihidryte, do que como goethite.

Coloca ainda que a maior ou menor adsorção dos metais na superfície dos colóides do solo depende da sua natureza definida pelos grupos funcionais existentes, formados pela interface solução do solo/constituintes sólidos. Os principais componentes da fração dispersa coloidal dos solos são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio).

Shuman (1975) observou que a adsorção de metais varia com o grau de cristalinidade dos óxidos de Fe e Al presente nos solos. Assim, verificou que a CTC dos óxidos amorfos era 100 vezes maior que a dos óxidos cristalinos com possibilidade de adsorver 10 vezes mais metais do que as formas cristalinas.

Nascentes (2006) sustenta que a adsorção não específica em solos ocorre, principalmente, nos argilominerais, que apresentam um desbalanceamento elétrico ocasionado pela substituição de cátions na estrutura cristalina pela menor valência. O excesso de carga eletronegativa é compensado por um acúmulo de íons de carga contrária e pela presença de moléculas de água em torno da superfície específica da partícula coloidal.

## 2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido e a quantidade remanescente na concentração final. São úteis para quantificar, por meio de equações matemáticas, o processo de adsorção de íons metálicos na superfície adsorvente do solo, a partir da diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução. Nessa perspectiva, os dados de adsorção normalmente são fornecidos sob a forma de isotermas (BOHN et al., 1979; SOARES, 2004).

Olsen e Watanabe (1957) foram os responsáveis em empregar essas equações para adsorção em solos, e, desde então, têm sido, de forma considerável, aproveitadas para estudos de uma infinidade de elementos químicos.

Mello e Boscow (2001) afirmam que esse processo físico-químico atrai os solutos da superfície dos sólidos por meio de forças físicas (eletrostática, atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio e de van der Waals) ou químicas.

Sposito (1989) e Hinzs (2001) corroboram afirmando que as isotermas de adsorção podem ser classificadas em quatro classes, sendo distinguidas de acordo com as inclinações iniciais e curvaturas apresentadas. As quatro classes foram intituladas de isotermas do tipo: S (Spherical), L (Langmuir), H (High affinity) e C (Constant partition), apresentadas nas figuras 1, 2, 3 e 4 a seguir.

S – devido a sua aparência sigmoidal, distinguida por uma inclinação não expressiva inicialmente, mas aumentando com a concentração do adsorvato, existindo maior afinidade entre ligante solúvel e o adsorvato. Caracterizadas pela inclinação de forma linear e convexa com relação à abscissa. A adsorção inicial é pequena e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.

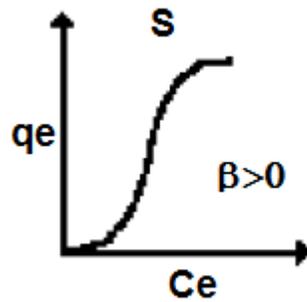


Figura 1 Classe S de modelo de isoterma de adsorção.  
 Fonte: GILES, SMITH e HUITSON, 1974

L – se apresenta em conformidade com Langmuir, pois se caracteriza pela inexistência de aumento da inclinação em relação a quantidade de adsorvato. Caracterizadas pela inclinação não linear e côncava com relação à abscissa. Correspondem a uma diminuição da disponibilidade de espaço no sítio de adsorção à medida que a concentração do elemento aumenta.

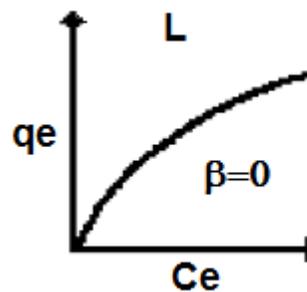


Figura 2 Classe L de modelo de isoterma de adsorção.  
 Fonte: GILES, SMITH e HUITSON, 1974

H - representa isoterma de alta afinidade. É um caso especial da isoterma L , e é observada quando a superfície do adsorvente possui uma alta afinidade pelo adsorvato.

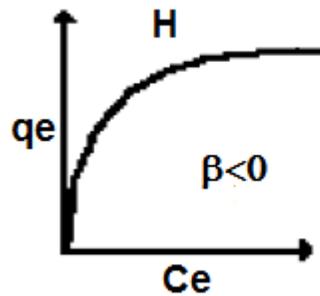


Figura 3 Classe H de modelo de isoterma de adsorção.  
Fonte: GILES, SMITH e HUITSON, 1974

C – corresponde a um fracionamento da constante de partição da solução entre a adsorvente e o adsorvato. São favoráveis em substratos porosos, flexíveis, e regiões de diferentes graus de solubilidade para solutos com grande afinidade com o substrato. As isotermas da classe C e L se apresentam muito próximas, podendo ser consideradas, em muitos casos, do mesmo tipo.

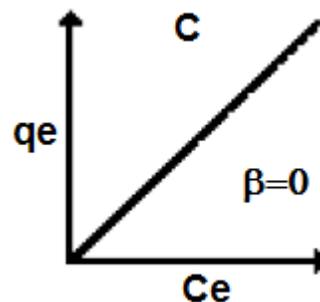


Figura 4 Classe C de modelo de isoterma de adsorção.  
Fonte: GILES, SMITH e HUITSON, 1974

Morera et al. (2001) evidenciam que, através de análise das isotermas, se tem dados quanto a retenção de metais em solo, disponibilizando informações essenciais sobre a capacidade de retenção das partículas sólidas presentes no solo, assim como, também, a força de ligação entre o adsorvato e o solo. Complementa que, apesar dos modelos serem empíricos, sua utilidade chama atenção pelo fato de considerar

mecanismos como competição por sítios de adsorção ou a heterogeneidade da superfície adsorvente.

### 2.5.1 Isotermas de Langmüir

As equações de Langmüir e Freundlich têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo. A equação de Langmüir baseia-se nas suposições de que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, e a adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. Esta equação permite estimar-se o valor da constante relacionada à energia da ligação entre o elemento ou composto e a fase sólida coloidal do solo, além de estimar sua adsorção máxima.

As principais falhas do modelo de Langmüir para quimissorção se devem às seguintes hipóteses:

- (i) Todos os sítios são igualmente ativos;
- (ii) A entalpia de adsorção não depende do grau de cobertura ou, em outras palavras, moléculas já adsorvidas não interferem na adsorção dos sítios que lhe são vizinhos.

Esta segunda hipótese tem se mostrado falha, seja pela decorrência da existência de sítios de diferentes atividades, ou por interferência das moléculas já adsorvidas nos sítios que ainda se encontram desocupados. Em ambos os casos, deve-se observar uma diminuição de entalpia de adsorção com o grau de cobertura.

Laverdière e Karam (1984) sugerem o termo “capacidade tampão máxima” ( $K_L B$ ), definido como o produto das constantes de Langmüir  $K$  e  $b$ , para exprimir o aumento na quantidade adsorvida do elemento por unidade de aumento em sua concentração na solução em equilíbrio. Solos com altos valores de  $K_L B$  apresentam alta capacidade de adsorção de determinado elemento, tornando-o, assim, pouco disponível para as plantas.

### 2.5.2 Isotermas de Freundlich

Outra equação utilizada para descrever a adsorção é a de Freundlich, na qual a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmüir.

Para Harte (1979), a equação de Freundlich adequa-se à adsorção dos metais em caulinita e em montmorilonita, apresentando melhor ajuste do modelo em comparação ao de Langmuir.

A equação de Freundlich é um modelo empírico e sua adequação a dados experimentais é usualmente relacionada com a existência de forças físicas que envolvem baixas energias de sorção, ocorrendo formação de múltiplas camadas (ATKINS, 1999).

O comportamento de metais pesados no solo tem comprovado que a adsorção dos elementos depende da natureza do adsorvente (partículas sólidas) e da proporção dos constituintes e das propriedades e especiação dos metais presentes na solução do solo (NASCENTE, 2006).

Assim, a equação de Freundlich é facilmente aplicável para adsorção de qualquer íons pelo solo, e tem a vantagem de fornecer parâmetros que possam ser relacionados com propriedades dos solos. (NAIDU; BOLAN; TILLER, 1994).

### 2.5.3 Isotermas de Temkin

A isoterma de Temkin baseia-se no fato do calor de adsorção ou termo de afinidade do íon pela superfície adsorvente decrescer, linearmente, com o aumento do recobrimento da superfície adsortiva (LIU; LIU JR, 2008).

Singh (1984) estudando solos em área de mata, em que predominava elevada acidez, a equação de Temkin no processo de adsorção de sulfato subestimou os resultados para baixos e altos valores da concentrações de sulfato na solução, sendo que a valores médios esses resultados eram superestimados.

Assim, a isoterma de Temkin assume que o calor no processo de adsorção segue uma tendência linear e não logarítmica como demonstrado no modelo de isoterma de Freundlich.

## 2.5 ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS X ATRIBUTOS DO SOLO

O comportamento de metais pesados no processo de adsorção na interfase solo/solução é influenciado pelas interações com os atributos do solo, que atuam no meio sobre sua disponibilidade. Dentre estes, podem-se citar o pH, a capacidade de troca de cátions (CTC), teores de matéria orgânica(MO) e de óxidos de Fe e de Al, potencial de oxirredução, força iônica e interação com outros elementos na solução do solo (McBRIDE, 1994).

Em geral, o pH é considerado o atributo mais importante do solo afetando a retenção, mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados (McBRIDE, 1994). Os cátions metálicos no solo, a pH elevado são retidos nos sítios de troca se tornando menos disponíveis, em condições ácidas, os metais se tornam móveis, em que o íon  $H^+$  passar a competir com os cátions metálicos pelos complexos de troca, sendo a matéria orgânica e os óxidos os principais fatores que interagem na sua solubilidade. (MALAVOLTA, 1994).

A adsorção de cátions metálicos tem grande dependência do pH da solução do solo, que conjuntamente com as condições oxirredutoras do meio, passam a determina o equilíbrio entre formas mais móveis, de mais baixas valências, e as menos móveis, de mais altas valências (ELLIS; KNEZEK, 1977). Em solos altamente intemperizados essa propriedade age modificando o balanço de cargas da superfície dos colóides, regulando, a magnitude do processo de adsorção (NAIDU; BOLAN; TILLER, 1994).

Segundo Malavolta (2006) a elevação do pH, em alguns solos, pode ocasionar a solubilidade do Zn devido a dissolução da matéria orgânica ou a formação de íon Zn ( $OH^+$ ).

Outro fator que influencia a solubilidade dos metais no solo é a capacidade de troca catiônica (CTC), em que, com o seu aumento, são gerados um maior número de cargas nos sítios de troca e assim, a retenção dos metais. Com a elevação dos valores do pH da solução do solo há um aumento de cargas negativas na superfície dos colóides, favorecendo maior CTC, ocasionando interação adsorvente/adsorvato por meio de forças eletrostáticas (SPOSITO, 1989).

A matéria orgânica é um dos atributos que contribui diretamente com o aumento da CTC do solo, devido a sua elevada superfície específica e a facilidade em desprotonação a pH baixo (COSTA et al., 2006; ALLOWAY, 1995). Meurer, Rhenheimer e Bissani (2006) complementam que esta pode ainda ser retida na superfície da caulinita e dos óxidos de Fe, favorecendo a elevação das cargas negativas, aumentando a CTC. Essas cargas negativas

Essas cargas negativas favorecem a formação de complexos de esfera externo, principalmente com os cátions  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{K}^{+}$  (SILVA et al., 2006) ou complexos internos com metais de transição como  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  (COSTA et al., 2006), podendo também gerar a formação de quelatos quando ocorre a ligação entre mais de um ponto na molécula orgânica do solo (SILVA et al., 2006; COSTA et al., 2006; BAKER, 1995).

As reações de oxirredução podem interferir nas formas químicas dos metais com a modificação dos seus estados de oxidação (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; CAMARGO ALLEONI; CASAGRANDE, 2001), podendo também, influenciar no estado de oxidação de um elemento presente na superfície das partículas orgânicas ou inorgânicas do solo alterando a interação com o metal, como ocorre com os óxidos de ferro que ao serem reduzidos tornam-se mais solúveis (SPOSITO, 1989).

A força iônica está relacionada a concentração de metais na solução do solo, influenciando as reações dos íons na interface solo/solução, em que a adsorção de cátions metálicos será menor a valores maiores de força iônica devido a competição dos íons pelos complexos de troca e pela menor mobilidade desses metais na solução do solo (McBRIDE, 1994; MATOS, 1996).

## 2.6 SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS DA FORMAÇÃO BARREIRAS

Os Tabuleiros Costeiros da Formação Barreiras são extensos platôs costeiros de elevação média de 220 m acima do nível do mar, desenvolvidos sobre os sedimentos detríticos terciário-quaternários de natureza siliciclástica e hipoférrica, acamados sobre superfície de embasamento cristalino (CINTRA, 1997; NUNES, 2005).

Na área de abrangência dos tabuleiros, correspondente a faixa litorânea e parte da faixa sublitorânea de quase toda a Costa Oriental e Setentrional do Brasil (JACOMINE, 1996), os solos mais encontrados, segundo classificação da EMBRAPA (2006) são: Latossolos Amarelos, Argissolos Amarelos, Argissolos Acinzentados, Espodossolos, Neossolos Quartzarênicos e Plintossolos (JACOMINE, 1996; UCHA, 2000; REZENDE, 2000). Sua área de maior abrangência corresponde ao litoral nordestino, cobrindo uma área do Maranhão ao sul da Bahia. (Figura 5).



Figura 5 Área de abrangência dos Tabuleiros Costeiros no litoral nordestino. Fonte: Rezende, 2002.

Complementando, Nunes (2005) salienta que, nas áreas dos Tabuleiros em que os topos são suaves ou aplainados, geralmente formam-se os Latossolos, já nas vertentes ou domínios de declive, os Argissolos, e, nas baixadas, os Espodosolos.

Estes solos são originários de sedimentos com baixos teores de ferro, elevado grau de desenvolvimento, cauliníticos, de esqueleto quartzoso, com presença marcante de camada adensada ou coesa, proveniente de composição textural, ciclo de umedecimento e/ou progênie genética, fator típico desses solos (JACOMINE, 1996; CINTRA, 1997).

Estes solos têm, como característica marcante, o adensamento natural localizado em horizontes subsuperficiais, situados geralmente entre profundidades de 15-30 cm e 80-90 cm, originário de diferentes processos pedogenéticos durante a formação do solo, provenientes de ajuste de partículas de argila face a face, argiluviação, presença de compostos orgânicos pouco polimerizados, sílica secundária, ferro e alumínio nos interstícios porosos do solo e alteração da estrutura do solo (JACOMINE, 1996; PONTE; RIBEIRO, 1990; REZENDE, 2000; REZENDE et al., 2002).

As principais características presentes nos solos dos Tabuleiros Costeiros são representadas pela elevada profundidade, pobres em micronutrientes, são álicos, de baixa CTC e saturação por bases, pequena formação de agregados, modesta diferença morfológica entre os horizontes, alta percentagem de argila dispersa em água e a presença de camadas coesas (JACOMINE, 1996; RESENDE et al., 2002)

Ribeiro et al. (2005), salientam que os solos coesos dos tabuleiros costeiros favorecem o fluxo laminar superficial e o processo de evapotranspiração, em detrimento do fluxo interno ou infiltração, corroborando com o desgaste progressivo do solo, diminuindo a dinâmica da água no perfil do solo e o seu armazenamento para ser utilizada pelas culturas, além de afetar a área de abrangência de exploração do solo pelas raízes das plantas devido a resistência do solo.

Estes fatores relacionados acima, conjuntamente com outros fatores edafoclimáticos, geomórficos e pedogenéticos da área de cobertura dos solos dos Tabuleiros Costeiros, têm influência direta sobre o poder vegetativo, longevidade e produtividade das culturas, interferindo nos rendimentos dos sistemas agrícolas presentes nestes. Assim, a baixa disponibilidade de nutrientes, acidez elevada e

presença dos horizontes coesos interferem na porosidade do solo, diminuindo a permeabilidade da água, a aeração e a exploração do solo pelas raízes das plantas, e determinando a maior limitação ao uso destes solos.

Na Bahia, os solos coesos dos Tabuleiros se inserem no domínio morfoestrutural dos Piemontes Costeiros de interflúvios tabulares originários da Formação Barreira, de cobertura sedimentar terrígena continental de idade pleistocena (VILAS BOAS, 1996, VILAS BOAS et al., 2001). Sua distribuição abrange quase todo o litoral baiano como demonstrado na figura 6 abaixo.

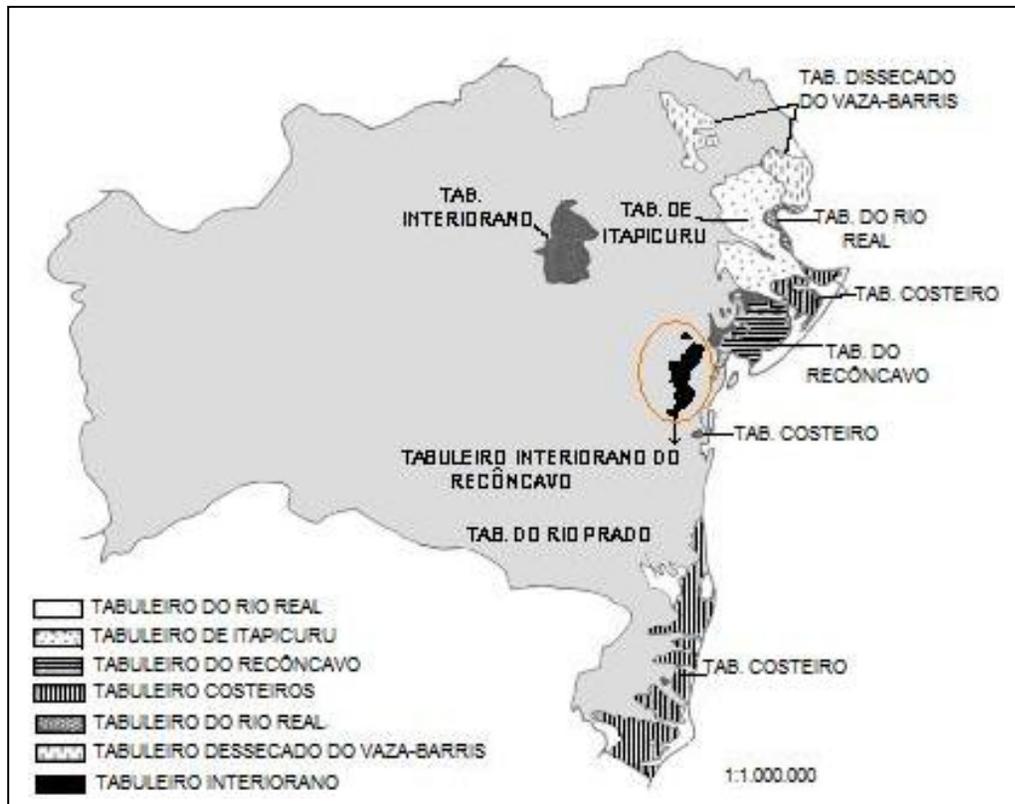


Figura 6 Representação cartográfica geomorfológica das áreas de Tabuleiros localizados no Estado da Bahia.

Fonte: Projeto RADAMBRASIL, Projeto de Integração Nacional, folhas do estado da Bahia SC/SD 23-24.

No território baiano, na área que compreende o Recôncavo, os solos dos tabuleiros são formados por sedimentos depositados do período Terciário, oriundos da

Formações Capim Grosso e/ou Barreiras, com predominância dos solos do tipo Latossolos (RIBEIRO, 1998; REZENDE, 2000).

Nunes (2005) reforça que os sedimentos que originaram os solos oriundos da Formação Barreiras são mineralogicamente pobres, devido aos processos de intempéries aos quais foram submetidos, constituindo-se basicamente por partículas de quartzo, raros grãos de feldspatos e micas alteradas, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês.

Estes solos, segundo Duarte et al. (2000), Ribeiro (1998) e Pinheiro (1974), são constituídos por materiais argiloso, argilo-arenoso ou arenoso, bastante intemperizados, com elevado percentual de caulinita e baixo teor de Fe.

Os agentes intempéries que atuaram sobre os sedimentos do Grupo Barreiras possibilitaram a presença marcante da caulinita e dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, os quais exercem influência significativa na coloração, estruturação e capacidade de troca catiônica desses solos. (MELO et al., 2001; DUARTE et al., 2000). Pinheiro (1974) ressalta que muitos materiais resultantes dessas alterações, como por exemplo, os granulitos, deram origem a caulinita, dentre outros minerais neoformados. Nesses solos, os óxidos de Al, Fe e Mn são constituintes do que se relacionam diretamente com as reações de adsorção.

Segundo Fontes e Weed (1996), a tendência do solo adsorver depende da quantidade de constituintes com capacidade de sorver moléculas neutras ou carregadas eletricamente. Nos solos de regiões tropicais e subtropicais, os óxidos de ferro mal cristalizados, a quantidade de alumínio substituindo ferro, e em menores quantidades, os óxidos bem cristalizados e a caulinita são os principais responsáveis pela presença de metais na fase de transição solo/solução.

A substituição isomórfica que ocorre entre o Fe e o Al na estrutura da goethita e da hematita é bastante comum, sendo a ocorrência de maior substituição isomórfica nos óxidos de ferro devido a existência, nessas áreas de clima quente e úmido, solos mais intemperizados, com maior atividade de alumínio (MELO et al., 2001).

Os principais componentes da fração dispersa coloidal dos solos são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio). Assim, dependendo da natureza do

colóide, os grupos funcionais, orgânicos ou inorgânicos, em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção dos metais.

Os solos dos Tabuleiros têm grande importância socioeconômica, devido principalmente à sua localização, extensão geográfica, características físicas e topográficas no território brasileiro, em especial na Bahia, que serve de base de desenvolvimento tanto de sistema agrícola, quanto de diversas atividades ligadas ao setor secundário e terciário. Dessa forma, inúmeros materiais de origem natural ou antrópica, são depositados nos solos, ocasionando a elevação da presença de metais, que, dependendo da concentração e especificidade, pode, ou não, ser considerado tóxico ao ambiente, ou servir, como micronutrientes para as plantas.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS DA ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi conduzido em uma área de mata nativa da Estação Experimental de Mandioca e Fruticultura Tropical, da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA), no município de Conceição do Almeida– BA. Foto 1.



Foto 1 Estação Experimental de Fruticultura Tropical da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola, em Conceição do Almeida-BA.

A referida Estação está localizada na região fisiográfica do Recôncavo Baiano, na zona correlacionada com a região geomorfológica intitulada Tabuleiros Costeiros, em área denominada geologicamente de Formação Barreiras (RIBEIRO, 1998), a uma altitude média de 214 metros, apresentando como coordenadas geográficas, 12° 46' 47" de latitude Sul e 39° 12' 14" de longitude Oeste de Greenwich. (Foto 2).

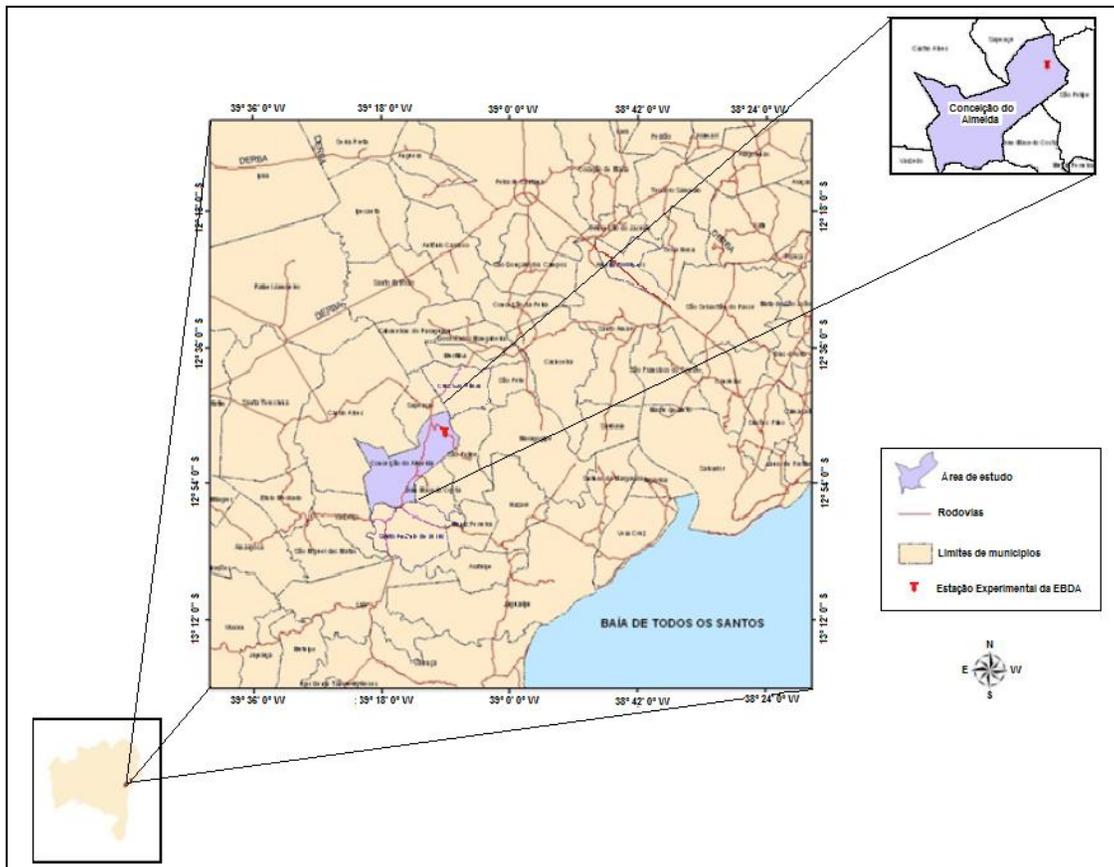


Foto 2 Localização geográfica da área de estudo, na Estação Experimental da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola em Conceição do Almeida-BA

O clima da região, segundo a classificação de Thornthwaite, corresponde ao tipo C1, seco e subúmido e pluviosidade média anual de 1.117 mm, assim como a temperatura média de 24,5° C e umidade relativa do ar de 80% (ALMEIDA, 1999). A classe de solo presente na área de estudo foi o Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico. (CARVALHO; VILAS-BOAS; FADIGAS, 2010; EMBRAPA, 1999).

### 3.2 SOLO UTILIZADO: SORVENTE E AMOSTRAGEM

Para a realização do estudo, foram utilizadas coletas de amostras de solo, correspondendo às profundidades de 0,0-0,2 m e 0,8-1,0 m de um Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico, classificado segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de

Solos (EMBRAPA, 1999), cuja mineralogia é composta principalmente por caulinita ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ), goethita ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ), hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

As amostra do solo foram coletadas em uma área sob mínima ou nenhuma atividade antrópica, totalizando 5 pontos de coleta (A01, A02, A03, A04 e A05), sendo retiradas três amostras simples em cada profundidade, transformadas, posteriormente, em duas amostras compostas de cada profundidade por ponto de amostragem. Fotos 3 e 4.



Foto 3 Local de mata nativa da EBDA, onde foram coletadas as amostras de solo.



Foto 4 Um dos pontos de coleta das amostras na Área de Mata da Estação Baiana de Desenvolvimento Agrícola, em Conceição do Almeida-BA, 2009.

Após a coleta, as amostras foram colocadas em sacos de polietileno e transportadas para o laboratório. Em seguida, foi feito o quarteamento das amostras, em que duas partes foram separadas para as análises físicas: uma para a avaliação granulométrica e a outra armazenada como contraprova. Após essa etapa, o material foi submetido à secagem à temperatura ambiente (25 a 30°C). (Foto 5).



Foto 5 Coleta das amostras de solo na camada superficial de 0-20 cm

Os procedimentos analíticos foram realizados nos laboratórios da Universidade Federal da Bahia (Instituto de Geociências – IGEO), da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (Laboratório de Química do Solo e Física do Solo), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA – Pesquisa e Desenvolvimento).

### 3.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS

As amostras foram desagregadas, secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm de diâmetro de malha. Em seguida, as amostras foram caracterizadas física e quimicamente.

As determinações do teor de carbono orgânico ( $C_{org}$ ), P,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Na^+$ , pH, acidez ativa (pH em água) e acidez potencial ( $Al^{+3}+H^+$ ) foram realizadas no Laboratório de Solos da EBDA e a análise granulométrica (determinação dos teores de areia, silte e argila) no Laboratório de Física do Solo da UFRB. Os procedimentos adotados foram obtidos em conformidade com os propostos pela EMBRAPA (1997). Os cálculos da soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0) e a  $CTC_{ef}$ , foram realizados através do uso dos teores acima citados. Todos os procedimentos adotados encontram-se em conformidade com os propostos pela EMBRAPA (1997).

### 3.4 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Para o estudo da adsorção de Zinco(Zn) e Cobalto (Co), foi realizado o seguinte procedimento: Colocou-se 2,0g de cada amostra de terra (TFSA) para um frasco de polipropileno de volume de 50 ml e em seguida, foi adicionado 20 mL de solução de cada elemento, em concentrações crescentes. As soluções de Zn e Co foram preparadas a partir dos sais  $ZnCl_2$  e  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ , e em concentrações crescentes de 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 e 80,0; 100,0  $mg L^{-1}$ . Para manter a mesma força iônica, as soluções foram preparadas com KCl 0,02  $mol.L^{-1}$ , como eletrólito suporte.

O pH das suspensões foi ajustado a valores próximos a  $5,00 \pm 0,01$ ; com soluções diluídas de HCl e NaOH; A seguir, foram agitadas por 24 horas a  $25 \pm 2^\circ C$  e em tubos de polietileno, modelo Falcon (50 ml) a 120 batidas por minutos. Em seguida, foi feita centrifugação a 5.000 rpm durante 20 minutos. Após essa etapa, foi realizada a coleta de 10 ml do sobrenadante em tubo de centrífuga (Falcon). O valor de cada metal foi medido no sobrenadante. Assim, foi determinada a concentração do metal na solução (solução de equilíbrio) em duas repetições por espectrofotometria de absorção atômica, utilizado um espectrômetro de emissão óptica seqüencial com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), modelo Liberty 150, equipado com câmara de

nebulização e nebulizador para altas concentrações de sólidos dissolvidos. A partir dos extratos obtidos das amostras, estes foram submetidos a análise utilizando-se o gás argônio ultrapuro. Todas as determinações foram realizadas utilizando-se as seguintes condições de operação: potência incidente de 1200W; vazão do gás plasma, auxiliar e de nebulização de 10, 0,5 e 0,6 L.min<sup>-1</sup>, respectivamente; linha de emissão de Co (308,2) Zn (206,2) e altura de observação 10mm; vazão de introdução da amostra de 2,8 mL.min<sup>-1</sup>.

As concentrações de Zn e Co adsorvidos pelo solo foram calculadas pela diferença entre a quantidade adicionada no tubo e as remanescentes na solução, após alcançar o equilíbrio de adsorção.

A partir destes dados, foram construídas isotermas segundo as relações lineares dos modelos de adsorção. (ver fluxograma demonstrativo nas Figuras 7 e 8).

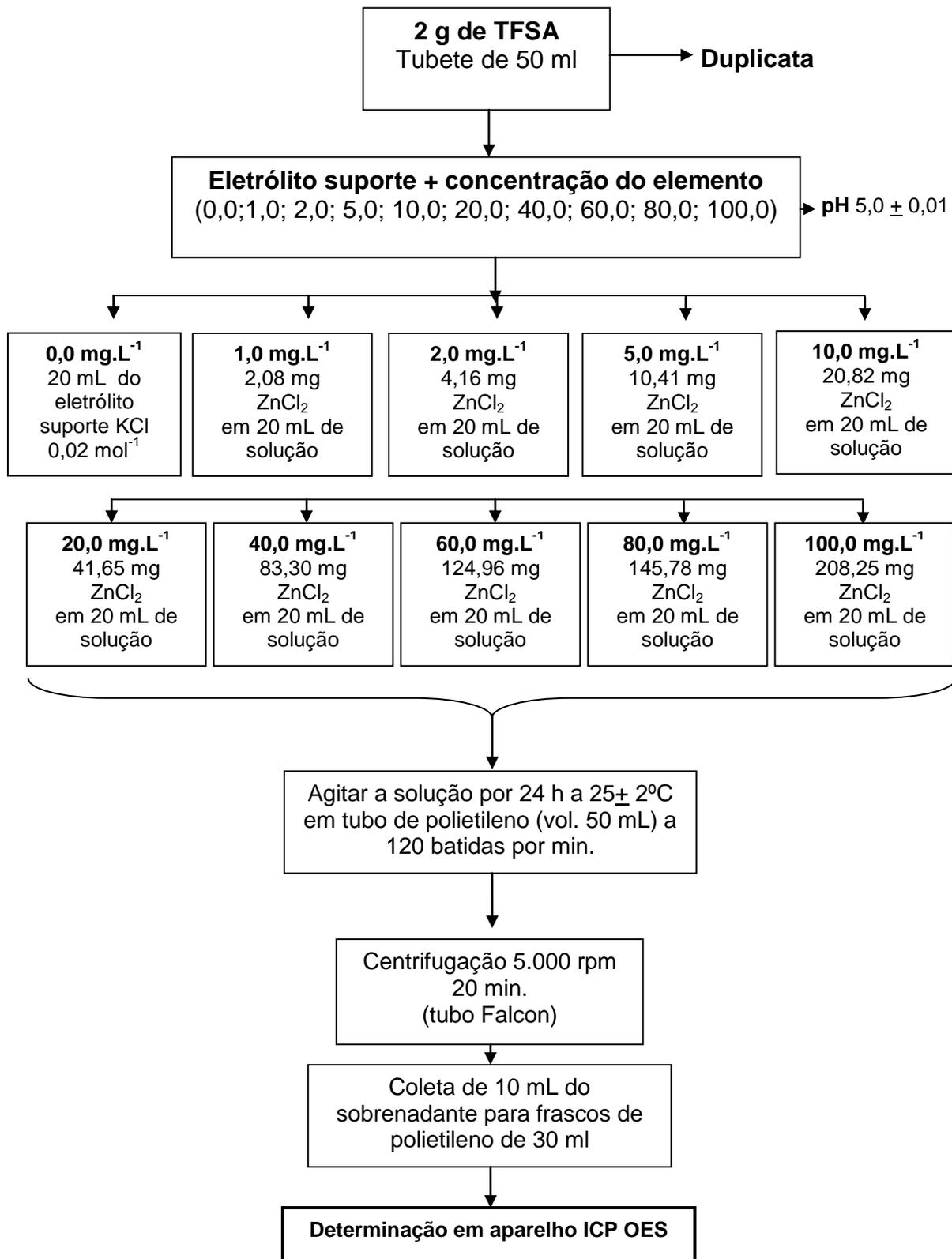


Figura 7 Fluxograma representativo das etapas laboratoriais para adsorção de Zinco.

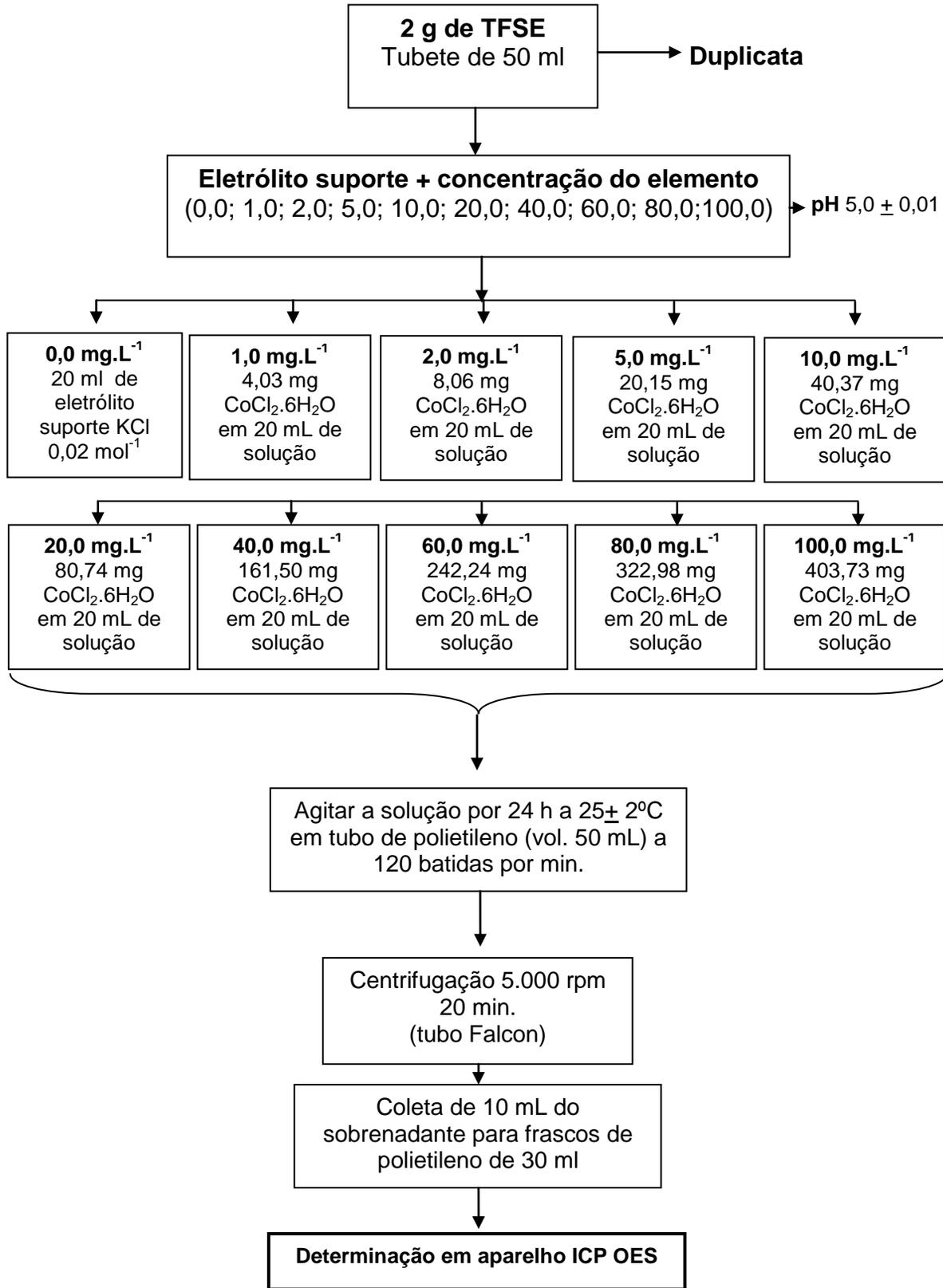


Figura 8 Fluxograma representativo das etapas laboratoriais para adsorção de Cobalto.

### 3.5 PARÂMETROS DA ADSORÇÃO

Para o cálculo das quantidades adsorvidas nas amostras de solo ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) para a construção das isotermas, foi utilizada a equação demonstrada abaixo:

$$q_e = (C_o - C_f) \cdot FD \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de metal retida pela fase sólida;

$C_o$  = concentração inicial colocada do metal em contato com o solo na solução;

$C_f$  = concentração final do metal após agitação;

$FD$  = Fator de diluição da relação solução/ solo ( $FD = 20 \text{ mL de solução} / 2 \text{ g de solo} = 10$ ).

Em seguida, foram utilizadas equações dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para descrever as isotermas de adsorção dos modelos adotados no estudo para zinco e cobalto de acordo com Sposito (1989).

A isoterma de adsorção de Langmuir ( $C_e/q_e \times C_e$ ) foi utilizada para descrever a retenção do metal pelo solo. Os dados obtidos nas duas repetições foram ajustados à equação linear da isoterma de Langmuir (1), dada pela expressão:

$$C_e/q_e = 1 / (K_L \cdot b) + C_e/K_L \quad (2)$$

Onde:

$C_e$  = concentração final na solução de equilíbrio;

$q_e$  = quantidade de metal adsorvida;

$K_L$  = capacidade de adsorção;

$b$  = constante relacionada a energia livre de ligação do íon adsorvido.

A isoterma de Freundlich ( $x/m = k_F C^{1/n}$ ), na qual  $K_F$  é o coeficiente de equilíbrio e o parâmetro  $1/n$  é adimensional, foi linearizada com  $\log q_e$  x  $\log C_e$ , o que produziu uma reta com declividade  $1/n$  e intercepto de  $\log q_e$ , os quais foram utilizados para calcular os valores  $n$  e  $K_f$ , assim obtendo:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \cdot \log C_e \quad (3)$$

Em que:

$K_F$  = constante relativa a capacidade de adsorção do metal-solo ( $L \text{ kg}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração do metal na solução de equilíbrio ( $mg \text{ L}^{-1}$ );

$n$  = constante relativa à inclinação da reta (indica a eficiência do processo de adsorção).

A isoterma de Temkin baseia-se no fato do calor de adsorção ou termo de afinidade do íon pela superfície adsorvente decrescer, linearmente, com o aumento do recobrimento da superfície adsorviva. (LIU, 2008). Os dados obtidos foram ajustados à equação linear da isoterma (3), dada pela equação, segundo Cunha, Camargo e Kinjo (1994):

$$q_e = K_T \ln C_e + B \quad (4)$$

Onde:

$q_e$  = metal adsorvido;

$C_e$  = concentração do metal na solução de equilíbrio;

$K_T$  e  $B$  = coeficientes

A significância estatística dos coeficientes de correlação para  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$  (Langmüir), e  $\log q_e$  em função de  $\lg C_e$  (Freundlich), e  $q_e$  em função de  $K_T \ln C_e$  (Temkin), foi o critério pelo qual os dados das isotermas foram testadas.

Dessa maneira, foram construídos gráficos em função das quantidades dos metais Zn e Co em função das concentrações de equilíbrio. Assim, os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin foram ajustados com o auxílio do Programa Microsoft Excel Starter 2010 (MICROSOFT OFFICE, 2010) para a obtenção dos parâmetros de cada modelo adotado no estudo.

### 3.9 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A ferramenta estatística utilizada para analisar os resultados foi a análise de trilha que verifica a existência de relação de causa e efeito entre as variáveis dependentes, parâmetros de adsorção, e as variáveis independentes, atributos do solo.

Os coeficientes de trilha, efeitos diretos e indiretos, sendo coeficientes de trilha padronizados, têm direção, podendo ser negativos ou positivos e maiores ou menores que a unidade. Esses coeficientes podem ser utilizados para comparar efeitos de caracteres mensuráveis em diferentes escalas, e, por não terem unidade física, eles se assemelham aos coeficientes de correlação (CRUZ; REGAZZI, 2001).

A correlação de Spearman por apresentar-se sensível as relações não lineares entre as variáveis, foi utilizada para efetuar o desdobramento dos coeficientes de correlação não-paramétrica simples (Correlação ordinal de *Spearman*) nas duas profundidades estudadas, dos parâmetros químicos e físicos com os teores de zinco e cobalto (efeito total) entre as variáveis dependentes, parâmetros de adsorção dos metais das isothermas Langmuir (capacidade máxima de adsorção- $K_L$ , constante relacionada a energia de ligação do metal no solo- $b$  e capacidade tampão- $K_Lb$ ), de Freundlich (capacidade do solo em reter um soluto- $K_F$  e afinidade do solo em reter o soluto- $n$ ) e as constantes de Temkin (relação calor de adsorção relacionada e número total de sítios- $B$  e a constante de Temkin- $K_T$ ) e as variáveis independentes (atributos do solo), em efeitos diretos e indiretos, sendo utilizado o teste “t” para avaliar a significância do coeficiente de correlação, a um nível de significância de até 5% de probabilidade.

O tratamento estatístico para o diagnóstico de multicolinearidade entre as variáveis dependentes, obtidas por meio das isotermas de adsorção dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin (parâmetros de adsorção), e as variáveis independentes (atributos químicos e físicos do solo) foi realizado através da análise de trilha desenvolvida no programa Análise de Modelos Biométricos (GENES – UFV), a partir dos efeitos diretos e indiretos derivados da correlação simples de Spearman's (CRUZ, 2006)

Os modelos de adsorção que foram testados buscaram considerar os seguintes atributos do solo como variáveis independentes: pH, C, silte, argila,  $CTC_{ef}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $H^+ + Al^{+3}$ . Como variáveis dependentes, foram considerados os coeficientes das equações de Langmuir (adsorção máxima e coeficiente relativo a energia de ligação), para Freundlich (capacidade de adsorção e eficiência do processo de adsorção) e Temkin (coeficientes  $K_T$  e B).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARCATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LATOSSOLO AMARELO DISTROCOESO ARGISSÓLICO

O comportamento de metais pesados nas partículas do solo, por meio do processo de adsorção, depende da natureza e proporção dos constituintes da fase sólida, além das propriedades e espécies metálicas presentes na fase líquida. Assim, os atributos físicos e químicos, tanto no horizonte superficial, como em subsuperfície, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Caracterização dos atributos físico químico de um Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano, nas camadas superficial (0,0-0,2m) e subsuperficial (0,8-1,0m)

Prof.(m)	Amostra	Ca	Mg	K	Corg	Al <sup>+3</sup>	pH	SB	CTC <sub>ef</sub>	H <sup>+</sup> +Al <sup>+3</sup>	Argila	Silte
0,0-0,2	A01	1,39	0,94	0,09	8,81	0,14	5,04	3,07	3,21	3,83	128,0	95,7
	A02	1,65	0,74	0,14	9,07	0,05	5,07	3,30	2,84	3,30	108,8	104,5
	A03	0,84	0,60	0,12	10,38	0,71	4,08	5,54	2,30	5,54	113,6	99,2
	A04	1,49	1,04	0,23	9,66	0,19	5,02	4,52	2,99	4,52	182,4	117,1
	A05	1,36	0,88	0,10	8,86	0,10	5,04	3,89	3,01	3,89	83,2	99,2
0,8-1,0	B01	0,50	0,33	0,05	3,66	1,61	4,77	0,71	2,32	4,48	452,8	125,8
	B02	0,47	0,47	0,01	4,68	1,18	4,98	1,32	2,50	4,44	470,4	123,5
	B03	0,48	0,43	0,07	4,69	1,57	4,09	0,71	2,28	5,52	432,0	124,9
	B04	0,47	0,56	0,05	4,45	1,56	4,99	1,14	2,70	4,79	294,4	122,3
	B05	0,64	0,58	0,06	3,67	0,88	4,88	1,94	2,82	4,44	430,4	128,8

**Unidades utilizadas:** Ca, Mg, K, Al<sup>+3</sup>, SB, CTC<sub>ef</sub>, CA+Mg, H<sup>+</sup>+Al<sup>+3</sup> (cmolc dm<sup>-3</sup>), silte e argila (g Kg<sup>-1</sup>)

As características das amostras do solo mostram que os valores referentes ao complexo sortivo são baixos, típicos da dinâmica existente nos solos tropicais de alto grau de intemperismo, sendo maiores os teores presentes na camada superficial,

verificando-se uma diminuição significativa na camada subsuperficial, o que pode ser relacionado aos maiores teores de carbono orgânico encontrado na camada de 0,0-0,2 m, em virtude da adição de folhas na superfície do solo por ser uma área de mata. Porém, de acordo com Ribeiro, Guimarães e Alvarez (1999) o teor de carbono inferior a  $10,4 \text{ g Kg}^{-1}$  é considerado como baixo.

Portanto, baixos valores de soma de base (SB),  $\text{CTC}_{\text{ef}}$  e saturação por base (%V) conjuntamente com baixos teores de carbono orgânico, irão refletir no empobrecimento da fertilidade do solo, interferindo concomitantemente na sua capacidade produtiva e adsortiva (REZENDE, 2000; BARBOSA FILHO; FAGERIA; ZIMMERMANN, 2005). De acordo com Camargo, Alleoni e Casagrande (2001), a sequência típica de seletividade de metais e carbono orgânico tende a seguir a seguinte ordem decrescente:  $\text{Cu} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$ .

A acidez do solo se apresentou em torno de  $\pm 5,0$ , sendo desta forma, segundo a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (2004) classificada como baixa. Porém, na camada de 0,8-1,0 m foi ligeiramente menor, acompanhando, assim, a acidez potencial. A relevância da acidez do solo é uma das condições que influenciam diretamente a adsorção de cátions, afetando, a mobilidade e biodisponibilidade dos mesmos. Em solos intemperizados, predominam colóides com cargas elétricas dependentes do pH, podendo estes solos se apresentarem com cargas negativas ou positivas, conforme o pH existente (McBRIDE, 1994). O valor do alumínio trocável ( $\text{Al}^{+3}$ ) foi considerado como baixo, sendo que o ideal é que seja nulo, devido ao seu poder tóxico (GUILHERME; VALE; GUEDES, 2000).

A acidez potencial ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$ ) variou entre 3,30 a 5,  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , considerada por Ribeiro, Guimarães e Alvarez (1999) como média. Quanto ao pH, medido em água, predominou em torno de 5,  $3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (acidez média), com exceção da amostra 96 nas duas profundidades, com um pH de 4,08 (acidez elevada) (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004).

O menor teor de carbono na subsuperfície, possivelmente, pode ter refletido no aumento do teor de  $\text{Al}^{+3}$ , o que pode ser verificado em relação à participação dos cátions na  $\text{CTC}_{\text{ef}}$ , em que a diminuição dos cátions básicos pode ter sido compensado pelo aumento do alumínio na camada do solo.

A  $CTC_{ef}$  é constituída pelos cátions efetivamente trocáveis, sendo o seu valor, no horizonte superficial, considerado baixo, típico de solos de alto grau de desenvolvimento pela ação dos agentes intempéricos (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

Os teores de  $Ca^{+2}$  na camada superficial e subsuperficial foram inferiores, na maioria, a  $1,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , sendo considerados baixos, diminuindo consideravelmente em profundidade. Para o  $Mg^{+2}$ , os valores se apresentam em torno de 0,6 a 1,4, classificados como médios segundo Defelipo e Ribeiro (1997).

Em relação às classes texturais, todas as amostras da camada superficial apresentaram o teor de argila inferior a  $200 \text{ g Kg}^{-1}$ , aumentando consideravelmente o seu teor na subsuperfície, a  $400 \text{ g Kg}^{-1}$ , sendo a amostra 45 inferior a esse valor. Como de se esperar, em solos intemperizados, o teor de silte foi baixo, variando entre 92,2 a  $17,1 \text{ g Kg}^{-1}$ . De acordo com classificação da EMBRAPA (2006), o grupo textural presente na camada superficial variou entre média a arenosa.

Quanto aos metais presentes nas camadas superficiais e subsuperficiais do solo estudado, observa-se expressiva relação com os sedimentos originários da Formação Barreiras, como demonstrados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 Metais presentes em um Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico dos Tabuleiros Costeiros no Recôncavo Baiano, nas camadas superficial (0,0-0,2m) e subpuberficial (0,8-1,0m)

Prof. (m)	Amostra	Fe	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Cd	Ti	Mo	Ni	Cr	Al <sub>PT</sub>
0,0-0,2	A01	13,66	5,99	28,01	179,58	15,38	9,89	-	3882,70	-	12,23	3,83	45,25
	A02	18,41	4,53	27,24	168,97	-	9,58	-	-	-	-	3,3	44,13
	A03	12,76	3,44	24,16	172,69	9,87	8,67	-	4512,21	-	15,33	5,54	40,85
	A04	22,73	10,56	34,33	214,08	12,78	10,79	-	5023,40	-	-	4,52	75,99
	A05	25,01	4,17	27,24	237,56	29,65	10,94	-	5235,06	-	-	3,89	48,42
0,8-1,0		28,40	8,45	23,97	109,63	11,02	6,47	-	2444,03	-	6,86	4,80	72,59
	B01	16,97	4,63	26,26	105,83	10,78	5,10	-	1966,46	-	6,11	4,44	71,99
	B02	26,08	4,09	34,90	166,98	12,98	10,15	-	4747,40	-	7,83	5,52	46,75
	B03	12,76	2,21	19,27	104,73	8,40	5,87	-	2473,03	-	-	4,79	52,22
	B04	26,07	5,07	30,19	127,08	12,28	8,44	-	3164,40	-	14,46	4,44	94,64

Unidades utilizadas: Zn, Co, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni e Ti ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ), Fe e Al<sub>PT</sub> ( $\text{g Kg}^{-1}$ )

As concentrações dos metais nas amostras superficiais do solo variaram, em  $\text{g Kg}^{-1}$ , para os metais classificados como microelementos da seguinte maneira: 12,76 a 25,01 de Fe e 40,85 a 75,99 de alumínio. Para os outros metais, em  $\text{mg Kg}^{-1}$ : 3,44 a 10,56 de Cu; 24,16 a 34,33 de Zn; 168,97 a 237,56 de Mn; 9,87 a 29,65 de Pb; 8,67 a 10,79 de Co; 3882,70 a 5235,06 de Ti; 12,23 e 15,33 de Ni e 3,3 a 5,54 de Cr.

Na camada subsuperficial, as concentrações variaram em  $\text{g Kg}^{-1}$ , para os metais: 2,21 a 8,45 de Cu; 19,27 a 30,19 de Zn; 104,73 a 166,98 de Mn; 8,40 a 12,98 de Pb; 5,10 a 10,15 de Co; 1966,46 a 3164,40 de Ti; 6,11 a 14,46 de Ni e 4,44 a 5,52 de Cr. Sendo para os macroelementos: 12,76 a 28,40 de Fe e 46,75 a 94,64 de Al.

Apesar da possibilidade da mobilidade dos metais ao longo do solo, geralmente, os maiores teores são encontrados nas camadas superficiais, devido a presença da matéria orgânica (MARQUES; MELO; MARQUES, 2001).

Os valores de Cd e Mo não foram expressos nas duas profundidades devido aos valores abaixo do limite instrumental, não sendo possível determinação pela técnica utilizada.

Os teores dos metais encontrados nas duas profundidades do solo situaram-se abaixo dos níveis críticos, não apresentando problemas correlacionados com toxidez para as plantas (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Entre os metais presentes na maioria das amostras o zinco, o cobalto e o cromo não ultrapassaram  $15 \text{ mg Kg}^{-1}$ , porém o cobalto apresentou-se na faixa de concentração fitotóxica para as plantas mais sensíveis, assim como também o chumbo (CETESB, 2001).

Os valores de zinco encontram-se abaixo dos teores considerados fitotóxicos entre a faixa de 70 a  $400 \text{ mg Kg}^{-1}$  (MALAVOLTA, 1994), sendo distribuído de forma semelhante entre as amostras, não apresentando variação entre as profundidades.

A presença do níquel só foi verificada em duas amostras da superfície (44 e 96). O titânio representou variação entre 3882,70 a 5235,06 na superfície, apresentando em subsuperfície, 1966,46 a 3164,40  $\text{mg Kg}^{-1}$ . Sendo que o titânio, o cobre e o manganês apresentaram concentrações maiores na profundidade 0,0-0,2m. Foi observado que os elementos alumínio, cromo, ferro e níquel se concentraram mais na profundidade de 0,8-1,0 m.

De acordo com Carvalho (2009), a ordem dos teores dos metais em superfície segue a seguinte sequência:  $Mo < Cu \sim Co < Ni \sim Pb < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al$ , entretanto, em subsuperfície, não difere significativamente:  $Mo < Cu < Co < Pb < Ni < Zn < Cr < Mn < Ti < Fe < Al$ .

Considerando as concentrações detectadas dos metais no solo, cuidados devem ser tomados em práticas de correção da acidez, pois, a formação de complexos de esfera interno tem relação direta com o pH, podendo fazer com que cátions metálicos sejam adsorvidos de forma permanente na superfície dos colóides, deixando pouco a pouco de serem disponíveis na solução do solo.

#### 4.2 CURVAS DE ADSORÇÃO SEGUNDO AS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN.

Uma das maneiras de se estudar a adsorção de metais pesados nas partículas da fase sólida do solo é através da utilização de isotermas. Estas se referem a uma equação matemática usada para descrever, em termos quantitativos, representadas de forma gráfica ou não, a concentração de espécies adsorvidas e a concentração na solução, à temperatura constante. Assim, a isoterma representa a quantidade de um determinado soluto adsorvida em uma superfície adsorvente, em função da concentração do adsorvato na solução de equilíbrio (MEURER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006; SPOSITO, 1989; VINHAL-FREITAS et al., 2010).

As isotermas de adsorção possibilitam, através da sua interpretação, avaliar a capacidade adsorvativa e a energia ou força de ligação que unem os metais ao adsorvente. O processo de adsorção resulta da formação de complexos externos e internos entre grupos funcionais expostos na superfície mineral e as espécies químicas presentes na solução do solo.

O processo de adsorção de metais por colóides, superfícies minerais, óxidos de ferro, alumínio entre outros, é reconhecidamente importante no controle da geodisponibilidade, mobilidade, destino e biodisponibilidade dos metais no solo. Nessa

perspectiva, para se avaliar a disponibilidade dos metais, torna-se necessário compreender em quais circunstâncias estão associados na interfase líquida/sólida do solo.

Assim, foram utilizados os modelos das equação de Langmuir, Freundlich e Temkin para interpretar os dados experimentais de adsorção, tanto devido a facilidade de transformar as equações dos modelos para a forma linear, quanto pelo fato desses modelos serem muito utilizados devido ao bom ajuste e também por permitir representar graficamente os parâmetros estimados, descrevendo características do processo de adsorção (CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994).

Dessa maneira, a partir das concentrações de Zn e Co e dos parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin (APÊNDICES A, B, C, D e E), foram construídos gráficos representativos das curvas das isotermas segundo as equações dos modelos selecionados para o estudo. (Figuras 9 a 38).

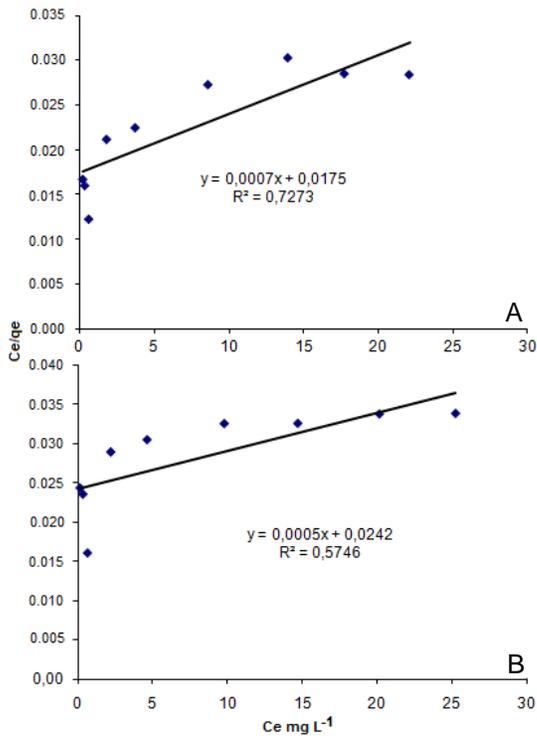


Figura 9 Curva de adsorção de Zn da amostra 01, prof. 0,0-0,2m (A) e 0,8-1,0 m (B) no modelo de Langmuir

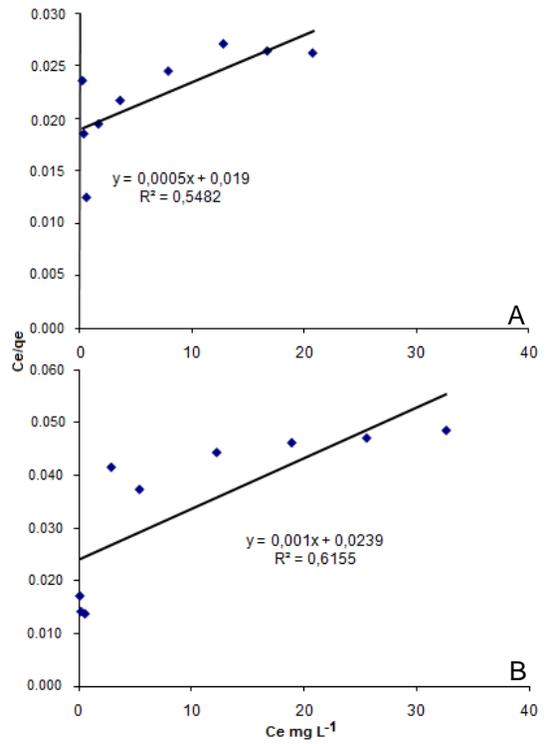


Figura 10 Curva de adsorção de Zn da amostra 02, prof. 0,0-0,2 m (A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir.

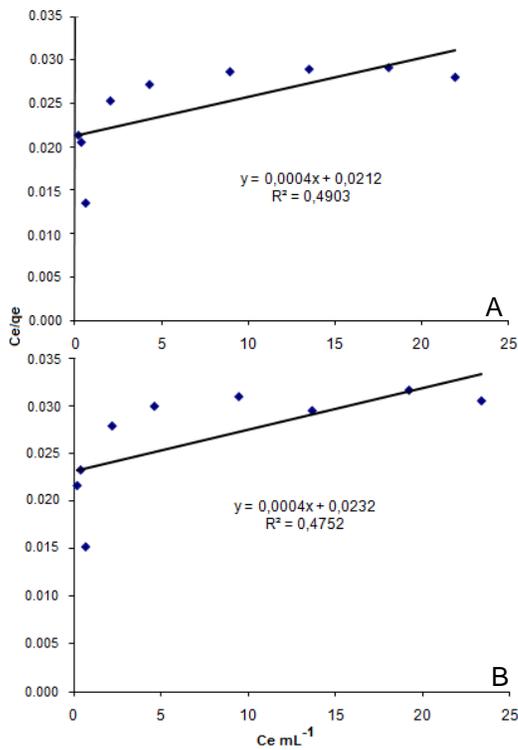


Figura 11 Curva de adsorção de Zn da amostra 03 na prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir

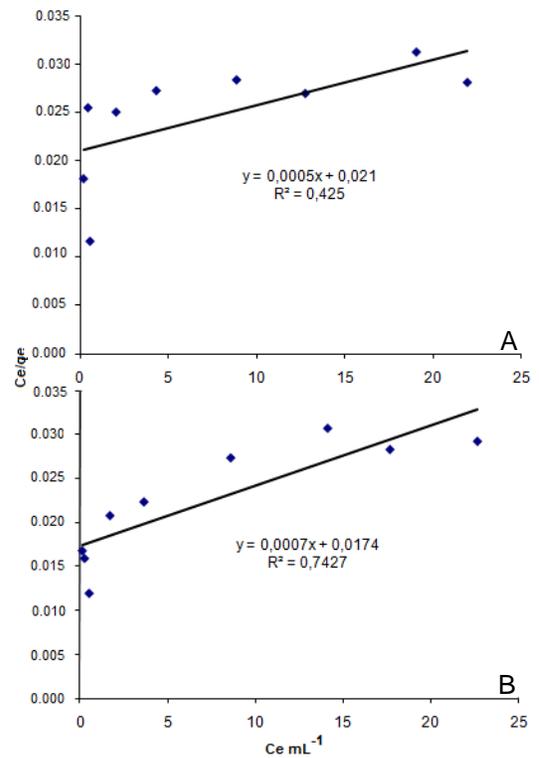


Figura 12 Curva de adsorção de Zn da amostra 04, prof. 0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir

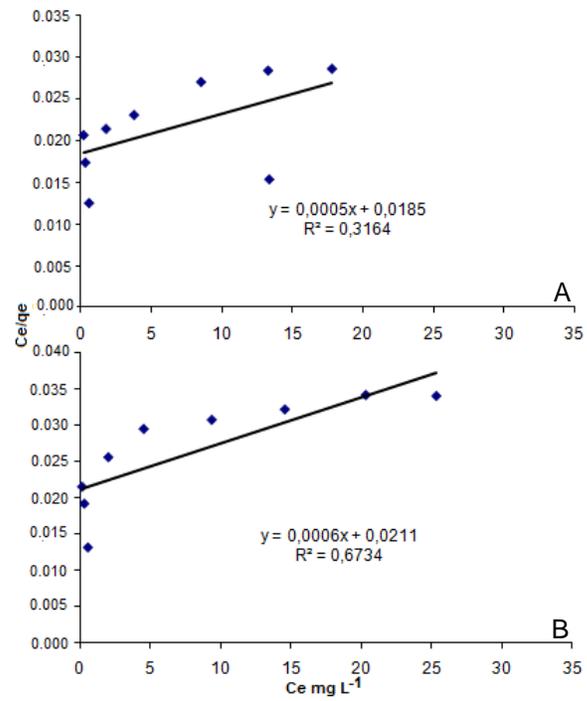


Figura 13 Curva de adsorção de Zn da amostra 05, prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir

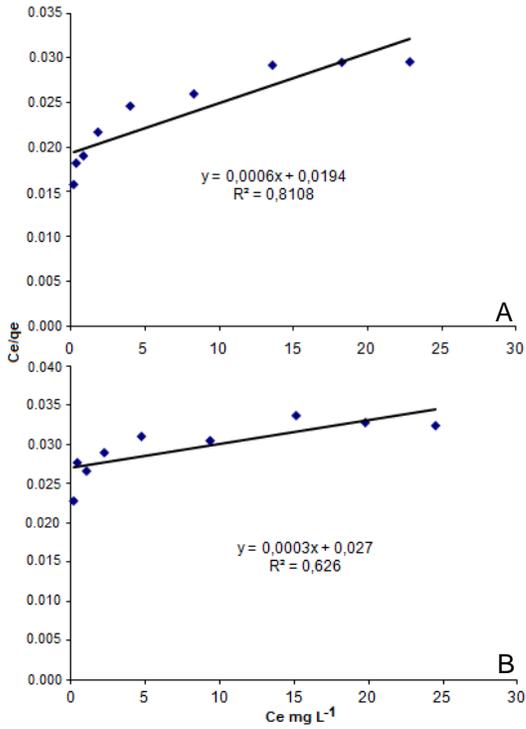


Figura 14 Curva de adsorção de Co da amostra 01, prof. 0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir.

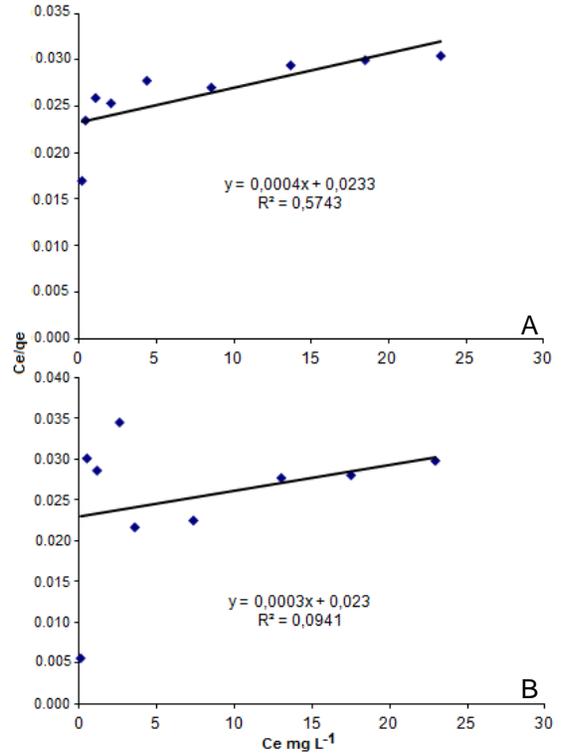


Figura 15 Curva de adsorção de Co da amostra 02, prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir

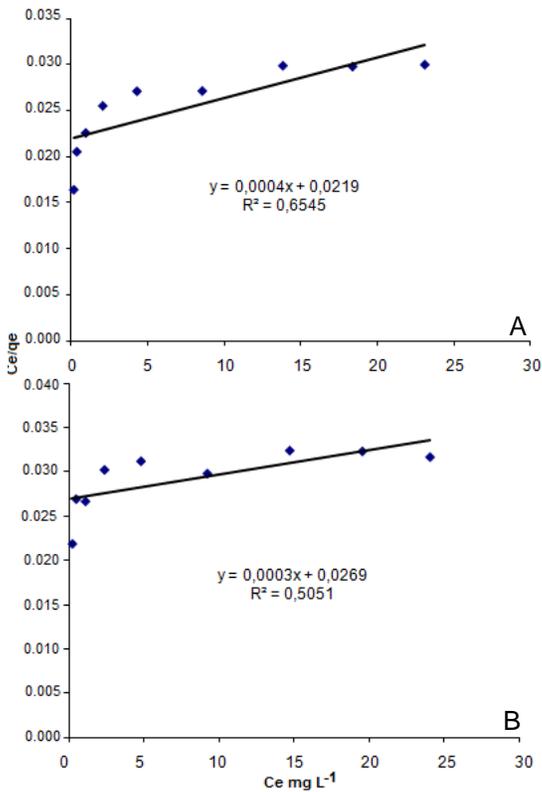


Figura 16 Curva de adsorção de Co da amostra 03, prof. 0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir.

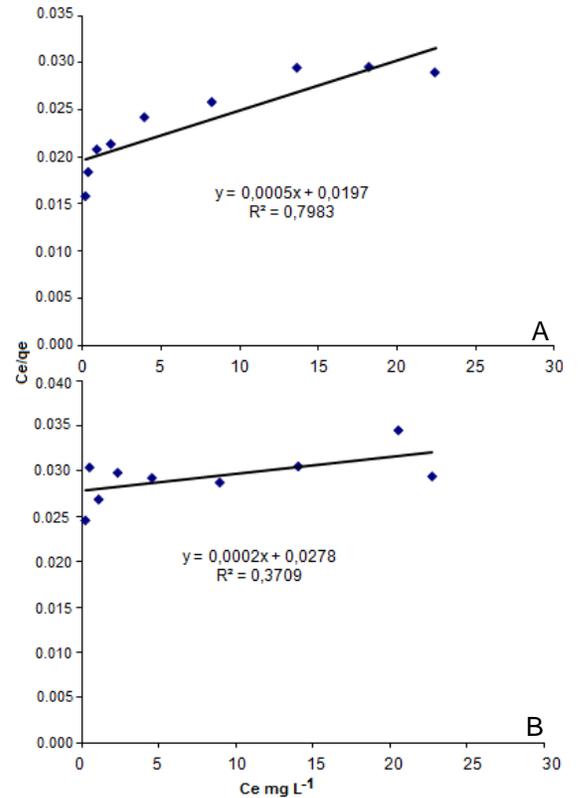


Figura 17 Curva de adsorção de Co da amostra 04, prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir.

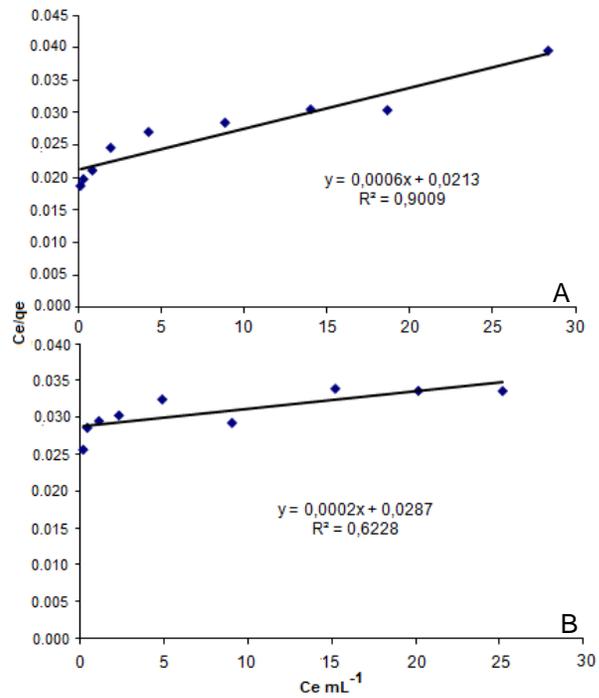


Figura 18 Curva de adsorção de Co da amostra 05 na prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Langmuir.

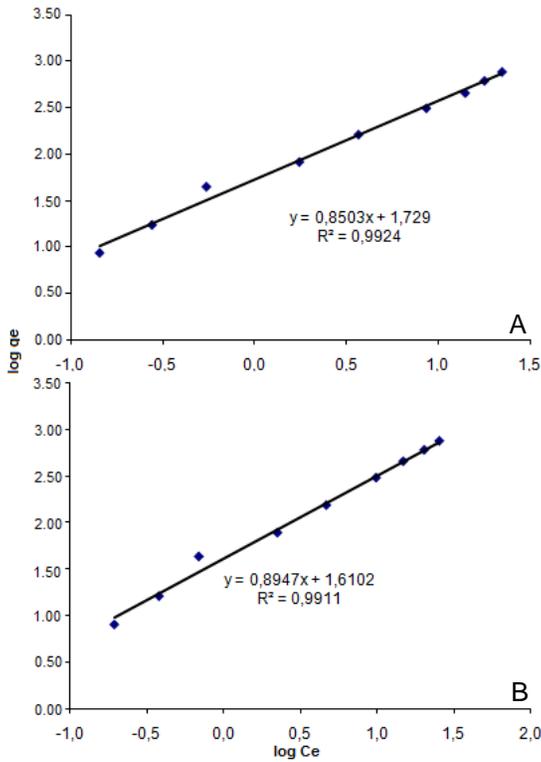


Figura 19 Curva de adsorção de Zn da amostra 01 na prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich

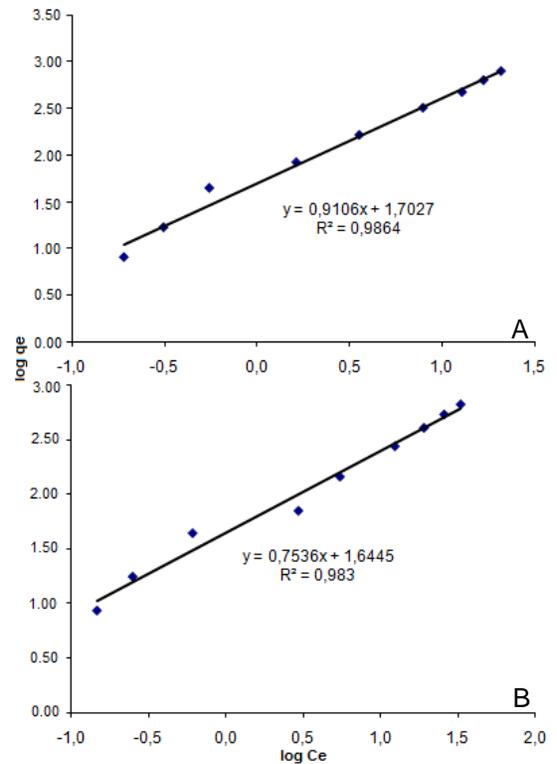


Figura 20 Curva de adsorção de Zn da amostra 02, prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0m(B) no modelo de Freundlich

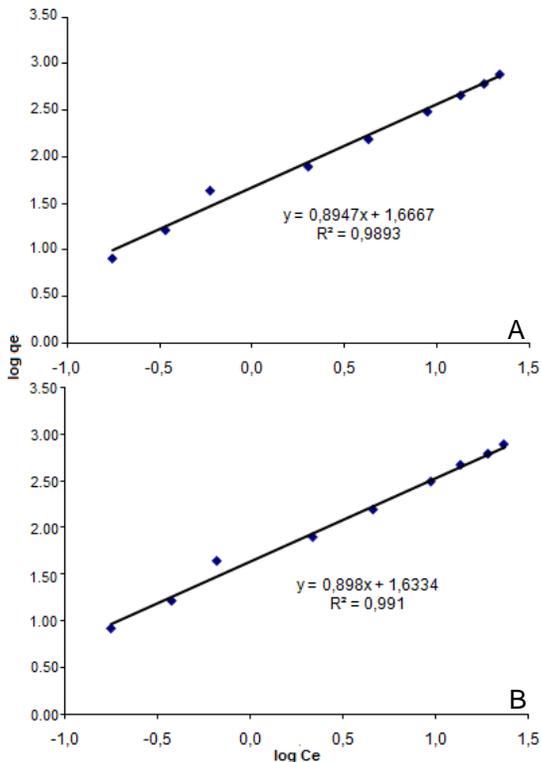


Figura 21 Curva de adsorção de Zn da amostra 03 na prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich

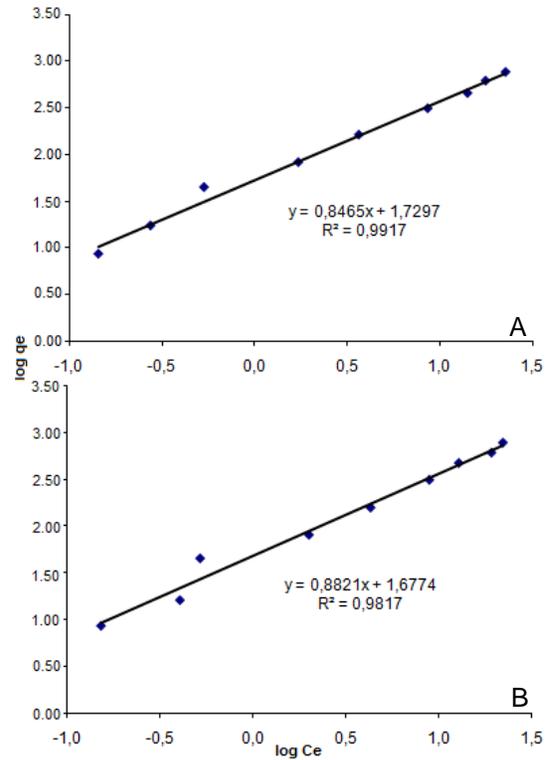


Figura 22 Curva de adsorção de Zn da amostra 04, prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0m(B) no modelo de Freundlich

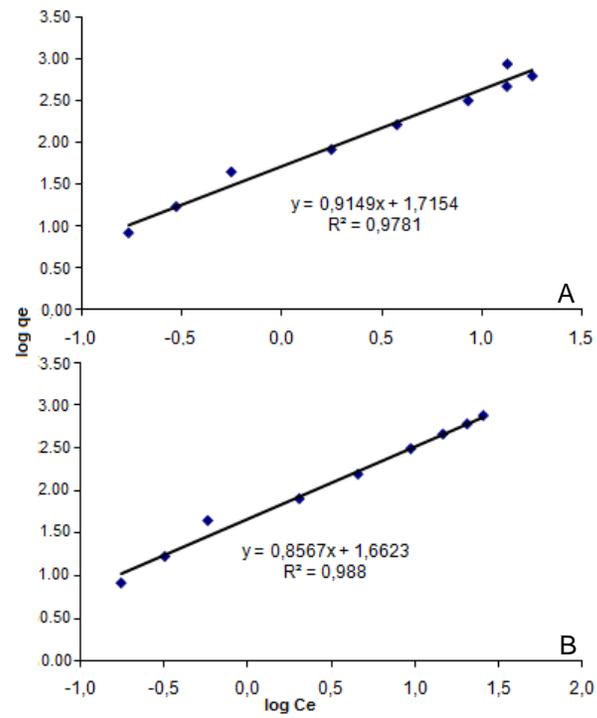


Figura 23 Curva de adsorção de Zn da amostra 05 na prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich.

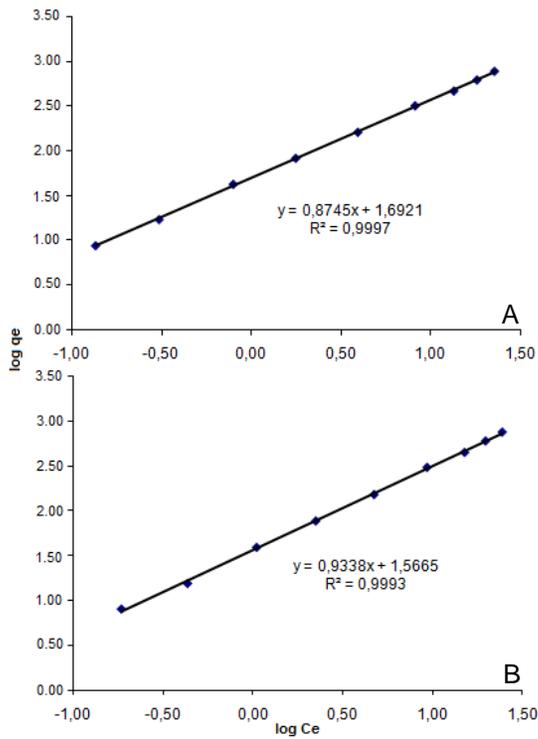


Figura 24 Curva de adsorção de Co da amostra 01 na prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich

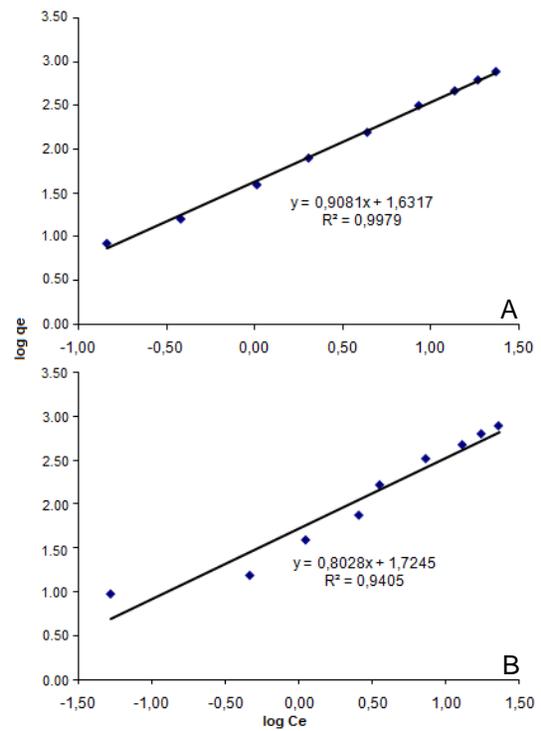


Figura 25 Curva de adsorção de Co da amostra 02, prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0m(B) no modelo de Freundlich

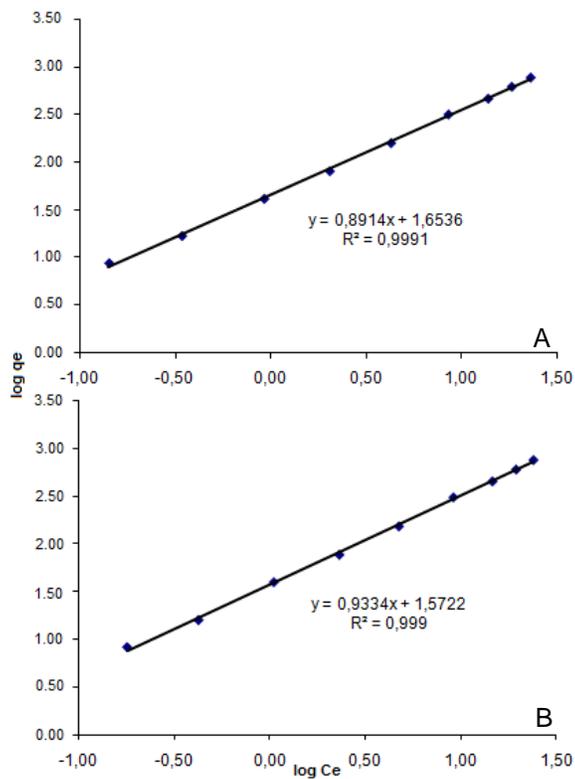


Figura 26 Curva de adsorção de Co da amostra 03 na prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich

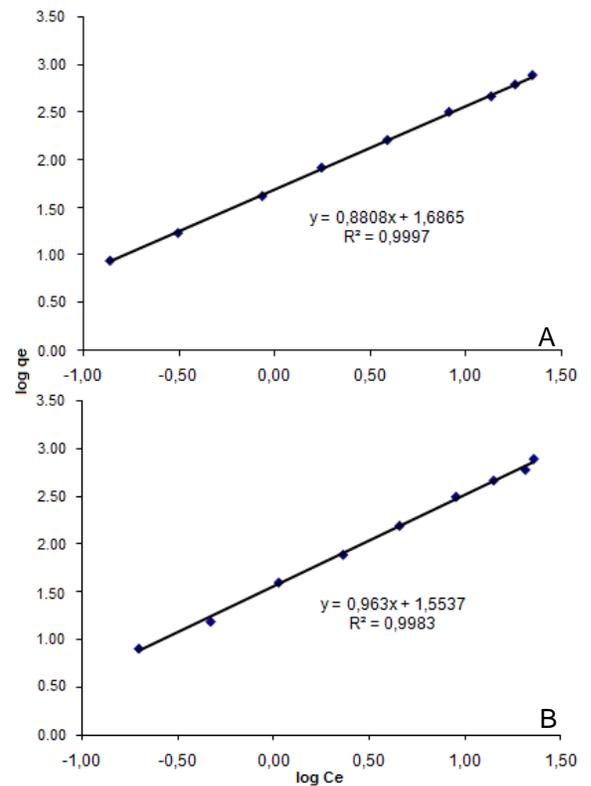


Figura 27 Curva de adsorção de Co da amostra 04, prof.0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0m(B) no modelo de Freundlich

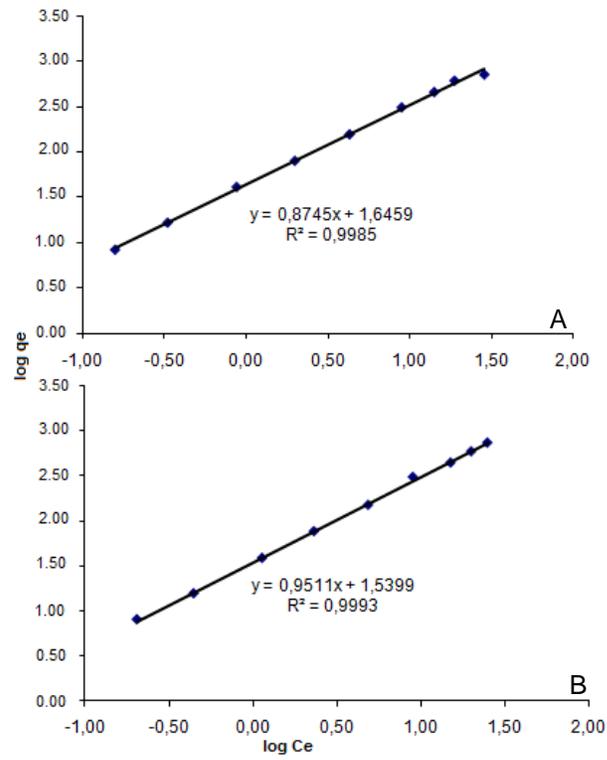


Figura 28 Curva de adsorção de Co da amostra 05, prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Freundlich.

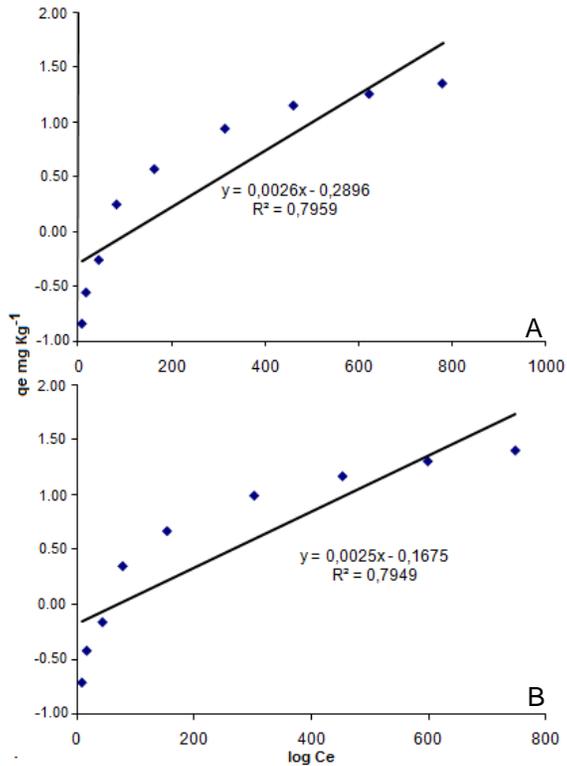


Figura 29 Curva de adsorção de Zn da amostra 01, prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

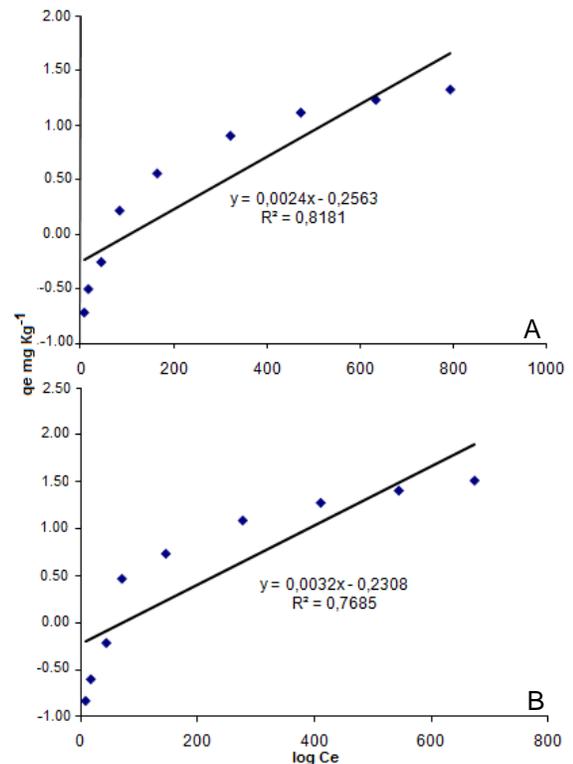


Figura 30 Curva de adsorção de Zn da amostra 02, prof. 0,0-0,2m(B) e 0,8-1,0 cm no modelo de Temkin

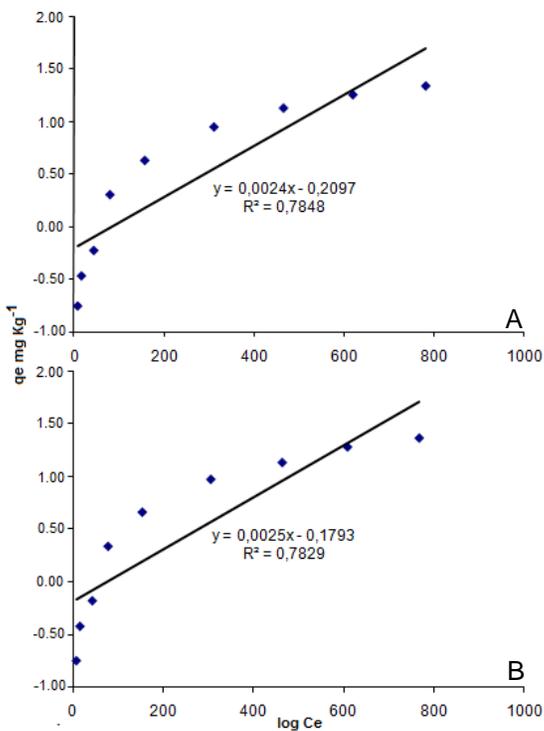


Figura 31 Curva de adsorção de Zn da amostra 03, prof. 0,0-0,20 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

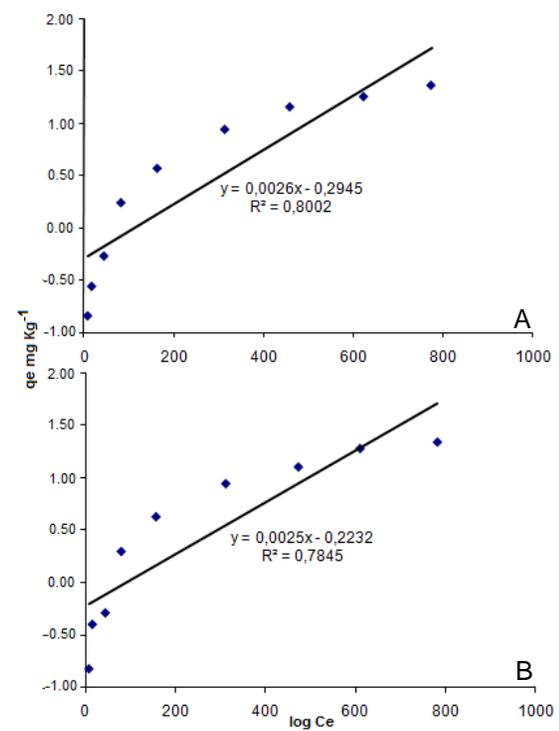


Figura 32 Curva de adsorção de Zn da amostra 04, prof. 0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

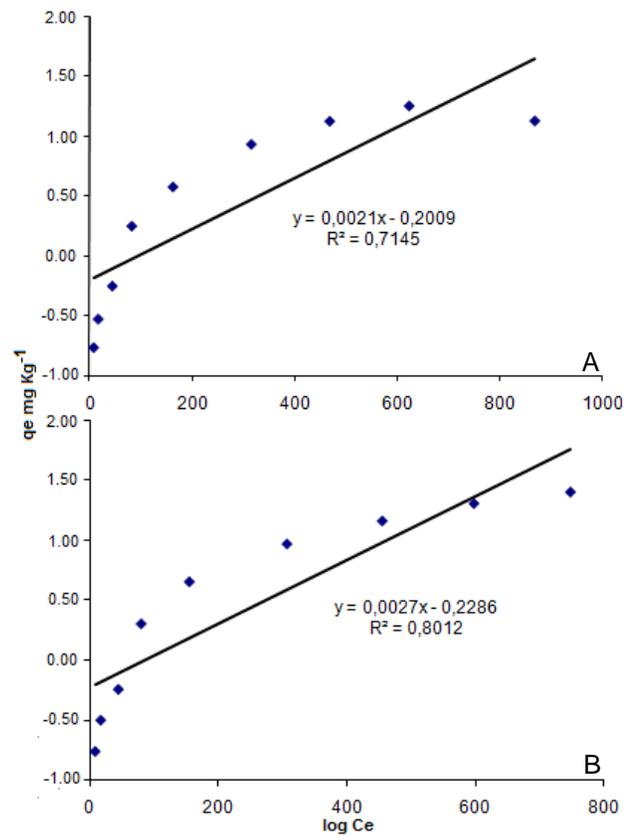


Figura 33 Curva de adsorção de Zn da amostra 05, prof. 0,0-2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

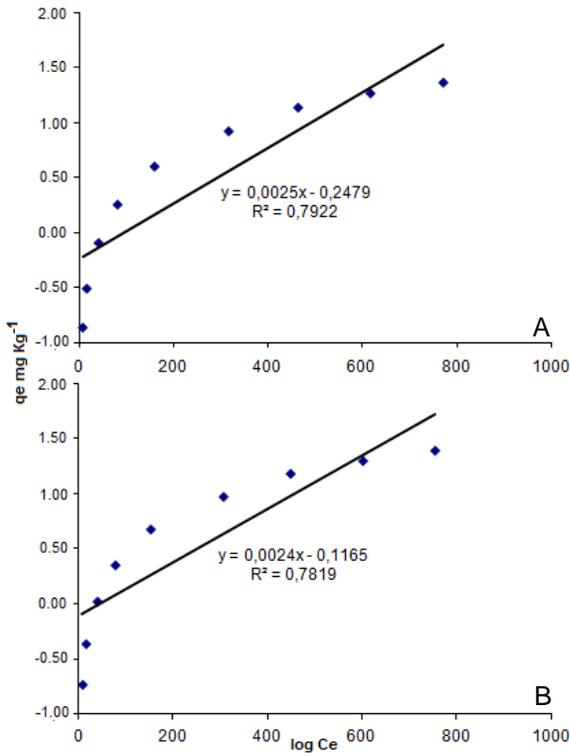


Figura 34 Curva de adsorção de Co da amostra 01, prof. 0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

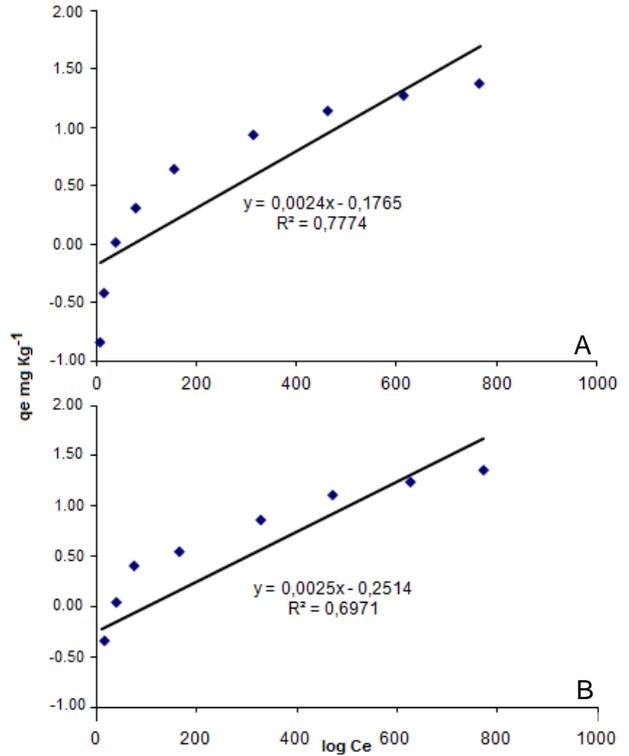


Figura 35 Curva de adsorção de Co da amostra 02, prof. 0,0-0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

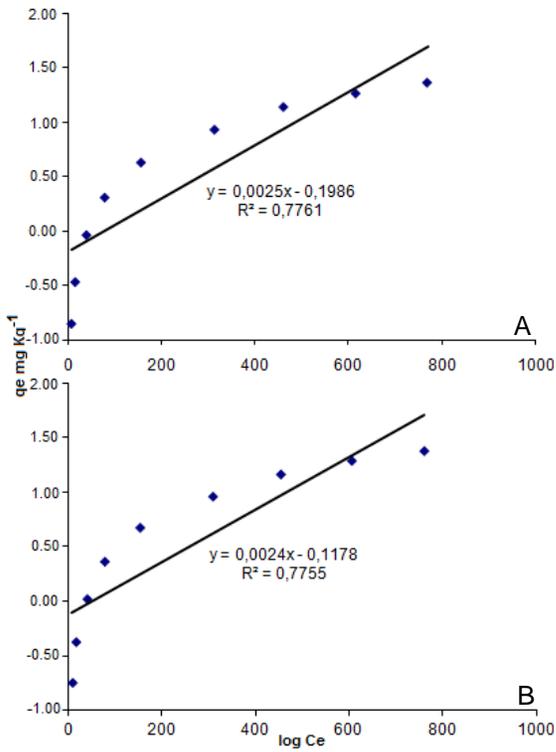


Figura 36 Curva de adsorção de Co da amostra 03, prof. 0,0-0,0-0,2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

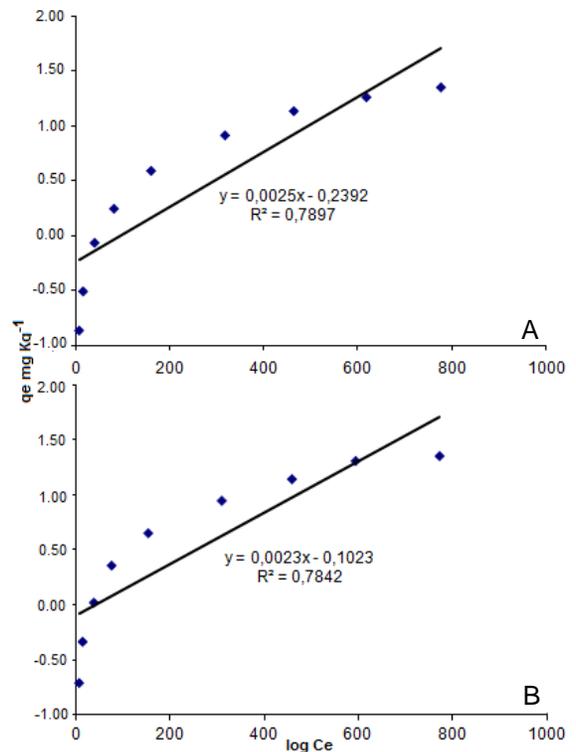


Figura 37 Curva de adsorção de Co da amostra 04, prof. 0,2m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

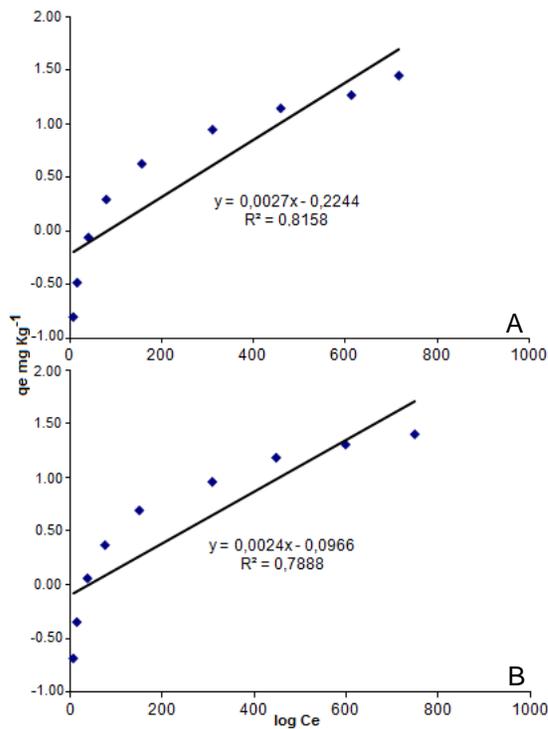


Figura 38 Curva de adsorção de Co da amostra 05, prof., 0,0-2 m(A) e 0,8-1,0 m(B) no modelo de Temkin

As equações de Langmuir, Freundlich e Temkin têm sido usadas por diversos autores (CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994; NASCIMENTO; FONTES, 2004) com coeficientes de determinação elevados, como o do presente trabalho (Tabelas 3 e 4), o que indica que os modelos apresentaram um significativo  $R^2$  para o tipo de solo e concentrações dos dois metais utilizados, justificando que essas equações se apresentam capazes de descrever a adsorção dos elementos Zn e Co no solo estudado. Porém, entre os três modelos, o de Langmuir apresentou os mais baixos coeficientes de correlação e isotermas com formas mais distantes das obtidas experimentalmente.

Tabela 3 Coeficientes das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin obtidos para descrição da adsorção de Zn em um Latossolo Amarelo Distrocoeso dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano no ano de 2009.

Prof. (m)	Amostra	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		b L mg <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> mg g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	B	K <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>
0,0 – 0,0	A01	0,040	1,429	0,73	0,054	1,18	0,99	0,003	-0,290	0,80
	A02	0,026	2,000	0,55	0,050	1,10	0,99	0,002	-0,256	0,82
	A03	0,019	2,500	0,49	0,046	1,12	0,99	0,002	-0,210	0,78
	A04	0,040	1,429	0,74	0,054	1,18	0,99	0,003	-0,295	0,80
	A05	0,027	2,000	0,32	0,052	1,09	0,98	0,002	-0,201	0,71
0,8 – 1,0	A01	0,021	2,000	0,57	0,041	1,14	0,99	0,003	-0,168	0,79
	A02	0,042	1,000	0,62	0,044	1,10	0,98	0,003	-0,231	0,77
	A03	0,017	2,500	0,48	0,043	1,12	0,99	0,003	-0,179	0,78
	A04	0,024	2,000	0,43	0,048	1,14	0,98	0,003	-0,223	0,78
	A05	0,028	1,667	0,67	0,046	1,14	0,99	0,003	-0,229	0,80

b(energia de ligação), K<sub>L</sub> (cap. de adsorção máxima), K<sub>F</sub>(cap. de adsorção) n(energia livre de adsorção e B e K<sub>T</sub> (coeficientes)

Tabela 4 Coeficientes das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin obtidos para descrição da adsorção de Co em um Latossolo Amarelo Distrocoeso dos Tabuleiros Costeiros do Recôncavo Baiano no ano de 2009.

Prof. (m)	Amostra	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		B L mg <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> mg g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	K <sub>T</sub>	B	R <sup>2</sup>
0,0 – 0,2	A01	0,031	1,667	0,81	0,049	1,14	0,99	0,003	-0,248	0,79
	A02	0,017	2,500	0,57	0,043	1,10	0,99	0,002	-0,177	0,78
	A03	0,018	2,500	0,65	0,045	1,12	0,99	0,003	-0,199	0,78
	A04	0,025	2,000	0,80	0,049	1,14	0,99	0,003	-0,239	0,79
	A05	0,028	1,667	0,90	0,044	1,14	0,99	0,003	-0,224	0,82
0,8 – 1,0	A01	0,011	3,333	0,63	0,037	1,07	0,99	0,002	-0,117	0,78
	A02	0,013	3,333	0,09	0,053	1,25	0,94	0,003	-0,251	0,70
	A03	0,011	3,333	0,51	0,037	1,07	0,99	0,002	-0,118	0,78
	A04	0,007	5,000	0,37	0,036	1,04	0,99	0,002	-0,102	0,78
	A05	0,007	5,000	0,62	0,035	1,05	0,99	0,002	-0,097	0,79

b(energia de ligação), K<sub>L</sub> (cap. de adsorção máxima), K<sub>F</sub>(cap. de adsorção) n(energia livre de adsorção e B e K<sub>T</sub> (coeficientes)

Analisando os dados experimentais e os modelos das isotermas, observa-se que, segundo o R<sup>2</sup> o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados foi a de Freundlich, das obtidas experimentalmente para todas as amostras, descrevendo a

adsorção tanto de Zn quanto de Co de forma favorável, apresentando um  $R^2$  de alta significância (0,99) para os dois metais estudados.

Resultados semelhantes foram verificados por Cunha, Camargo e Kinjo (1994), em estudo com amostras de oxissolos, alfissolos e ultissolos, testando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin quanto a descrição do processo de adsorção de Zn, em que observaram pela análise das isotermas, melhor ajuste para a de Freundlich às obtidas experimentalmente em todas as amostras.

Reforçando, Araújo e Amaral Sobrinho (2000) e Arias et al. (2006) enfatizam que seus resultados obtiveram melhor ajuste em relação ao modelo de Freundlich, chamando atenção que essa equação é frequentemente utilizada para demonstrar o processo de adsorção em sólidos com superfície heterogênea, se mostrando geralmente superior a equação proposta por Langmuir.

Já Souza, Chaves e Fernandes (2007), em trabalho envolvendo adsorção de zinco e o uso das isotermas de Langmuir e Freundlich, em solos da Paraíba, verificaram melhor adequação às concentrações de Zn representada através da equação de adsorção do modelo de Langmuir.

No solo estudado, devido a sua localização geográfica, predominam, de forma expressiva, minerais de baixa área de superfície específica (ASE) e capacidade de troca catiônica (CTC), como a caulinita e os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (SPOSITO, 1989), o que pode justificar a baixa capacidade de adsorção representada pelas constantes capacidade de adsorção ( $K_F$ ) de Freundlich nas duas profundidades e constante de  $K_T$  de Temkin, em comparação a capacidade máxima de adsorção determinada pelo parâmetro  $b$  de Langmuir (Tabelas 4 e 5).

A presença do carbono orgânico no solo pode estar contribuindo, em parte, com a capacidade de adsorção dos metais nas duas profundidades. Segundo McBride (1994), a matéria orgânica humificada do solo possui grande superfície específica e efetivo sítio de adsorção, devido aos grupos funcionais de superfície (carboxílicos e fenólicos).

Analisando o parâmetro  $K_L$  de Langmuir (Tabelas 4 e 5), relacionado capacidade máxima de adsorção, observa-se baixo valor de  $K_L$ , podendo supor que o zinco e o cobalto foram adsorvidos através de formação de complexos não específicos,

fracamente retidos através de ligações de caráter eletrostática nas partículas sólidas do solo. Este processo sugere que o mecanismo de adsorção dos dois metais pode ser caracterizado por reações de caráter dependentes do pH (McBRIDE, 1994).

Pode ser observado que os valores de  $b$  e  $K_L$  indicam que o zinco e o cobalto foram retidos no solo, em proporções diferenciadas e com diferentes energias de ligação, sendo estas maiores para o zinco nas duas profundidades.

De acordo com Linhares et al. (2009), a energia do processo de adsorção representada pela constante  $b$  de Langmuir, embora seja de extrema importância na retenção dos metais pesados ao solo, relativo a mobilidade e disponibilidade na interface solo/solução, não tem relação direta com a quantidade máxima de adsorção ( $K_L$ ).

O modelo de Temkin, apesar dos coeficientes de correlação linear evidenciarem um  $R^2$  de 78,3, demonstrou menor capacidade de adsorção e um  $K_T$  negativo. Estudos realizados por Cunha, Camargo e Kinjo (1994), envolvendo as três isotermas (Langmuir, Freundlich e Temkin), demonstraram os mais baixos coeficientes de correlação e isotermas com resultados mais distantes dos dados experimentais para o modelo de Temkin. Esse fato pode levantar a hipótese dos poucos estudos envolvendo a aplicação do modelo de isoterma de Temkin, devido este não ter se mostrado muito eficiente para descrever a adsorção de vários metais no solo.

Mead (1981), em pesquisa, comparando as equações de Freundlich, Langmuir e Temkin para a descrição da adsorção do sulfato, pôde verificar correlação expressiva para as constantes  $n$  de Freundlich e  $K_L$  de Langmuir.

Quanto aos valores da constante  $n$  de Freundlich para Zn e Co, nas camadas superficial (0,0-0,2m) e subsuperficial (0,8-1,0m) foram superiores a 1, indicando um processo de adsorção favorável no sistema solo/solução, não sendo significativa a diferença média para os dois metais quanto ao fator profundidade(camada superficial 1,13 para Zn e Co; camada subsuperficial 1,17 Zn e 1,12 Co).

Flues, Celebroni e Fungaro(2004) argumentam que a constante  $n$  indica se a isoterma é favorável ou desfavorável, pois valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável, indicando a eficiência deste processo na interface solo/solução.

Através da equação de Freundlich pode ser verificada a energia de ligação existente nas partículas sólidas do solo através do valor  $1/n$  que deve ser inferior a 1 (um), representando a heterogeneidade da superfície do adsorvente, como demonstrado na tabela 5 a seguir.

Tabela 5 Valores de  $1/n$  de Freundlich para a determinação do processo de adsorção de Zn e Co nas amostras de solo.

Prof. (m)	Amostra	Zn	Co
		$1/n$	$1/n$
0,0-0,2	A01	0,850	0,875
	A02	0,911	0,908
	A03	0,895	0,891
	A04	0,847	0,881
	A05	0,915	0,875
0,8-1,0	B01	0,895	0,934
	B02	0,754	0,803
	B03	0,898	0,933
	B04	0,882	0,963
	B05	0,857	0,951

Ficou evidente, que os valores favoráveis do parâmetro  $1/n$  representativos da heterogeneidade da superfície dos colóides presentes nas amostras de solo desse estudo, em que todos os valores ficaram abaixo de 1 (um) para as duas profundidades e para os dois metais (Zn e Co). Essa heterogeneidade pode está relacionada com a quantidade expressiva da caulinita, dos óxidos de Fe e Al, presentes nos solos altamente intemperizados, como os Latossolos e Argissolos. Contudo, demonstram grande diversidade de características como tamanho de partículas, face expostas, grau de substituição isomórfica, etc. que conferem a estes comportamentos diferenciados quanto as reações do solo, principalmente pela presença de cargas variáveis. (FONTES; CAMARGO: SPOSITO, 2001)

Para McCabe, Smith e Harriott (1993 apud CARPINÉ, 2011) o valor  $1/n < 1$  indica o quanto a superfície é heterogênea em relação a energia de ligação dos sítios de adsorção. Quanto mais próximo de zero estiver o valor de  $1/n$ , mais energeticamente heterogênea é a superfície adsorvente.

A diferença observada entre os elevados valores de energia de ligação ( $b$ ) e a baixa capacidade máxima de adsorção ( $K_L$ ), levanta a hipótese de que o solo está adsorvendo uma quantidade relativamente baixa de Zn e Co, e que a energia que os mantém adsorvidos pode ser associada a formação de complexos não estáveis no solo, associados à presença de argila 1:1 e dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, além de colóides orgânicos.

Segundo Fontes e Weed (1996), a magnitude da adsorção depende da quantidade de constituintes com capacidade de sorver moléculas neutras ou carregadas eletricamente. Nos solos de regiões tropicais e subtropicais, os óxidos de ferro mal cristalizados, a quantidade de alumínio substituindo ferro, e em menores quantidades, os óxidos bem cristalizados e a caulinita são os principais responsáveis por esse fenômeno.

Quanto ao  $K_L$ , este representa a grande afinidade dos adsorvatos Zn e Co pela superfície das partículas sólidas do solo, o que pode ser comprovado também pelo valor de  $R_L$  (Tabelas 6 e 7) encontrado nos dados do estudo. Entretanto, os valores apresentados para  $K_L$  (adsorção máxima) foram maiores na camada superficial.

O valor do  $R_L$  é um fator adimensional de separação que representa o grau de desenvolvimento do processo de adsorção ou previsão da característica da isoterma de Langmuir (FLUES; CELEBRONI; FUNGARO, 2004). Este valor pode ser calculado através da equação (7), a partir dos valores obtidos por meio das constantes  $K_L$  (capacidade de adsorção) e  $b$  (energia livre de adsorção).

Dessa forma, utilizando a equação abaixo, foram determinados os valores de  $R_L$  para verificação do processo de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{1 + (b \cdot C_0)} \quad (7)$$

Em que  $b$  é a energia livre de adsorção e  $C_0$  é a maior concentração inicial do adsorvato na solução. Abaixo, são demonstrados os valores de  $R_L$  encontrados a partir dos dados experimentais e o tipo do processo de adsorção (PA). (Tabelas 6 e 7).

Tabela 6 Relação do  $R_L$ , modelo de Langmuir, e o processo de adsorção de Zn nas prof. 0,0-0,2 m e 0,8-1,0 m.

Prof.(m)	Amostra	(1/ $K_L$ )	1/( $K_L \cdot b$ )	$K_L$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	PA
0,0-0,2	A01	0,0007	0,0175	1,4286	0,0400	0,2000	Favorável
	A02	0,0005	0,019	2,0000	0,0263	0,2754	Favorável
	A03	0,0004	0,0212	2,5000	0,0189	0,3464	Favorável
	A04	0,0007	0,0174	1,4286	0,0402	0,1991	Favorável
	A05	0,0005	0,0185	2,0000	0,0270	0,2701	Favorável
0,8-1,0	A01	0,0005	0,0242	2,0000	0,0207	0,3261	Favorável
	A02	0,001	0,0239	1,0000	0,0418	0,1929	Favorável
	A03	0,0004	0,0232	2,5000	0,0172	0,3671	Favorável
	A04	0,0005	0,021	2,0000	0,0238	0,2958	Favorável
	A05	0,0006	0,0211	1,6667	0,0284	0,2602	Favorável

Tabela 7 Relação do  $R_L$ , modelo de Langmuir, e o processo de adsorção de Co nas prof. 0,0-0,20m e 0,80-1,0m.

Prof.(m)	Amostra	(1/ $K_L$ )	1/( $K_L \cdot b$ )	$K_L$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	PA
0,0-0,2	A01	0,0006	0,0194	1,6667	0,0309	0,2443	Favorável
	A02	0,0004	0,0233	2,5000	0,0172	0,3681	Favorável
	A03	0,0004	0,0219	2,5000	0,0183	0,3538	Favorável
	A04	0,0005	0,0197	2,0000	0,0254	0,2826	Favorável
	A05	0,0006	0,0213	1,6667	0,0282	0,2620	Favorável
0,8-1,0	A01	0,0003	0,027	3,3333	0,0111	0,4737	Favorável
	A02	0,0003	0,023	3,3333	0,0130	0,4340	Favorável
	A03	0,0003	0,0269	3,3333	0,0112	0,4728	Favorável
	A04	0,0002	0,0278	5,0000	0,0072	0,5816	Favorável
	A05	0,0002	0,0287	5,0000	0,0070	0,5893	Favorável

Analisando os valores acima representados, verifica-se que o valor calculado para o  $R_L$  do Zn variou de 0,1929 a 0,3671, e para o Co de 0,2443 a 0,5893, portanto, comparando esses valores com o apresentado no quadro 2 abaixo, confirma-se o processo favorável da adsorção desses elementos no solo estudado.

Quadro 2 Demonstrativo da relação  $R_L$  e processo de adsorção referente a isoterma de Langmuir.

<b><math>R_L</math></b>	<b>Processo de adsorção</b>
> 1	Não favorável
= 1	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
= 0	Irreversível

Fonte: Flues, Celebroni e Fungaro(2004)

Segundo Wang et al. (2007) valores de  $R_L$  na faixa entre 0 e 1 é indicativo de uma adsorção favorável, assim, os valores obtidos experimentalmente para o Zn e o Co demonstram uma adsorção favorável e estão em acordo com dados obtidos na literatura, embora, de maneira geral, a equação de Langmuir tenha apresentado os menores coeficiente de correlação linear e não tenha apresentado um bom ajuste nas curvas relativas aos dados experimentais.

#### 4.3 RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR ( $b$ , $K_F$ , $K_{Lb}$ ), FREUNDLICH ( $K_F$ , $n$ ) E TEMKIN ( $K_T$ , $B$ ) E OS ATRIBUTOS DO SOLO

Os coeficientes da correlação linear simples de Spearman entre os parâmetros capacidade de adsorção máxima ( $K_L$ ), energia de ligação ( $b$ ) do modelo de Langmuir, capacidade de adsorção ( $K_F$ ) e energia livre de adsorção( $n$ ) e  $K_T$  e  $B$  Temkin e os atributos do solo. Esse tipo de análise facilita a pré-seleção de identificação de variáveis para a utilização na análise de trilha.

A utilização da ferramenta análise de trilha possibilita entender as causas envolvidas nas associações entre variáveis independentes (atributos), decompondo as correlações existentes entre efeitos diretos e indiretos, através de uma variável dependente ou principal, por meio de inter-relações com variáveis explicativas ou independentes

Por meio dos parâmetros do processo de adsorção obtidos nas constantes do modelo de Langmuir, do modelo de Freundlich e do modelo de Temkin, procurou-se considerar a relação causa e efeito com os atributos do solo.

Através dos valores obtidos por meio dos coeficientes determinados na correlação não paramétrica de Spearman, foi feita a seleção dos atributos que melhor se correlacionaram com a constante de cada modelo. Assim, através dos valores mais elevados dos coeficientes de correlação simples com os parâmetros obtidos das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin foram selecionados os atributos do solo: CTC<sub>ef</sub>, Argila, pH, H<sup>+</sup>+Al<sup>+3</sup>, Silte, Al<sup>+3</sup> e C, os quais foram utilizados no modelo explicativo para a adsorção do Zn e do Co no solo estudado, como demonstrado nos tabelas 8 e 9 a seguir.

Tabela 8 Valores dos coeficientes de correlação simples entre os parâmetros de adsorção obtidos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para zinco e cobalto e os atributos químicos e físicos do solo nas duas profundidades.

Parâmetro de adsorção	Coeficiente de correlação simples (r)						
	CTCe	C	Al <sup>+3</sup>	Silte	Argila	pH	H <sup>+</sup> +Al <sup>+3</sup>
<b>ZINCO</b>							
<b>K<sub>L</sub></b>	0,54	0,77	-0,39	0,87	0,67	0,47	0,49
<b>B</b>	-0,36	0,66	0,23	0,93	-0,79	-0,35	0,37
<b>K<sub>F</sub></b>	0,18	0,12	0,22	-0,52	0,18	-0,27	0,31
<b>N</b>	-0,70	0,86	0,54	0,75	0,04	-0,59	0,59
<b>K<sub>T</sub></b>	0,82	0,71	0,54	0,35	-0,14	-0,49	0,33
<b>B</b>	0,93	-0,95	0,85	-0,35	0,16	0,82	-0,78
<b>COBALTO</b>							
<b>K<sub>L</sub></b>	0,68	-0,64	0,71	0,05	-0,14	0,77	0,78
<b>B</b>	0,81	0,72	0,88	-0,16	0,16	-0,87	0,86
<b>K<sub>F</sub></b>	0,55	-0,76	-0,37	0,85	-0,24	0,46	-0,49
<b>N</b>	0,23	0,08	-0,39	0,87	0,61	0,21	-0,13
<b>K<sub>T</sub></b>	-0,12	0,03	-0,11	0,93	0,69	-0,02	0,06
<b>B</b>	0,83	0,58	-0,85	-0,42	-0,48	-0,07	0,62

A partir da pré-seleção das variáveis, foram processadas as análises de trilha entre os atributos do solo, variáveis explicativas ou independentes e as variáveis dependentes, constantes das isotermas. Dessa maneira, foram obtidos os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os efeitos da variável residual (Tabela 9), que serviram para selecionar as constantes que seriam representadas na análise de trilha.

Tabela 9 Valores dos coeficientes de determinação (CD) e dos efeitos da variável residual (EVR) da análise de trilha para a capacidade de adsorção (b), energia de adsorção de Langmüir ( $K_L$ ), capacidade tampão máxima ( $K_{Lb}$ ), as constantes n e  $K_F$  de Freundlich e as constantes  $K_T$  capacidade de adsorção e B energia de ligação de Temkin.

Valores	ZINCO					
	b	$K_L$	$K_F$	n	$K_T$	B
<b>0,0-0,2m</b>						
CD	0,285	0,434	0,578	0,611	0,304	0,104
EVR	0,053	0,130	0,004	0,062	0,011	0,158
<b>0,8-1,0m</b>						
CD	0,102	0,329	0,541	0,621	0,466	0,250
EVR	0,018	0,231	0,013	0,008	0,187	0,064
<b>COBALTO</b>						
<b>0,0-0,2m</b>						
CD	0,332	0,841	0,504	0,375	0,122	0,122
EVR	0,056	0,051	0,011	0,017	0,015	0,250
<b>0,8-1,0m</b>						
CD	0,408	0,477	0,932	0,625	0,550	0,932
EVR	0,483	0,037	0,079	0,258	0,255	0,258

### 4.3.1 Relação constantes de adsorção do Zn e os atributos do solo

Os coeficientes de correlação da análise de trilha que apresentaram efeitos diretos e indiretos das variáveis explicativas sobre a variável dependente, quanto a maior magnitude, no processo de adsorção do Zn no solo, correlacionadas com as constantes ( $K_L$ ,  $K_F$  e  $K_T$ ) do modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente, foram:  $CTC_{ef}$ , C,  $Al^{3+}$ , Silte, pH, Argila e  $H^+ + Al^{3+}$  (Figuras 44 a 49).

Dentre os coeficientes de determinação atribuídos a adsorção do Zn, os valores de  $K_F$  foram os mais expressivos, assim como também foram os valores mais baixos apresentados pelos efeitos da variável residual em relação aos parâmetros avaliados das isotermas.

Foram identificadas como variáveis que apresentaram maior efeito direto sobre a adsorção de Zn, as variáveis explicativas: capacidade de troca catiônica efetiva ( $CTC_{ef}$ ) e a acidez potencial ( $H^+ + Al^{3+}$ ), sendo estas predominantes tanto na camada superficial (0,0-0,2m), quanto na subsuperfície (0,8-1,0m) do solo, demonstrando que esses atributos são os principais responsáveis pelo processo de adsorção do Zn.

Na camada superficial, a  $CTC_{ef}$  apresentou efeito direto significativo para as variáveis dependentes  $K_F$  e  $K_T$ , porém não evidenciou relação causa e efeito com a variável dependente  $K_L$ , pois seu coeficiente de trilha apresentou sinal contrário ao do coeficiente de correlação. No entanto, seu efeito indireto via  $H^+ + Al^{3+}$  foi maior do que o efeito da variável residual, confirmando a importância da  $CTC_{ef}$  do solo na adsorção do Zn, o que ficou confirmado através dos efeitos diretos apresentados nas outras constantes testadas das isotermas nesta profundidade.

A acidez potencial foi a variável explicativa que apresentou efeito direto positivo para todas as constantes testadas dos modelos de isotermas na profundidade de 0,0-0,2 m, sendo influenciada indiretamente pela presença da argila e do efeito do pH.

A presença do silte na adsorção do Zn e do Co nas duas profundidades pode ser explicada pela ineficiência do processo de dispersão do solo durante a análise granulométrica. Segundo Klamt e Van Reeuwijk (2000) e Lima (1984), a associação entre o silte e os metais pesados pode estar relacionada a presença de partículas finas

(argila) e óxidos na sua superfície, gerando assim, cargas pelo capeamento desses elementos sobre a superfície específica do silte.

Verificou-se mudança de relação causa efeito entre as variáveis  $CTC_{ef}$  e  $H^+ + Al^{+3}$ , de efeitos diretos sobre a variável dependentes  $K_L$  nas duas profundidades. Para as constante  $K_L$ ,  $K_F$  e  $K_T$  na subsuperfície, quando a  $CTC_{ef}$  foi positiva (0,0-0,2m) a  $H^+ + Al^{+3}$  foi negativa e vice-versa. Isso demonstra que, com o aumento da  $CTC_{ef}$  influenciando a adsorção de Zn, ocorreu a diminuição da influência da acidez potencial através da liberação do  $Al^{+3}$  para a solução do solo.

Devido ao tipo de mineralogia e atributos químicos presentes no solo e pelo fato do átomo de Zn não possuir elétrons desemparelhados na última camada eletrônica 'd', como o Cu (apresentando, portanto, menor estabilidade quanto a energia eletrostática, comprovada nos valores de  $K_F$ ), verifica-se a formação de ligações fracas com as partículas do solo, favorecendo a adsorção não específica, o que contribui para a reversibilidade do processo, proporcionando maior biodisponibilidade do metal na solução do solo (SPOSITO, 1989).

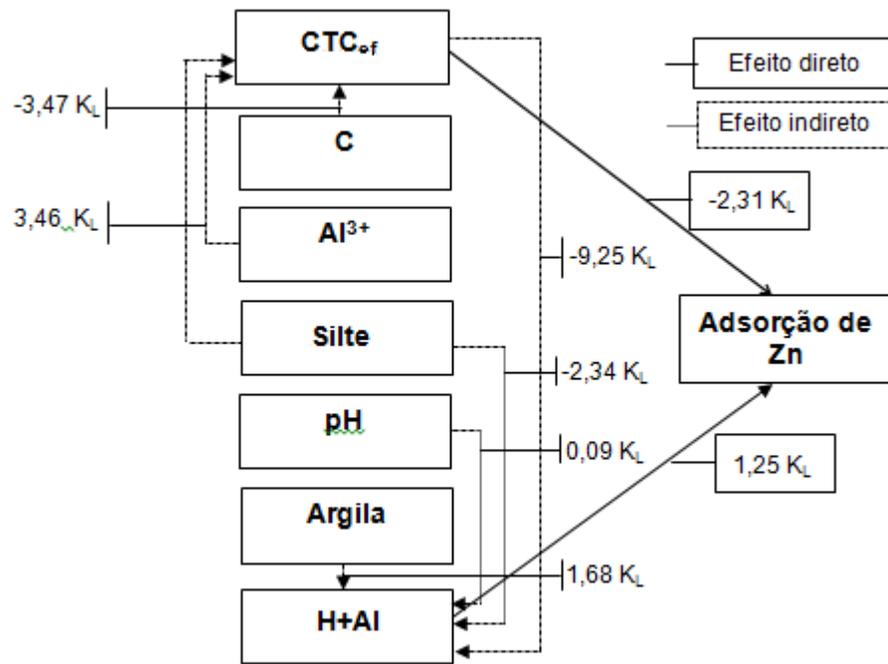


Figura 39 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Zn, em função da  $CTC_{ef}$ , C,  $Al^{3+}$ , H+Al, Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0 – 0,2m).

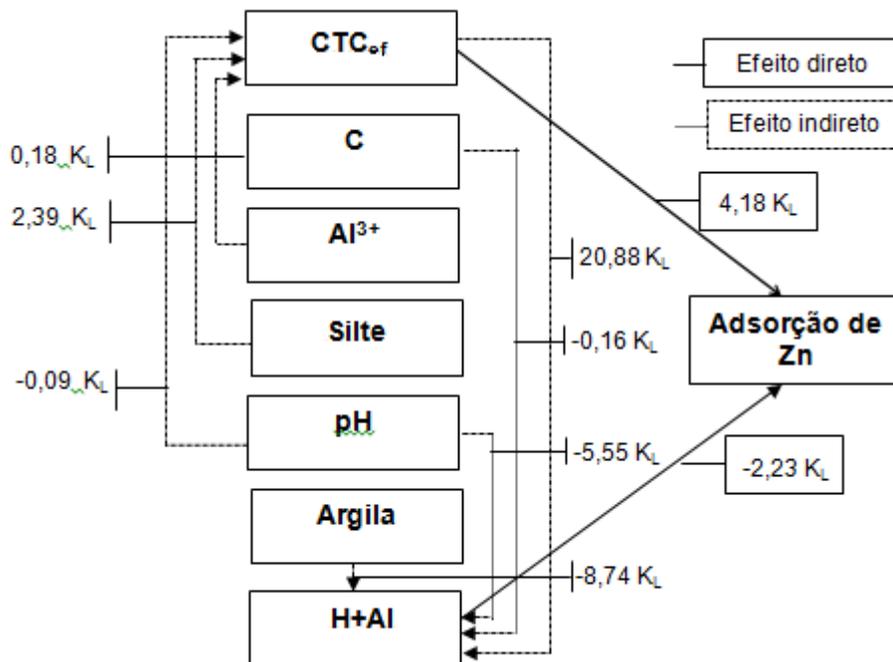


Figura 40 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Zn, em função da  $CTC_{ef}$ , C,  $Al^{3+}$ , H+Al, Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8 – 1,0m).

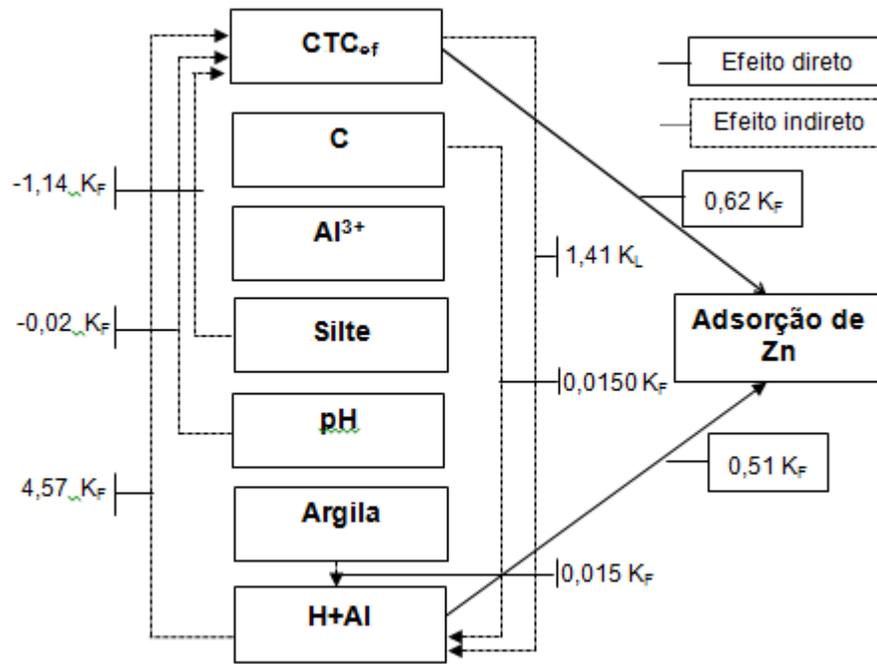


Figura 41 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Zn, em função da CTC<sub>ef</sub>, C, Al<sup>3+</sup>, H+Al, Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0-0,2m).

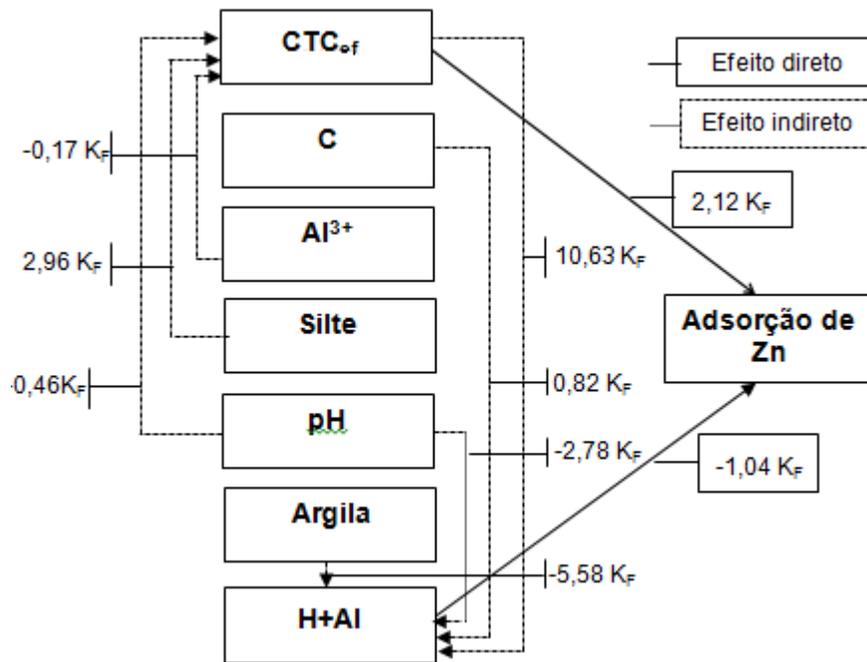


Figura 42 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Zn, em função da CTC<sub>ef</sub>, C, Al<sup>3+</sup>, H+Al, Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m).

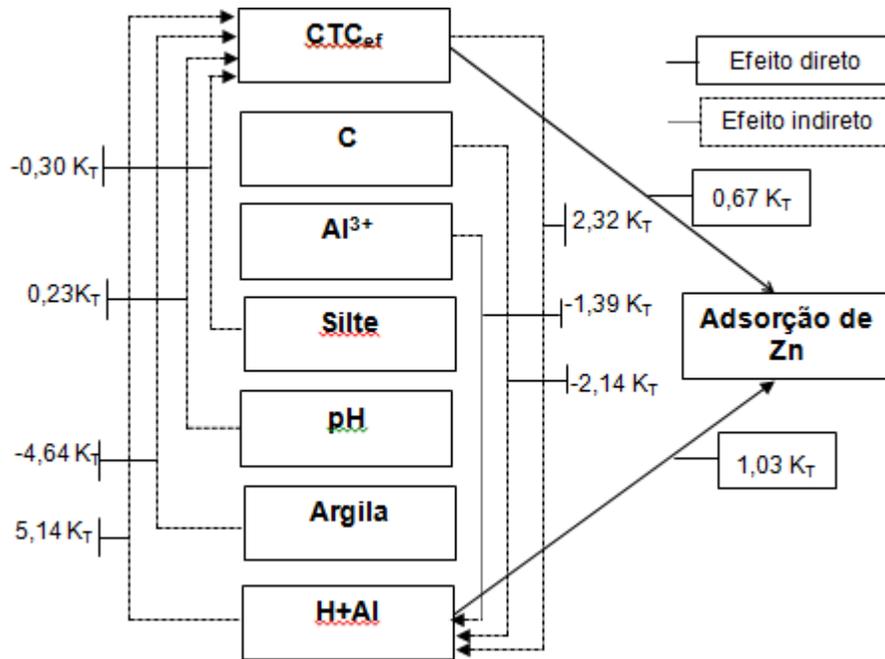


Figura 43 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Zn, em função da CTC<sub>ef</sub>, C, Al<sup>3+</sup>, H+Al, Silte, pH, Argila na camada superficial (0,0-0,2m).

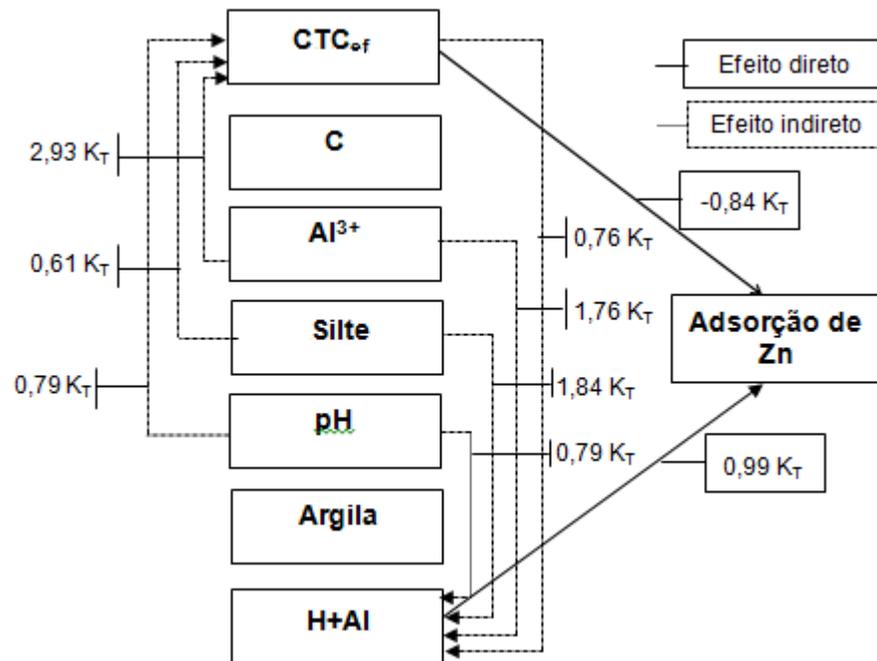


Figura 44 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Zn, em função da CTC<sub>ef</sub>, C, Al<sup>3+</sup>, H+Al, Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m).

### 4.3.1 Relação constantes de adsorção do Co e os atributos do solo

Dentre os parâmetros das isotermas, que melhor descreveu o processo de adsorção do Co, destaca-se o  $K_F$ , apresentando maior coeficiente de determinação e valores de efeito da variável residual baixos, comparados as constantes  $K_L$  e  $K_T$ .

A variável que predominou na análise de trilha, com efeito direto sobre todos os parâmetros para descrever a adsorção do Co, foi a  $CTC_{ef}$ , semelhante ao Zn. Também foi verificado efeito direto do pH, silte e  $H^+ + Al^{+3}$ , afetando a adsorção do elemento nas partículas sólidas do solo. (Figuras 50 a 55).

Foi observado, nas diferentes profundidades (0,0-0,2 m e 0,8-1,0 m), considerando as constantes das isotermas, que a variável  $CTC_{ef}$  associada ao efeito direto sobre a variável básica, modificou o seu sentido para desfavorável ou favorável, dependendo das variáveis indiretas e diretas que encontravam-se associadas. Assim, só apresentou efeito direto sobre a adsorção de Co quando os sentidos dos efeitos foram positivos, demonstrando sua importância e influência na adsorção do metal.

Cruz e Regazzi (2001) afirmam que um coeficiente de correlação negativo, em magnitude e direção dos parâmetros estimados, evidencia causas de variações de reações presentes entre as variáveis. Essa relação da variável quanto ao efeito direto ou indireto, influencia o processo de adsorção por meios de diferentes mecanismos presentes nos solo.

O efeito direto da  $CTC_{ef}$ , associado as variáveis de efeito indireto que apresentaram sentido positivo como a argila, silte e pH, sugere o favorecimento da adsorção não específica na retenção do Co no solo.

Segundo Fontes e Weed (1996), a magnitude da adsorção é determinada pela quantidade de constituintes com capacidade de sorver moléculas neutras ou carregadas eletricamente na interface solo/solução. Nos solos de regiões tropicais, a caulinita, os óxidos de ferro mal cristalizados e em menor quantidade, os bem cristalizados e o ferro substituindo o alumínio, são os principais atributos do solo responsáveis pela sorção de metais.

O silte novamente aparece, fazendo parte das variáveis que exercem influência na adsorção dos metais do estudo, comprovando mais uma vez a ineficiência do processo de desagregação das partículas do solo nas análises físicas.

O efeito direto do pH sobre a adsorção do Co evidencia a importância deste atributo no desenvolvimento de cargas variáveis no solo, favorecendo ou não a CTC e o processo de retenção do metal. Sposito (1989) sustenta que, com o aumento do pH, a superfície de cargas negativas é aumentada, favorecendo a atração eletrostática entre adsorvente e metal.

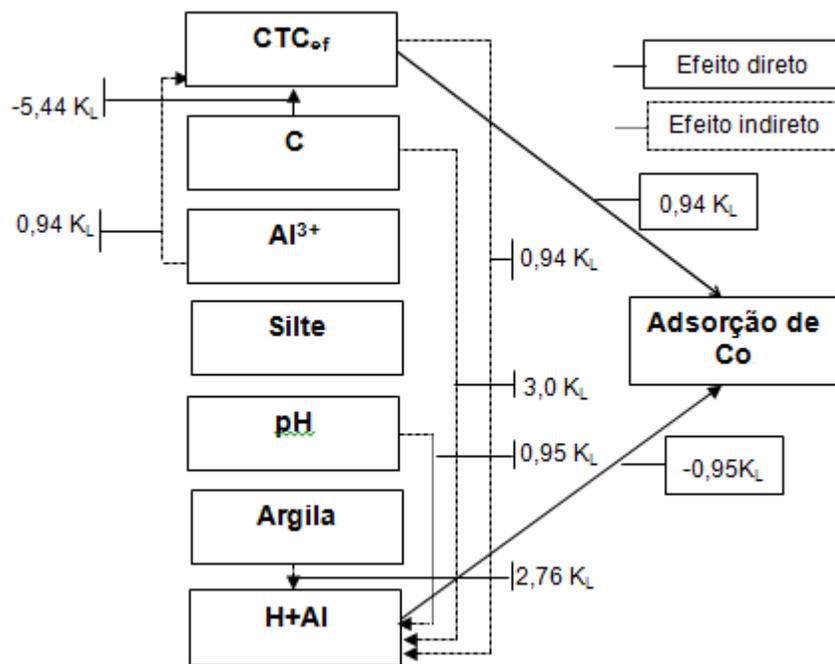


Figura 45 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Co, em função de  $CTC_{of}$ , C,  $Al^{3+}$ , H+Al, Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0-0,2m).

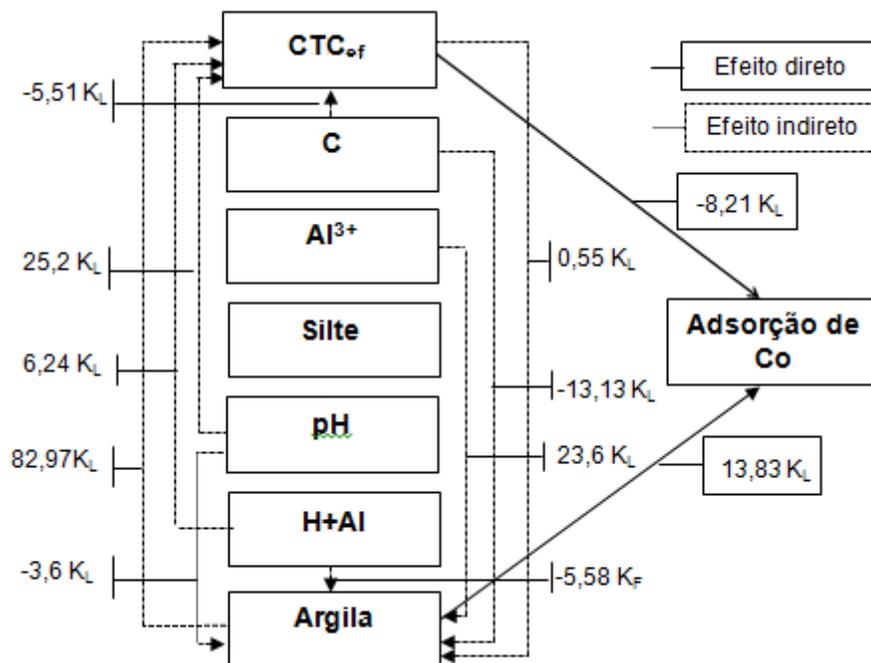


Figura 46 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Langmuir ( $K_L$ ) para Co, em função da  $CTC_{of}$ , C,  $Al^{3+}$ , H+Al, Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m).

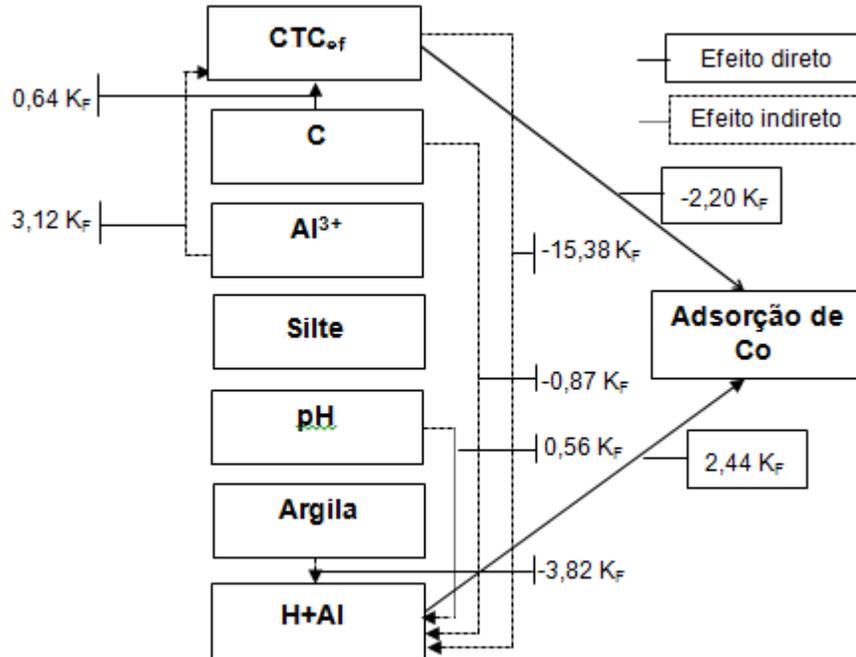


Figura 47 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Co, em função da CTC<sub>of</sub>, C, Al<sup>3+</sup>, H+Al, Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0-0,2m).

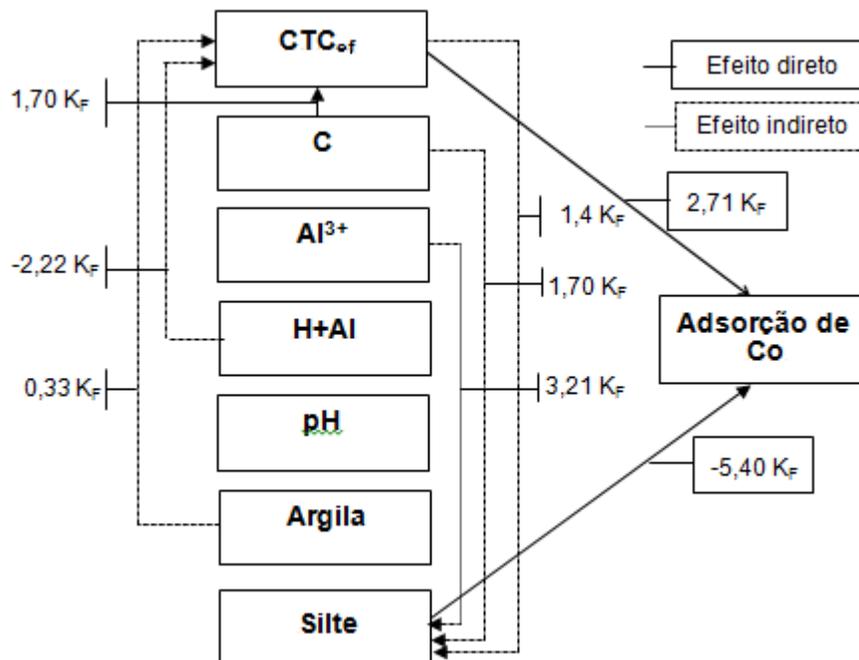


Figura 48 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Freundlich ( $K_F$ ) para Co, em função da CTC<sub>of</sub>, C, Al<sup>3+</sup>, H+Al, Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m).

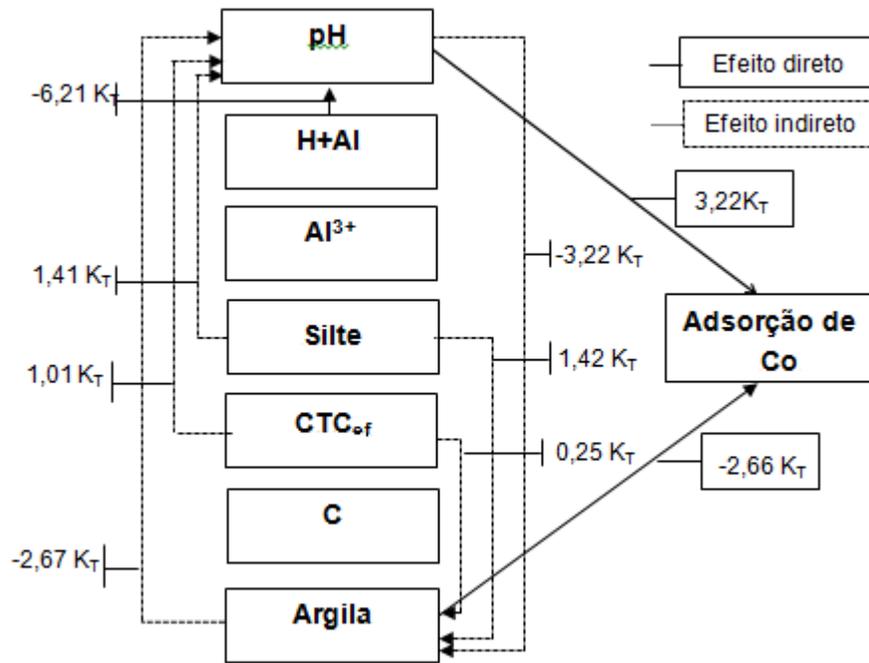


Figura 49 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Co, em função da  $CTC_{of}$ , C,  $Al^{3+}$ , H+Al, Silte, pH, Argila, na camada superficial (0,0-0,2m).

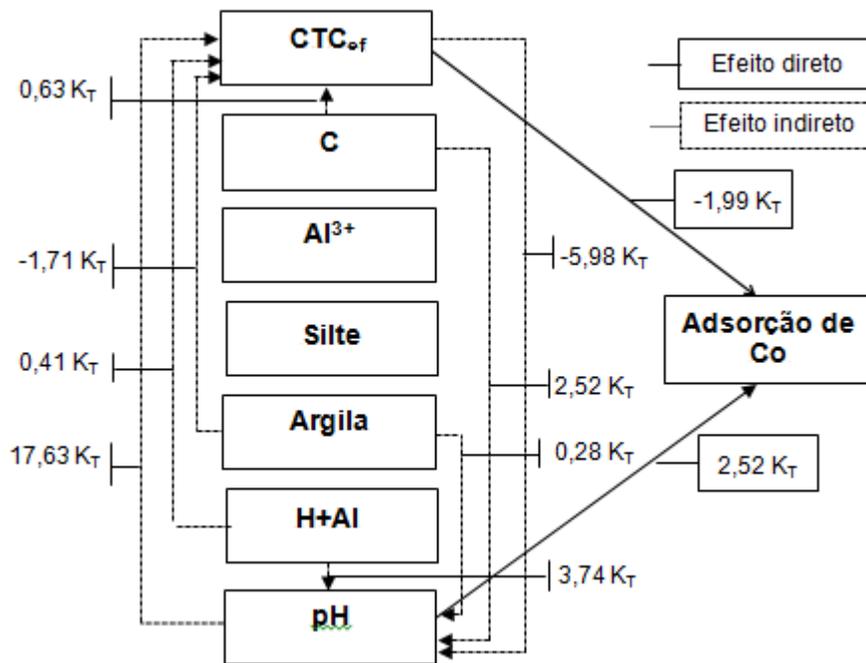


Figura 50 Fluxograma com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha da constante de Temkin ( $K_T$ ) para Co, em função da  $CTC_{of}$ , C,  $Al^{3+}$ , H+Al, Silte, pH, Argila, na camada subsuperficial (0,8-1,0m).

## 5 CONCLUSÃO

De maneira geral, as equações de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin, aos resultados experimentais de adsorção de zinco e cobalto foram favoráveis, em todas as faixas de concentração, sobressaindo-se a de Freundlich;

Os modelos estudados permitem significativa comparação para áreas de solo de uma mesma região que não se diferencie muito quanto a composição química e física;

A utilização da análise de trilha é uma ferramenta eficiente para o estudo da adsorção dos metais zinco e cobalto no solo.

Os atributos do solo correlacionados à adsorção de zinco foram  $CTC_{ef}$  e  $H^+ + Al^{+3}$ , e à adsorção de Co foi afetada diretamente pela  $CTC_{ef}$ , pH, argila, silte e  $H^+ + Al^{+3}$ ;

A variável explicativa que mais influenciou positivamente a magnitude das constantes  $K_F$  (camada superficial e subsuperficial) e  $K_T$  (camada superficial) à adsorção do zinco foi a  $CTC_{ef}$ ;

Na adsorção do zinco houve uma predominância da  $CTC_{ef}$  e do  $H^+ + Al^{+3}$  para todas as constantes, já para a adsorção do cobalto a  $CTC_{ef}$  teve efeito direto nas duas profundidades para  $K_L$  e  $K_F$ ;

Os principais atributos do solo correlacionados diretamente e indiretamente para à adsorção do zinco e do cobalto, variando em magnitude e sentido, foram  $CTC_{ef}$ ,  $H^+ + Al^{+3}$ , pH, Argila, Silte e  $Al^{+3}$ ;

A baixa adsorção do Zn e do Co pelo solo favorece a disponibilidade destes na solução do solo, contribuindo para a lixiviação desses elementos do perfil do solo.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solos para metais pesados. In: ALVAREZ V., V. H.; SACHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W.; COSTA, L. M. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p.645-691.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. Nova Iorque: Springer Verlag. 1986. 533p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.
- ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soils. In: **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 29-39.
- ALMEIDA, O. A. **Informações meteorológicas do CNP: Mandioca e Fruticultura Tropical**. Cruz das Almas-BA: EMBRAPA-CNPMPF, 1999. 35 p.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 271-276, maio-ago. 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, n. 22, p. 345-353, 1998.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X ; COSTA, L. M. **Simulação de aterro de resíduos siderúrgicos: movimento de metais pesados em colunas de solo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 21., Goiânia, 1993. Resumos. III. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.295 – 296, 1993.
- ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p. 167-180, 2000.
- ARIAS, M.; PÉREZ-NOVO, C.; OSORIO, F. LÓPEZ, E. ; SOTO, B. Competitive adsorption and desorption of Cooper and zinc in acid soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 133, n. 3-4, p. 151-159, 2006.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1999. v.2 252p.

BACKES, C. A.; McLAREN, R. G.; RATE, A. W ; SWIFT, R. S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption for iron and manganese oxides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 59: p.778-785, 1995.

BARBOSA FILHO, M. P; FOGERIA, N. K.; ZIMMERMANN, F. J. P. Atributos de fertilidade do solo e produtividade do feijoeiro e da soja influenciados pela calagem em superfície e incorporada. **Ciências Agrotécnica**, Lavras, v. 29, n. 3, p. 507-514, maio-jun., 2005.

BERTON, R. S. Reciclagem de resíduos urbanos na agricultura: composto de lixo. In: Encontro Brasileiro sobre substâncias húmicas, 2. São Carlos. **Anais...** São Carlos: Embrapa CNPDIA, 1997. P. 112-116.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados: In: Bettioli, W.; CAMARGO, O. A. **O impacto do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 259-267.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil Chemistry**. New York: J. Willey, 1979.329p.

CAMARGO, O. A. de; ALLEONI, R. L. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e efeitos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. et al. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. CNPq/ FAPESP, PATAFOS, 2001. p.1-32.

CANELLAS, L. P. et al. Distribuição da material orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília-DF, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.

CAVALLARO, N; McBRIDE, M. B. Zinc and Cooper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 48: p.1050-1054, 1984.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e coluna**. Dissertação(mestrado).Área de concentração Tecnologia de alimentos. Universidade Federal do Paraná Curitiba, 2011. 115 p.

CARVALHO, S.R.L. de, **Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Metais Pesados em Solos Derivados de Sedimentos da Formação Barreiras**. Tese - Instituto de Geociências (Doutorado em Geologia), Universidade Federal da Bahia, 2009.

CARVALHO, S.R.L. de; VILAS-BOAS, G. da S.; FADIGAS, F.S. Estimativa da Concentração de Metais Pesados em Solos dos Tabuleiros do Recôncavo Da Bahia, **Cadernos de Geociências**, Salvador, n. 7, maio 2010.

CASAGRANDE, J. C. Influência da matéria orgânica e do pH sobre disponibilidade de cádmio em solo ácido. In: Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas, 2, 1997, São Carlos. **Anais...**São Carlos, 1997.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.

CINTRA, F. L. D. **Disponibilidade de água no solo para porta-enxertos de citros em ecossistema de Tabuleiro Costeiro**. 106 p. (Tese de Doutorado) Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz", Piracicaba, SP. 1997.

**COSTA, C. N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 213-250.

CRUZ, C. D. **Programa Genes**: versão Windows: aplicativo computacional em Genética e Estatística. Viçosa: UFV, 2006.

CRUZ, C. D. ; REGAZZI. A. J. Análise de Trilha. In: CRUZ, C. D; REGAZZI, A. J. (Eds). **Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético**. Análise de Trilha. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. 390 p.

CUNHA, R. C. de A.; CAMARGO, O. A.; KINJO, T. Aplicação de três isoterma na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 15-20, jun.-abr.1994.

DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. **Análise química do solo**. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.

DUARTE et al. Mineralogia, Química e Micromorfologia de solos de uma microbacia nos Tabuleiros Costeiros do Espírito Santo. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.35, n.6, p.1237-1250, jun. 2000. p. 1237-1250.

ELLIS, B. G.; KNEZEK, B. D. Adsorptions reactions of micronutrients in soils. In: DINAUER, R. C. (Ed). **Micronutrients in agriculture**. Madison: ASA, SSSA, 1977, 566p.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 412 p.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de análises de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 212 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 2006. 306 p.

FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS, CNPq, 1991. 734 p.

FLUES, M. S.; CELEBRONI, A. P.; FUNGARO, D. A. Estudo de biodisponibilidade de zinco em solos por isotermas de adsorção. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n.3, maio-jun, 2004.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v. 72, p. 37-51, 1996.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 627-646, jul-set, 2001.

GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. RHEINHEIMER, D. S; SAGGIN, A. Quantificação do fósforo disponível por extrações sucessivas com diferentes extratores em Latossolo Vermelho distroférico. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p.1023-1029, 2002.

GILES, C. H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, **Journal of Colloid Interface Science**, v. 47, n. 2, p. 755–765, 1974.

GUILHERME.L.R.G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. Tópicos de Ciência do Solo, v.4. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa**, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.345-390, 2005.

GUILHERME, L. R. G.; VALE, F. R.; GUEDES, G. A. A. **Fertilidade do solo**: dinâmica e disponibilidade de nutrientes. Lavras: ESAL/FAEPE, 2000. p. 171.

HARTER, R.D. Micronutrient adsorption – desorption reactions in soils. In: MORTVERDT, J.J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M; WELCH, R. M. (Eds). **Micronutrients in agriculture**, Madison, **Soil Science Society of America**. 1991. P. 59-88.

HINZS, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 65, n. 3, p. 597-612, 2001.

HUE, N. V. Sewage sludge. In: RECHCIGL, J. E. (Ed.) **Soil amendments and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. P. 199-247.

IBAMA. **Manual de testes para a avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2 - Teste para Avaliação da Mobilidade**, Brasília, 1990.

JACOMINE, P.K.T. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas, Ba: **Anais...** Aracaju-Se: EMBRAPA - CPATC, EMBRAPA - CNPMF, EAUFB/IGUFBA, 1996. 80 p.

KABATA PENDIAS, A. **Biogeochemistry of lithium. Proceedings of Int. Symp. Lithium in the trophic chain: soil-plant-animal-man**. Warsaw, 1995. p. 9-15.

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

KERBANY, G. B. **Fisiologia Vegetal**, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 452p. 2004.

KING, L.D. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.17, p.239-246, 1988.

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V., V. H.; FONTES, L. E.; FONTES, M. P. F., eds. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentável**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996, p. 823-836 KLANT VAN; REENWIK 2000

LAVERDIÈRE, M. R; KARAM, A. Sorption of phosphorus by some surface soils from Quebec in relation to their properties. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.15, p.1215-1230, 1984.

LIMA, P. C. **Micromorfologia de horizontes B de Latossolos do Sudeste e Sul do Brasil**. In: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA. Investigações coligadas em Latossolos do Sudeste e Sul do Brasil. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNCLS, 1984, p. 168-188.

LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.44, n.3, p.291-299, mar. 2009

- LIU, Y.; LIU, Y. JR. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p. 229-242, 2008.
- MACHADO, P. L. O. A; PAVAN, M. A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **R. Bras. Ci. Solo**, 11:253-256, 1987
- MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição de plantas**. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produçímica, 1994. 153 p.
- MALAVOLTA, E. **Manual de Nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 2006. 638 p.
- MARCONDES, J.A.P.; CAIRES, E.F. Aplicação de Molibdênio e Cobalto na semente para cultivo da soja. **Bragantia**, Campinas, v.64, n.4, p. 687-694, 2005.
- MARQUES, M. O.; MELO, W. J.; MARQUES, T. A. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M. T. et al. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo, 2001. P. 365-404.
- MATOS, A. T. et al. Metais pesados e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo, **Rev. Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, n. 3, p. 379-386, 1996.
- McBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of soils**. Oxford University Press; New York, 1994.
- McBRIDE, M. B. Reaction controlling heavy metal solubility in soils. **Soil Science**, New Brunswick, v. 10, p. 1-56, 1989.
- MEAD, J.A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. **Aust. J. Soil Res.**, Victoria, v. 19, p. 333-342, 1981.
- MELO, V. F et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p. 19-32, 2001.
- MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 5. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. p. 456.
- MICROSOFT EXCEL STARTER. **Microsoft Office 2010**. Versão Windows: aplicativo computacional, 2010.

- MOREAU, A. M. S. S. et al. Caracterização de solos de duas toposseqüências em Tabuleiros Costeiros do Sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.1007-1019, 2006.
- MORERA, M. T. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 113, p. 113-144, 2001.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo. 3. ed.** Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285p.
- MEURER, RHENHEINER; BISSANI. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo. 3. Ed.** Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285p.
- NAIDU, R.; BOLAN, N. S; TILLER, K. G. Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge soils. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 45, p.:419-429, 1994.
- NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** Engenharia Civil. Área de concentração Geotecnia Ambiental(Tese)Viçosa-MG. Universidade Federal de Viçosa. 2006. p. 7-35
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de Latossolo e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 965-971, 2004.
- NUNES, F. C. **Pedogênese e evolução de solos vermelhos e amarelos de tabuleiros em uma toposseqüência no Litoral Norte da Bahia.** 2005. 210f. (Dissertação Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador- BA.
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivo com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.
- OLIVEIRA, T. S; COSTA, L. M.; CRUZ, C. D. Importância relativa dos metais pesados em solo na e separação de materiais de origem. **Rev.Ceres**, Viçosa, v. 45, n. 260, p. 359-371, 1998.
- OLIVEIRA, J. J.; CHAVES, L. H. G.; QUEIROZ, J. E.; LUNA, J. G. de. Variabilidade espacial de propriedades químicas em um solo salino-sódico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23:783-789, 1999.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm, **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 21, p. 144-149, 1957.

PONTE, C. M; RIBEIRO, L. P. **Estudos da gênese de horizontes coesos em uma topossequência na área do Candeal - Escola de Agronomia da UFBA**. Salvador: IGEO, UFBA, 1990.

PAIS, I.; BENTON JONES, J. JR. **The handbook of trace elements**, BY CRC Press LLC, 1997.

PINHEIRO, D. J. F. **Caracterização mineralógica e tecnológica de algumas argilas do Recôncavo Baiano**. Salvador, 1974. 150 p. Dissertação (Mestrado em Geociências)-Instituto de Geociências –UFBA.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**, São Paulo: Ceres, 1991. 343p. RAIJ E ABREU 2001

REZENDE, J. de O. **Solos coesos dos Tabuleiros Costeiros: limitações agrícolas e manejo**, Salvador: SEAGRI-SPA, 2000. 117 p.

REZENDE, J. de O. Compactação e adensamento do solo: Métodos para avaliação e práticas agrícolas recomendadas. 22p. Palestra apresentada no **XXVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, Rio de Janeiro, RJ. 1997

\_\_\_\_\_. **Solos coesos dos tabuleiros costeiros: limitações agrícolas e manejo**. Salvador: SEAGRI, SPA, 2000. 117 p. (Série Estudos Agrícolas, 1).

REZENDE, J. de O. et al. **Citricultura nos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros: análise e sugestões**. Salvador: SEAGRI, SPA, 2002. 94 p. (Série Estudos Agrícolas, 3).

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. V. H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5. ed. Viçosa: CFSEMP, 1999. 359 p.

RIBEIRO, L. P. **Os latossolos amarelos do Recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação**. Salvador: SEPLANTEC, 1998. 99 p. RIBEIRO ET AL 2005

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154 p.

SCHNOOR, J. L. **Phytoremediation of soil and Groundwater Ground- Water remediation Technologies Analysis Center**, 2002.

SCHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Sci.**, v. 140, p 11 – 22, 1985.

SCHUMAN, L. M. The effect of soils properties on zinc adsorption by soils. **Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison**, v. 39, p. 454 – 458, 1975.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. Comissão de Química e Fertilidade do Solo. **Manual de Adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Porto Alegre, 2004. 394 p.

SIMÃO, J. b. P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais: características, implicações e remediação, **Informe Agropecuário**, v. 22, n. 210, p. 18-26, 2001.

SINGH, M. Equilibrium adsorption of boron in soils and clays. **Geoderma**, v. 5, p. 209-217, 1971.

SINGH, B. R. Sulfate sorption by acid forest soils: sulfate adsorption isotherms and comparison of different adsorption equations in describing sulfate adsorption, **Soil Sci.**, Baltimore, v. 138, p. 189-197, 1984.

SMITH, K.A., PATERSON, J.E. Manganese and cobalt. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.), **Manganese and cobalt**. John Wiley & Sons, New York, p. 224–244, 1990.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (KD) de metais pesados em Solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202p. (Tese de Doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo.

SOUZA, L. S. Aspectos sobre o uso e manejo dos solos coesos dos Tabeleiros Costeiros. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 34-39, 1997.

SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J. D. Isotermas de Langmuir e de Freundlic na descrição da adsorção de zinco em solos do estado do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 2, n. 2, p. 123-127, abr.-jun., 2007

SPARK, K. M.; WELLS, J. D; JOHNSON, B. B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 46, p. 633-640, 1995.

SYERS, J. K. M. et al. Phosphate sorption by soils evaluated by the langmuir adsorption equation. **Proc. Soil Science. Soc. Am. Madison**, v. 37, p. 358-363, 1973.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York : Oxford University Press, 1989.

TOMÉ JUNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997. 247p.

WANG et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solution by Na-mordenite, **Journal of Hazardous Materials**, n. 142, p. 468-476, 2007.

UCHA, J. M. **Processos de transformação Latossolo-Espodossolo sobre os sedimentos do Grupo Barreiras nos Tabuleiros Costeiros do Litoral Norte do Estado da Bahia**. 2000. 196f (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

VILAS BOAS, G. S. **Sedimentos terciários e quaternários do interior**. In: **Texto explicativo para o mapa geológico do Estado da Bahia**. Salvador: Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração. Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, 1996.

VILAS BÔAS, G. S.; SAMPAIO, F. J.; PEREIRA, A. M. S. The Barreiras Group in the Northeastern coast of the State of Bahia, Brazil: depositional mechanisms and processes. **An. Acad. Bras. Ciênc.**, vol.73, p.417-427, 2001.

VINHAL-FREITAS, I. C. et al. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficiente de isotermas de Freundlich e Langmuir. **Agropecuária Técnica**, Areia-PB, v. 31, n. 2, 2010.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA DO SOLO ESTUDADO

O Latossolo Amarelo Distrocoeso argissólico estudado, apresenta A moderado, com textura argilosa, fase floresta estacional semidecidual, localizado em relevo plano. Predomina, de forma significativa na área do tabuleiro e no terço superior da vertente.

Sua gênese está relacionada com processos de translocação de argila e, ou, erosão seletiva lateral, Ucha et al. (2001) e Moreau et al. (2006), resultando em maior gradiente textural, com manifestação do caráter coeso, atingindo maior profundidade e expressividade.

Os horizontes A, B e C são seqüenciados, com matiz 10YR, valor entre 4 e 5, e croma entre 3 e 5. Seu perfil apresenta-se muito profundo, textura argilosa; baixa saturação por bases e alta acidez, com valores de pH variando de 4,6 a 5,0 nos horizontes A e B. Apresenta um estágio avançado de evolução, com predomínio na mineralogia da fração argila de caulinita, possuindo, assim, uma CTC baixa, variando de 5,1 a 6,1 cmol.kg de solo. Os teores de silte e, conseqüentemente, da relação silte/argila ( $< 0,37$ ) no horizonte B são baixos, uma vez que esses solos são produtos da alteração de sedimentos pré intemperizados.

Quanto à saturação por alumínio, apresenta um valor em torno de 50% em subsuperfície, tendendo a diminuir em profundidade. Vale considerar o alto valor deste atributo no horizonte adensado BA, em torno de 50%, caracterizando um significativo impedimento químico para o crescimento das raízes. Por outro lado, a baixa saturação em superfície deve refletir o manejo do solo, provavelmente através da técnica de correção por calcário, de acordo com os maiores teores apresentados para  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  e o baixo teor de alumínio trocável.

Sua estrutura apresenta-se em blocos, com forte coesão em todo perfil, mas, em particular, na parte superior do horizonte B. Desta forma, a permeabilidade é muito menor do que a dos outros latossolos, principalmente pelo adensamento e erosão laminar serem muito acentuados.

Apresenta grande profundidade de perfil, sendo bastante homogêneo em

relação a todos os horizontes, possibilitando assim, transição bem gradual, apresentando dessa maneira horizontes transicionais AB e BA.

**APÊNDICE B CONCENTRAÇÃO E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 01.**

**Quadro 2** Concentrações e parâmetros dos elementos Zn e Co da amostra 01 para construção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Prof.(m)	Dose (mg L <sup>-1</sup> )	Zn					Co				
		Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log Qe	ce/ qe	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log qe	ce/ qe
0,0-0,2	1	0,143	8,6	-0,8	0,9	0,017	0,14	8,64	-0,87	0,94	0,016
	2	0,275	17,2	-0,6	1,2	0,016	0,31	16,93	-0,51	1,23	0,018
	5	0,544	44,6	-0,3	1,6	0,012	0,80	42,03	-0,10	1,62	0,019
	10	1,744	82,6	0,2	1,9	0,021	1,78	82,22	0,25	1,91	0,022
	20	3,662	163,4	0,6	2,2	0,022	3,94	160,56	0,60	2,21	0,025
	40	8,557	314,4	0,9	2,5	0,027	8,24	317,65	0,92	2,50	0,026
	60	13,920	460,8	1,1	2,7	0,030	13,54	464,60	1,13	2,67	0,029
	80	17,715	622,9	1,2	2,8	0,028	18,21	617,90	1,26	2,79	0,029
	100	22,075	779,3	1,3	2,9	0,028	22,79	772,10	1,36	2,89	0,030
0,8-1,0	1	0,196	8,0	-0,7	0,9	0,024	0,19	8,14	-0,73	0,91	0,023
	2	0,381	16,2	-0,4	1,2	0,024	0,43	15,66	-0,36	1,19	0,028
	5	0,693	43,1	-0,2	1,6	0,016	1,05	39,49	0,02	1,60	0,027
	10	2,244	77,6	0,4	1,9	0,029	2,25	77,54	0,35	1,89	0,029
	20	4,672	153,3	0,7	2,2	0,030	4,74	152,63	0,68	2,18	0,031
	40	9,819	301,8	1,0	2,5	0,033	9,35	306,52	0,97	2,49	0,030
	60	14,735	452,7	1,2	2,7	0,033	15,13	448,75	1,18	2,65	0,034
	80	20,185	598,2	1,3	2,8	0,034	19,77	602,35	1,30	2,78	0,033
	100	25,270	747,3	1,4	2,9	0,034	24,48	755,20	1,39	2,88	0,032

**APÊNDICE C CONCENTRAÇÕES E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 02.**

**Quadro 3** Concentrações e parâmetros dos elementos Zn e Co da amostra 02 para construção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Prof.(m)	Dose (mg L <sup>-1</sup> )	Zn					Co				
		Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log Qe	ce/ qe	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log qe	ce/ qe
0,0-0,2	1	0,19	8,1	-0,72	0,91	0,024	0,14	8,55	-0,84	0,93	0,017
	2	0,31	16,9	-0,51	1,23	0,018	0,38	16,20	-0,42	1,21	0,023
	5	0,55	44,5	-0,26	1,65	0,012	1,03	39,72	0,01	1,60	0,026
	10	1,63	83,7	0,21	1,92	0,019	2,02	79,80	0,31	1,90	0,025
	20	3,56	164,4	0,55	2,22	0,022	4,35	156,55	0,64	2,19	0,028
	40	7,86	321,4	0,90	2,51	0,024	8,51	314,93	0,93	2,50	0,027
	60	12,79	472,2	1,11	2,67	0,03	13,64	463,60	1,13	2,67	0,029
	80	16,71	633,0	1,22	2,80	0,03	18,46	615,45	1,27	2,79	0,030
	100	20,76	792,4	1,32	2,90	0,03	23,34	766,60	1,37	2,88	0,030
0,8-1,0	1	0,15	8,5	-0,83	0,93	0,02	0,05	9,48	-1,28	0,98	0,005
	2	0,25	17,5	-0,60	1,24	0,01	0,46	15,37	-0,33	1,19	0,030
	5	0,61	43,9	-0,22	1,64	0,01	1,11	38,88	0,05	1,59	0,029
	10	2,94	70,7	0,47	1,85	0,04	2,57	74,34	0,41	1,87	0,035
	20	5,44	145,6	0,74	2,16	0,04	3,55	164,46	0,55	2,22	0,022
	40	12,29	277,2	1,09	2,44	0,04	7,33	326,66	0,87	2,51	0,022
	60	18,95	410,5	1,28	2,61	0,05	13,01	469,90	1,11	2,67	0,028
	80	25,60	544,1	1,41	2,74	0,05	17,51	624,90	1,24	2,80	0,028
	100	32,66	673,5	1,51	2,83	0,05	22,96	770,45	1,36	2,89	0,030

**APÊNDICE D CONCENTRAÇÕES E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 03.**

**Quadro 4** Concentrações e parâmetros dos elementos Zn e Co da amostra 03 para construção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Prof. (m)	Dose (mg L <sup>-1</sup> )	Zn					Co				
		Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log Qe	ce/qe	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log qe	ce/qe
0,0-0,2	1	0,18	8,2	-0,76	0,92	0,021	0,14	8,59	-0,85	0,93	0,016
	2	0,34	16,6	-0,47	1,22	0,021	0,34	16,59	-0,47	1,22	0,021
	5	0,59	44,1	-0,23	1,64	0,013	0,92	40,79	-0,04	1,61	0,023
	10	2,02	79,8	0,31	1,90	0,025	2,03	79,67	0,31	1,90	0,026
	20	4,27	157,3	0,63	2,20	0,027	4,27	157,35	0,63	2,20	0,027
	40	8,91	310,9	0,95	2,49	0,029	8,54	314,63	0,93	2,50	0,027
	60	13,47	465,3	1,13	2,67	0,029	13,80	462,00	1,14	2,66	0,030
	80	18,05	619,5	1,26	2,79	0,029	18,36	616,45	1,26	2,79	0,030
0,8-1,0	100	21,89	781,2	1,34	2,89	0,028	23,07	769,35	1,36	2,89	0,030
	1	0,18	8,2	-0,75	0,91	0,022	0,18	8,20	-0,75	0,91	0,022
	2	0,38	16,2	-0,42	1,21	0,023	0,42	15,76	-0,37	1,20	0,027
	5	0,66	43,4	-0,18	1,64	0,015	1,05	39,47	0,02	1,60	0,027
	10	2,18	78,2	0,34	1,89	0,028	2,32	76,79	0,37	1,89	0,030
	20	4,60	154,0	0,66	2,19	0,030	4,76	152,44	0,68	2,18	0,031
	40	9,45	305,6	0,98	2,49	0,031	9,19	308,14	0,96	2,49	0,030
	60	13,65	463,5	1,14	2,67	0,029	14,69	453,15	1,17	2,66	0,032
0,8-1,0	80	19,20	608,0	1,28	2,78	0,032	19,54	604,60	1,29	2,78	0,032
	100	23,36	766,5	1,37	2,88	0,030	24,06	759,45	1,38	2,88	0,032

## APÊNDICE E CONCENTRAÇÕES E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 04.

Quadro 5 Concentrações e parâmetros dos elementos Zn e Co da amostra 04 para construção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Prof. (m)	Dose	Zn					Co				
		Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log qe	ce/ qe	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log qe	ce/ qe
0,0-0,2	1	0,14	8,6	-0,84	0,93	0,017	0,14	8,63	-0,86	0,94	0,016
	2	0,27	17,3	-0,56	1,24	0,016	0,31	16,89	-0,51	1,23	0,018
	5	0,53	44,7	-0,27	1,65	0,012	0,86	41,40	-0,07	1,62	0,021
	10	1,72	82,8	0,24	1,92	0,021	1,76	82,41	0,25	1,92	0,021
	20	3,66	163,4	0,56	2,21	0,022	3,89	161,06	0,59	2,21	0,024
	40	8,60	314,0	0,93	2,50	0,027	8,20	318,01	0,91	2,50	0,026
	60	14,11	458,9	1,15	2,66	0,031	13,63	463,72	1,13	2,67	0,029
	80	17,66	623,4	1,25	2,79	0,028	18,22	617,85	1,26	2,79	0,029
	100	22,64	773,6	1,35	2,89	0,029	22,43	775,75	1,35	2,89	0,029
0,8-1,0	1	0,15	8,5	-0,81	0,93	0,018	0,20	8,03	-0,71	0,90	0,025
	2	0,41	15,9	-0,39	1,20	0,025	0,47	15,33	-0,33	1,19	0,030
	5	0,52	44,8	-0,28	1,65	0,012	1,06	39,41	0,02	1,60	0,027
	10	2,00	80,0	0,30	1,90	0,025	2,30	77,03	0,36	1,89	0,030
	20	4,28	157,2	0,63	2,20	0,027	4,53	154,74	0,66	2,19	0,029
	40	8,84	311,7	0,95	2,49	0,028	8,93	310,71	0,95	2,49	0,029
	60	12,74	472,7	1,10	2,67	0,027	14,04	459,65	1,15	2,66	0,031
	80	19,04	609,6	1,28	2,79	0,031	20,54	594,60	1,31	2,77	0,035
	100	21,93	780,7	1,34	2,89	0,028	22,74	772,65	1,36	2,89	0,029

**APÊNDICE F CONCENTRAÇÕES E PARÂMETROS PARA A CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E TEMKIN DA AMOSTRA 05.**

**Quadro 6** Concentrações e parâmetros dos elementos Zn e Co da amostra 05 para construção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Prof.(m)	Dose (mg L <sup>-1</sup> )	Zn					Co				
		Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log Qe	ce/ qe	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg Kg <sup>-1</sup> )	Log Ce	Log qe	ce/ qe
0,0-0,2	1	0,17	8,3	-0,77	0,92	0,021	0,16	8,42	-0,80	0,93	0,019
	2	0,30	17,0	-0,53	1,23	0,017	0,33	16,69	-0,48	1,22	0,020
	5	0,56	44,4	-0,25	1,65	0,013	0,87	41,27	-0,06	1,62	0,021
	10	1,76	82,4	0,25	1,92	0,021	1,98	80,24	0,30	1,90	0,025
	20	3,75	162,5	0,57	2,21	0,023	4,26	157,40	0,63	2,20	0,027
	40	8,51	314,9	0,93	2,50	0,027	8,87	311,31	0,95	2,49	0,028
	60	13,26	467,4	1,12	2,67	0,028	14,03	459,70	1,15	2,66	0,031
	80	17,79	622,2	1,25	2,79	0,029	18,66	613,45	1,27	2,79	0,030
	100	13,34	866,6	1,13	2,94	0,015	28,34	716,60	1,45	2,86	0,040
0,8-1,0	1	0,18	8,2	-0,75	0,92	0,021	0,20	7,96	-0,69	0,90	0,026
	2	0,32	16,8	-0,49	1,23	0,019	0,45	15,55	-0,35	1,19	0,029
	5	0,58	44,2	-0,24	1,65	0,013	1,14	38,60	0,06	1,59	0,030
	10	2,03	79,7	0,31	1,90	0,026	2,33	76,74	0,37	1,88	0,030
	20	4,54	154,6	0,66	2,19	0,029	4,91	150,95	0,69	2,18	0,032
	40	9,38	306,2	0,97	2,49	0,031	9,06	309,39	0,96	2,49	0,029
	60	14,57	454,3	1,16	2,66	0,032	15,21	447,90	1,18	2,65	0,034
	80	20,32	596,8	1,31	2,78	0,034	20,15	598,50	1,30	2,78	0,034
	100	25,33	746,8	1,40	2,87	0,034	25,17	748,30	1,40	2,87	0,034