



MARINA NEVES MERLO

**EQUILÍBRIO E CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE COBRE E
ZINCO EM SOLOS TROPICIAS**

**LAVRAS - MG
2021**

MARINA NEVES MERLO

**EQUILÍBRIO E CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE COBRE E ZINCO EM SOLOS
TROPICIAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, área de concentração de Hidrologia, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Michael Silveira Thebaldi

Orientador

Prof. Dr. Junior Cesar Avanzi

Coorientador

LAVARAS – MG

2021

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Merlo, Marina Neves.

Equilíbrio e cinética da adsorção de cobre e zinco em solos
tropicais / Marina Neves Merlo. - 2021.

84 p. : il.

Orientador(a): Michael Silveira Thebaldi.

Coorientador(a): Junior Cesar Avanzi.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Isotermas de adsorção. 2. Adsorção competitiva. 3.
Contaminação de águas subterrâneas. I. Thebaldi, Michael Silveira.
II. Avanzi, Junior Cesar. III. Título.

MARINA NEVES MERLO

**EQUILÍBRIO E CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE COBRE E ZINCO EM SOLOS
TROPICIAS**

**EQUILIBRIUM AND KINETICS ADSORPTION OF COPPER AND ZINC IN
TROPICAL SOILS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, área de concentração de Hidrologia, para obtenção do título de Mestre.


APROVADA em 31 de março de 2021.

Dr. Michael Silveira Thebaldi – UFLA/DRH

Dr. Luiz Antonio Lima – UFLA/DRH

Dr. Bruno Montoani Silva – UFLA/DCS

Dr. Ricardo Gava – UFMS/ Campus Chapadão do Sul



Prof. Dr. Michael Silveira Thebaldi

Orientador

Prof. Dr. Junior Cesar Avanzi

Coorientador

LAVARAS – MG

2021

AGRADECIMENTOS

Etapa cumprida! Que sufoco! Hahaha!

Em meio a um mestrado de um ano e meio, veio a pandemia do COVID-19 no início do meu experimento e os rumos da pesquisa desta dissertação mudaram completamente. Apesar do susto e do grande desafio que estava por vir pelo adiantado do tempo, a mudança foi, com certeza, para melhor. Hoje posso dizer que me apaixonei pelo movimento de água e solutos no solo.

Entre os muitos altos e baixos do mestrado, muitas pessoas fizeram grande diferença no meio dia-a-dia, seja pessoal ou virtualmente. A começar pela minha família: minha mãe Francisca, meus irmãos Sabrina e Rafael, e meu pai Antônio (hoje uma estrelinha no céu) por todo amor, força e confiança. Ao meu namorado/noivo/marido “santo” André pelo constante incentivo e por conseguir me trazer para o eixo nos tantos momentos de desespero neste último ano em confinamento. E claro, nossas meninas Belinha e Berinjela, que alegam nossos dias.

Aos amigos, devo um agradecimento especial ao Mateus pelas muitas parcerias ao longo do mestrado, à Alice e Daniel por tantas risadas, à Pâmela pelas consecutivas conversas aleatórias no Google Meet. Também pelo carinho e presença dos queridos Maria Camila, Lucas e Milena.

Ao meu orientador, Michael, agradeço pela enorme paciência, incentivo e orientação; ao Junior, meu coorientador, pela disponibilidade e parceria; ao Professor Coutinho pela inspiração; e aos “hidroamigos” do NEHIDRO pelas longas reuniões às quintas-feiras à noite de aprendizado e por tantos momentos de descontração.

Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

“ Educação não transforma o mundo.

Educação muda as pessoas.

Pessoas transformam o mundo. ”

(Paulo Freire)

RESUMO

A expansão agrícola resultou na utilização de diversas classes de solo para o cultivo e o uso de fertilizantes tornou-se fundamental. Contudo, as propriedades físico-hídricas e químicas dos solos são determinantes da sua maior ou menor suscetibilidade à lixiviação e contaminação das águas subterrâneas por íons metálicos presentes nos agroquímicos, como o cobre e o zinco. Estes metais são essenciais ao ciclo de vida das plantas e sua disponibilidade no solo relaciona-se com o tipo e teor de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio presentes. Assim, objetivou-se quantificar a adsorção de cobre e de zinco em sistema mono e multicomponentes em um Latossolo Vermelho (LV), Cambissolo Háptico (CX) e Neossolo Quartzarênico (RQ) por meio de isotermas e cinéticas de adsorção, empregando-se o método *Batch*. Aos dados observados, foram ajustados os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Langmuir multicomponente e Freundlich multicomponente, para concentrações iniciais do íon avaliado e acompanhante de 10, 15, 30, 40 e 50 mg L⁻¹, determinada a energia livre de Gibbs e o fator de separação. Já para o ensaio de cinética foram avaliados os tempos de contato de 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180, 240 e 1440 minutos, ajustando-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segundo ordem e Elovich. Para avaliação da adsorção média dos ensaios de equilíbrio e cinética foi montado um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial com três repetições. O cobre foi o íon mais adsorvido tanto no sistema mono quanto multicomponentes para os ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção, devido à sua maior eletronegatividade. Dentre os solos, o CX foi o que apresentou maior capacidade de retenção de íons devido à presença de argilominerais 2:1 e 1:1. O RQ, por outro lado, foi o que menos adsorveu os íons e, apesar da maior energia dos sítios de ligação, é um solo mais propício à lixiviação de cobre e zinco. O LV, embora tenha o maior teor de argila dentre os solos estudados, não demonstrou elevada capacidade de adsorção pelo tipo de argila presente. O modelo de isoterma de Freundlich e Langmuir multicomponente obtiveram bons ajustes aos dados observados. Para a cinética, o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou tanto para os sistemas mono quanto multicomponentes. A energia livre de Gibbs mostrou que o processo de adsorção foi espontâneo e houve predominância de fisissorção.

Palavras-chave: Adsorção competitiva. Contaminação de águas subterrâneas. Isotermas de sorção. Lixiviação.

ABSTRACT

The expansion resulted in the use of several classes of soil for cultivation and the use of fertilizers made essential. However, the physical-hydraulic and chemical properties of soils are determinants of their greater or lesser susceptibility to leaching and contamination of groundwater by metal ions present in agrochemicals, such as copper and zinc. These metals are essential to the life cycle of plants and their availability in the soil is related to the type and content of clay, organic matter and iron and aluminum oxides present. Thus, the objective of this paper was to quantify the adsorption of copper and zinc in mono and multicomponent systems in a Red Latosol (LV), Haplic Cambisol (CX) and Quartzarenic Neosol (RQ) using adsorption isotherms and kinetics, by Batch method. The Langmuir, Freundlich, Langmuir multicomponent and Freundlich multicomponent equilibrium models were fitted to the observed data, for initial concentrations of the evaluated and companion ion of 10, 15, 30, 40 and 50 mg L⁻¹, determining the Gibbs free energy and the separation factor. For the kinetics test, the contact times of 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180, 240 and 1440 minutes were evaluated, adjusting the models of pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich. To evaluate the average adsorption for the equilibrium and adsorption kinetics, it was used a completely randomized design in a factorial scheme with three replications. Copper was the ion most adsorbed in the mono and multicomponent systems for equilibrium and adsorption kinetics because its greater electronegativity. Among the soils, CX was the one with the greatest ion retention capacity due to the presence of 2:1 and 1:1 clay minerals. The RQ, on the other hand, was the one that least adsorbed the ions and, despite the higher energy of the binding sites, it is a soil more conducive to the leaching of copper and zinc. The LV, although it has the highest clay content among the studied soils, did not show a high capacity for adsorption by the type of clay present. The Freundlich and Langmuir multicomponent isotherm model obtained good adjustments to the observed data. For kinetics, the pseudo-first order model fits both mono and multicomponent systems. Gibbs' free energy showed that the adsorption process was spontaneous and there was a predominance of physisorption.

Keywords: Competitive adsorption. Contamination of groundwater. Leaching. Sorption isotherms.

LISTA DE FIGURAS

PRIMIERA PARTE

Figura 1 - Representação esquemática das argilas 2:1.	18
Figura 2 - Representação esquemática das argilas 1:1.	19
Figura 3 - Alteração da magnitude das cargas elétricas do solo em função do avanço da idade dos mesmos.	19
Figura 4 - Esquema da molécula da água.	25
Figura 5 - Representação do complexo de esfera interna entre os íons presentes na solução do solo e a superfície de ligação do mesmo.	26
Figura 6 - Representação do complexo de esfera externa entre os íons presentes na solução do solo e a superfície de ligação do mesmo.	27
Figura 7 - Classificação e subgrupos das isotermas de sorção segundo Giles et al. (1960).	30
Figura 8 - Tipos de isotermas de sorção.	31
Figura 9 - Etapas da cinética de adsorção de um soluto em um meio poroso.	36
Figura 10 - Disponibilidade de nutrientes às plantas em função do pH do solo.	40

SEGUNDA PARTE

Figura 1 – Minerais presentes na fração argila dos solos utilizados nos ensaios de sorção.	53
Figura 2 - Modelos de isotermas de adsorção de cobre e zinco em sistema mono (A e B) e multicomponente (C e D) com os melhores ajustes aos dados observados (Continua).	60
Figura 3 - Modelos de cinética de adsorção de cobre e zinco em sistema monocomponente (A e B) e multicomponente (C e D) com os melhores ajustes aos dados observados (Continua).	69

LISTA DE TABELAS

PRIMIERA PARTE

Tabela 1 - Classificação do tipo das isotermas de sorção segundo o fator de separação RL.	34
Tabela 2 - Valores máximos permitidos para os usos preponderantes da água subterrânea e valores de referência de qualidade de solo.....	41

SEGUNDA PARTE

Tabela 1 – Classes de solos utilizados nos ensaios de sorção e suas respectivas texturas e localidades.....	52
Tabela 2 - Análise química dos solos utilizados nos ensaios de sorção.....	52
Tabela 3 - Coeficiente de determinação, raiz do erro quadrático médio, coeficiente de massa residual e teste F para os modelos de isotermas mono e multicomponentes.....	58
Tabela 4 - Coeficiente de partição de Freundlich (KF), constante de Freundlich (n) e coeficiente exponencial de Freundlich (N) para sistema monocomponente..	62
Tabela 6 - Resumo da ANOVA para verificação do efeito do tipo de adsorvato e solo sobre a adsorção média nos sistemas avaliados.....	64
Tabela 7 - Valores médios de adsorção em diferentes solos, para os sistemas mono e multicomponentes de cobre e zinco.....	65
Tabela 8 - Valores médios de adsorção para os ensaios de equilíbrio realizados com soluções de Cu e Zn em sistemas mono e multicomponentes.....	65
Tabela 9 - Adsorção média observada para a interação entre as soluções mono e multicomponentes de cobre e zinco e os solos no ensaio de equilíbrio de adsorção.....	66
Tabela 10 – Indicadores estatísticos para os modelos de cinética de adsorção (Continua).	67
Tabela 11 - Constante de dessorção do modelo de Elovich de cobre e zinco mono e multicomponentes.....	71
Tabela 12 - Resumo da ANOVA para verificação do efeito do tipo de adsorvato, solo e tempo de contato sobre a adsorção média nos sistemas avaliados.....	72
Tabela 13 - Adsorção média observada para a interação entre as soluções mono e	

multicomponentes de cobre e zinco e os solos avaliados.	72
Tabela 14 - Adsorção média observada para a interação entre as soluções mono e multicomponentes de cobre e zinco, os solos e os tempos de contato avaliados (Continua).	73

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	13
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. OBJETIVOS	15
1.1.1. OBJETIVO GERAL	15
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1. O solo e suas propriedades físicas e químicas	16
2.2. Movimentos de solutos em meio poroso	21
2.3. Adsorção de íons pelo solo	24
2.3.1. Isotermas de sorção	29
2.3.2. Cinética de sorção	35
2.4. Cobre e Zinco	38
REFERÊNCIAS	43
SEGUNDA PARTE – ARTIGO	50
ARTIGO - EQUILÍBRIO E CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE COBRE E ZINCO EM SOLOS TROPICAIS	50
1. INTRODUÇÃO	50
2. MATERIAL E MÉTODOS	51
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1. Isotermas de adsorção	57
3.2. Cinética de adsorção	67
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
REFERÊNCIAS	78

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

A expansão das fronteiras agrícolas no Brasil resultou na utilização de diversas classes de solo para o cultivo e o uso de fertilizantes e fitossanitários tornou-se fundamental. Contudo, a aplicação excessiva destes pode culminar na contaminação do solo e de águas subterrâneas, as quais são a principal fonte de água potável em algumas regiões brasileiras, como ocorre no Nordeste.

A redução da qualidade das águas subterrâneas devido à presença de metais, como o cobre e o zinco, pode causar efeitos maléficos à saúde (CETESB, 2017, 2018) quando encontrados em concentração acima dos valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA 396 (BRASIL, 2008).

O cobre e o zinco são micronutrientes essenciais às plantas, e estão associados à diversos processos bioquímicos e fisiológicos ligados ao seu crescimento e desenvolvimento. No entanto, Ambrosini et al. (2016) e Kirkby e Römheld (2007) ressaltam que a aplicação excessiva ou deficitária destes metais pode resultar, respectivamente, em toxidez e redução das funções vitais, alterando-as e até mesmo dificultando a absorção de outros nutrientes.

A disponibilidade do cobre e do zinco às plantas está relacionada à capacidade de adsorção do solo, tendo em vista suas propriedades físico-químicas e a forma na qual o elemento se encontra, ou seja, sua especiação química. Deste modo, a concentração e a competição de íons pelos sítios adsorventes, assim como o pH da solução do solo, o teor de matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio, tipo e quantidade de argila disponível, são fatores que influenciam na adsorção e a força com a qual estes íons são retidos pelo solo.

Neste contexto, a avaliação da sorção de íons de cobre e zinco em solos tropicais com diferentes características físico-hídricas e químicas possibilita o conhecimento de sua mobilidade e disponibilidade às plantas, permitindo ainda a identificação de áreas vulneráveis ao processo de lixiviação. Assim sendo, promover o suporte à quantificação da adsorção e à modelagem de isotermas e cinética de adsorção pode contribuir para a utilização tanto de fertilizantes e fitossanitários à base de cobre e zinco, bem como o reuso de efluentes agroindustriais na irrigação.

Entretanto, o manejo inadequado de nutrientes, independente da forma de

aplicação, pode levar à contaminação de águas superficiais e subterrâneas quando aplicados em concentrações acima das necessidades nutricionais da cultura e/ou em função do tipo de solo utilizado, que está diretamente relacionado à capacidade de retenção de íons, podendo ocasionar um desequilíbrio químico do solo.

Portanto, a avaliação da adsorção de cobre e zinco em diferentes solos tropicais por meio de isothermas e cinética de sorção pode subsidiar o conhecimento da dinâmica destes íons no solo, com vistas à adsorção, mobilidade, tendência à lixiviação e contaminação das águas subterrâneas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

Quantificar a adsorção de cobre e de zinco em sistemas mono e multicomponentes em solos tropicais por meio de modelos de isothermas e de cinética de adsorção.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o equilíbrio de adsorção de Cu e Zn em Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico utilizando soluções apenas de sulfato de cobre, sulfato de zinco e que apresentem ambos os cátions, em concentrações iguais, para o tempo de contato de 24 horas;
- Ajustar os modelos matemáticos de isothermas de sorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir multicomponente e Freundlich multicomponente aos dados observados de adsorção relacionados às suas concentrações de equilíbrio;
- Determinar a energia livre de Gibbs padrão de adsorção dos íons pelos solos;
- Determinar a cinética de sorção de Cu e Zn para os mesmos solos supracitados utilizando soluções de sulfato de cobre, sulfato de zinco e que apresentem ambos os cátions, para concentração máxima de 50 mg L^{-1} para o íon avaliado e 50 mg L^{-1} do íon acompanhante, para tempos de contato de 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180, 240 e 1440 minutos; e
- Ajustar os modelos de cinética de sorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich aos dados observados de adsorção relacionados à concentração máxima para diferentes intervalos de tempos e determinar a qualidade destes ajustes matemáticos através indicadores estatísticos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. O solo e suas propriedades físicas e químicas

A formação do solo se dá em decorrência da atuação de processos físicos, químicos e biológicos sobre o material de origem. Estas ações, aliadas ao tempo, fragmentam, rearranjam e transformam o substrato de origem em um novo material cujas características tornam-se singulares. Os cinco fatores externos atuantes que contribuem para a formação do solo são: material de origem, clima, tempo, relevo e organismos vivos. A atuação destes, em diversas intensidades, modificam o solo durante o processo de pedogênese, resultando na grande variedade de solos hoje encontrados (REICHARD; TIMM, 2016; RESENDE et al., 2014).

O solo é um sistema dinâmico, com características que se modificam temporalmente, e heterogêneo, por sua composição sólida, líquida e gasosa. A dinamicidade desse corpo se dá pelas variações de umidade, temperatura, população e atividade biológica, contribuindo de forma evolutiva e contínua (SANTOS et al., 2018; SANTOS, 2013).

Este sistema trifásico é constituído por minerais – também chamados de componentes inorgânicos unitários, provenientes da ação do intemperismo físico (desintegração) e químico (decomposição) do material de origem e o material orgânico, ambos compõem a fase sólida do solo. A fase líquida, por outro lado, é formada pela água e as substâncias dissolvidas – sais minerais e materiais orgânicos – ou seja, consiste na solução do solo. Já a atmosfera do solo é composta por oxigênio, cuja quantidade é inferior ao ar atmosférico próximo ao solo, e por dióxido de carbono, este em maiores concentrações uma vez que o O₂ é consumido pelos organismos e raízes, e o CO₂ é liberado pelos processos metabólicos, tendo, em geral, valores superiores (BASEGGIO et al., 2015; FERREIRA, 2016; REICHARD; TIMM, 2016).

A textura do solo é uma característica física composta pelas frações granulométricas com diâmetro menor que 2 mm, abrangendo as partículas primárias do solo: areia (2 – 0,05 mm), silte (0,05 – 0,002 mm) e argila (< 0,002 mm). No entanto, a distribuição quantitativa dessas partículas para caracterização e classificação do solo está diretamente relacionada ao material de origem e ao grau de intemperização sofrida por este (FERREIRA, 2016; RESENDE et al., 2014).

A estrutura do solo, por outro lado, é a união das partículas primárias do solo por meio de agentes cimentantes – como matéria orgânica e óxidos de ferro e de alumínio –

que juntamente com os espaços porosos que se formam entre estas estruturas, resultam nos agregados do solo. Estes, por sua vez, podem estar separados entre si pela superfície de fraqueza ou apenas unidos por superposição. Assim, constitui-se a estrutura, que sofre influência direta dos fatores de formação do solo (RESENDE et al., 2014; SANTOS, 2013).

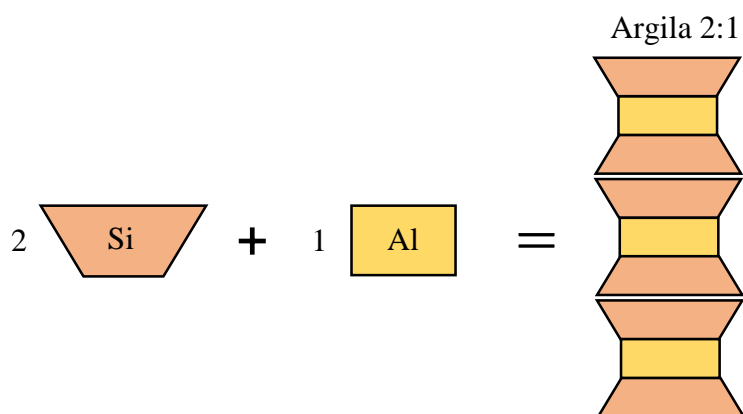
A argila possui elevada área superficial específica, diferente da areia e do silte, e isso resulta em uma fração sólida do solo que possui maior atividade físico-química. Algumas são capazes de reter água, expandindo-se, e retraem-se quando há menor disponibilidade de água no solo. Além disso, a maioria das argilas possuem carga negativa, formando uma camada iônica dupla capaz de ligar-se aos íons presentes na porção líquida do solo e também ao dipolo das moléculas de água (REICHARDT; TIMM, 2016).

Deste modo, as argilas participam ativamente da retenção de cátions, denominada capacidade de troca catiônica - CTC. Esta propriedade dos argilominerais está associada à relação entre tetraedros de sílica e octaedros de alumínio em sua composição (RESENDE et al., 2014).

Assim, as argilas podem ser classificadas como silicatadas e oxídicas. As argilas silicatadas são aquelas em que as moléculas de oxigênio são compartilhadas entre o tetraedro de silício e o octaedro de alumínio, que unem-se por ligação covalente formando camadas muito finas, originando os grupos das argilas 2:1 e 1:1 (LEPSCH, 2011).

Também denominadas de filossilicatos 2:1, estas argilas possuem duas lâminas de tetraedro de sílica para uma lâmina de octaedro de alumínio (Figura 1) as quais empilham-se, como os argilominerais illita, vermiculita e montmorillonita (RESENDE et al., 2014).

Figura 1 - Representação esquemática das argilas 2:1.



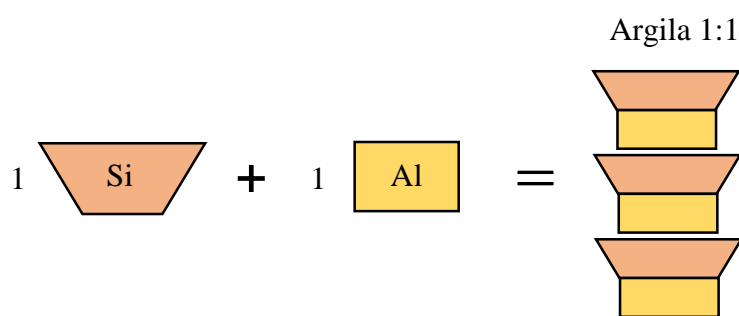
Fonte: A autora (2020).

Estes argilominerais, que são eletricamente neutros, sofrem a substituição de átomos, conhecida como substituição isomórfica, durante seu processo de formação. Desta forma, devido à semelhança na dimensão do raio iônico dos átomos, o silício (Si^{+4}) é comumente substituído por alumínio (Al^{+3}) na rede cristalina dos tetraedros e o Al^{+3} é substituído por magnésio (Mg^{+2}) e/ou ferro (Fe^{+2}) nos octaedros, gerando desbalanceamento de cargas e tornando as superfícies negativamente carregadas (RONQUIM, 2010).

Estas cargas são fixas e com elevada CTC, além de serem independentes do pH do meio e encontradas em solos pouco intemperizados que possuem horizonte diagnóstico B incipiente como ocorre em algumas classes de Cambissolos e Chernossolos (REICHARD; TIMM, 2016; SANTOS et al., 2018).

Os filossilicatos 1:1, como a caulinita, possuem uma lâmina de tetraedro de silício e uma de octaedro de alumínio, como apresentado na Figura 2. Entre as finas camadas alternadas, há a ligação por pontes de hidrogênio em que o octaedro de uma lâmina de argila liga-se ao tetraedro da lâmina seguinte (LEPSCH, 2011). Nestes argilominerais, entretanto, ocorre pouca ou nenhuma substituição isomórfica, possuem baixa CTC e suas cargas são dependentes do pH do solo, ou seja, possuem cargas variáveis (RONQUIM, 2010).

Figura 2 - Representação esquemática das argilas 1:1.

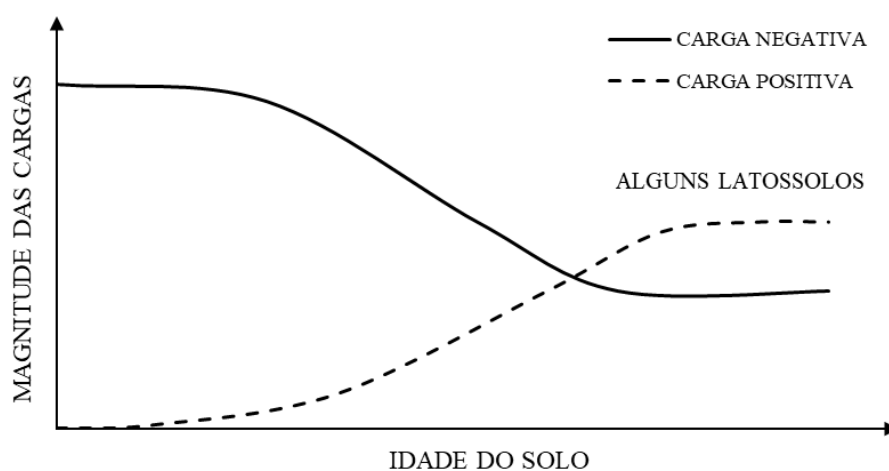


Fonte: A autora (2020)

Estas argilas são comumente encontradas em solos tropicais, onde a intemperização química é mais atuante, havendo remoção acentuada de bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) e de sílica destes minerais, por isso são argilas simplificadas como as 1:1 e com baixa atividade, encontradas na maioria dos solos, como Argissolos e Latossolos (RONQUIM, 2010; SANTOS et al., 2018).

Com a evolução pedogenética do solo, consequência da atuação do intemperismo, a magnitude das cargas elétricas altera-se, modificando o balanço destas no solo (Figura 3). A maioria dos solos possuem balanço negativo de carga, no entanto, entre os Latossolos, existem alguns que possuem número de carga positiva superior à negativa, tornando-se positivamente carregados. Estes, são bastante abundantes no Brasil devido à presença de óxidos de ferro e alumínio (RESENDE et al., 2014).

Figura 3 - Alteração da magnitude das cargas elétricas do solo em função do avanço da idade dos mesmos.



Fonte: Adaptado de Resende et al. (2014).

No intemperismo químico, o principal agente da decomposição dos minerais primários é a água e, a partir desta decomposição, tem-se a gênese dos minerais secundários. As reações químicas envolvidas neste processo de intemperismo são oxidação, hidratação, dissolução, hidrólise e acidólise, os quais podem ocorrer de forma assíncrona ou concomitante (SANTOS; DAIBERT, 2014).

Dentre estas, a hidrólise é o processo mais significativo para a alteração dos minerais primários em argilas e, para a liberação de cátions e sílica para a solução do solo. O ácido carbônico (H_2CO_3), ainda que seja considerado um ácido fraco devido à sua baixa dissolução em íons de H^+ e HCO_3^- , consegue remover íons de sílica da estrutura dos argilominerais. Os íons H^+ são capazes de penetrar na estrutura cristalina das argilas, ocasionando um desequilíbrio das cargas elétricas, que culmina na remoção e na difusão dos cátions de Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ (LEPSCH, 2011).

Além destes, íons de silício e de alumínio podem ser removidos, transformando-se no tetraedro de ácido silícico (H_4SiO_4) e no octaedro de hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], respectivamente. Estes tetraedros e octaedros livres na solução do solo podem se rearranjar e originar a argila silicatada 1:1, como a caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] (LEPSCH, 2011).

As argilas oxídicas são aquelas em que toda a sílica dos minerais de argila foi removida devido ao estágio avançado do intemperismo, tendo-se os óxidos de ferro, como a *hematita* e *goethita*, e hidróxidos de alumínio, como *gibbinita*. Estas, assim como as argilas 1:1 possuem cargas dependentes do pH da solução do solo. Assim, a dissolução de hidroxilas presentes nas bordas dos cristais de argila juntamente com a concentração de OH^- e H^+ da solução solo, determinam o pH. Desta forma, quando a solução do solo se torna ácida pelo excesso de H^+ , estes íons podem ser adsorvidos por hidroxilas livres gerando um balanço de cargas positivas. Por sua vez, uma maior concentração de OH^- – solução alcalina, há uma dissolução das hidroxilas dos minerais, gerando balanço negativo de cargas (FINKLER et al., 2018; LEPSCH, 2011).

Além das cargas positivas e negativas, há um ponto em que o balanço de cargas é nulo, chamado de ponto de carga zero (PCZ). Neste, o pH da solução do solo é tal que a adsorção de H^+ é equivalente a adsorção de OH^- (PÉREZ; CAMPOS; TEIXEIRA, 2017).

Desta forma, para valores de pH superiores ao PCZ, o balanço de cargas será negativo devido à presença de OH^- na solução do solo, favorecendo a CTC. Por outro lado, para pH cujos valores são inferiores ao PCZ – predomínio de H^+ , a carga líquida será positiva. Além disso, neste ponto de carga zero há a máxima floculação da argila no

solo, beneficiando a formação de agregados do solo (APPEL et al., 2003; PRADO, 2015).

A matéria orgânica presente no solo, na forma de húmus, também é um componente que pode colaborar com a capacidade de troca catiônica. Estas moléculas orgânicas grandes e complexas advém da decomposição de resíduos animais e vegetais e são compostas basicamente por carbono, oxigênio, hidrogênio (LEPSCH, 2011).

O húmus possui carga negativa, contudo, se o pH da solução do solo for muito ácido, as cargas podem ser neutralizadas. Além disso, o húmus é composto por três frações: os ácidos húmicos, os ácidos fúlvicos e a humina. A concentração destas frações determina a maior ou menor CTC. Neste caso, a maior proporção de ácido fúlvico em relação ao ácido húmico, favorece a troca de cátions (HAYES; SWIFT, 1977; RESENDE et al., 2014).

Para mais, em função da quantidade e o tipo de argila, assim como a matéria orgânica presente no solo, será determinada a capacidade que o solo possui de resistir a mudanças de pH, ou seja, seu poder tampão. Este tamponamento é mensurado pela maior ou menor dificuldade em alterar seu pH, que é formado na presença de um ácido fraco em com seu sal ou uma base fraca com seu sal (LOPES, 1998; LUCHESE; FAVERO; LENZI, 2002).

Assim, a capacidade tampão de um solo é diretamente proporcional à quantidade de argila e matéria orgânica. Desta forma, solos arenosos, por exemplo, possuem baixas CTC e capacidade de tamponamento, tornando-se um ambiente propício à maior mobilidade de íons de carga positiva no solo (CUNHA; MENDES; GIONGO, 2015; LOPES, 1998; PROCHNOW, 2014; TITO; CHAVES; GUERRA, 2012).

2.2. Movimentos de solutos em meio poroso

O transporte de solutos em meios porosos é regido pelo fluxo convectivo, dispersivo e difusivo. Os mecanismos que podem intervir nestes processos são: a volatilização, absorção por plantas e microrganismos, adsorção pela matriz do solo, precipitação, quando há excedência da concentração em relação à solubilidade, e, fenômenos de decaimento e degradação (NETTO; ANTONINO; COSTA, 2006).

Deve-se considerar ainda se o soluto transportado é caracterizado como não conservativo ou conservativo. Em outras palavras, são solutos que podem interagir com o meio – solutos reativos e, por isso, não conservativos, ou aqueles em que permanecem inalterados – solutos não reativos (MANOEL FILHO, 2008).

O transporte por convecção, também chamado de transporte de massa, é aquele em que o contaminante move-se passivamente devido ao fluxo da água no meio poroso (BORGES JÚNIOR; ANDRADE, 2007). Assim, o fluxo convectivo J_m ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) pode ser estimado pela Equação 1.

$$J_m = q \cdot C \quad (1)$$

Sendo q o fluxo de água na solução do solo (cm s^{-1}), que pode ser encontrado pela equação de Darcy, e C é a concentração de solutos no meio (g cm^{-3}). Neste caso, o transporte é dependente da solubilidade do soluto e é tido como principal mecanismo de avanço da frente de contaminação (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

No transporte difusivo, há o movimento de íons ou moléculas que se dá no sentido contrário ao do gradiente de concentração, isso é, se movem em razão da diferença de concentração dos solutos no meio poroso. Durante o movimento da solução pelo solo, a difusão e a dispersão, que atuam em conjunto, contribuem para o espalhamento do soluto. Sabe-se ainda que a difusão cessa quando não há mais gradiente de concentração entre dois pontos (MANOEL FILHO, 2008).

Nesse sentido, o fluxo difusivo, que é uma analogia à Primeira Lei de Fick (VASCONCELOS, 2008), é expresso na Equação 2.

$$J_d = -\theta \cdot D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

Em que J_d é o fluxo difusivo ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), θ é a umidade do solo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), $\frac{\partial C}{\partial x}$ é o gradiente de concentração em função da distância e D_m é o coeficiente de difusão molecular do meio poroso ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), sendo este o produto da difusão da água pura D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e o fator de tortuosidade do solo τ que varia entre 0,3 e 0,7 (VAN GENUCHTEN; WIERENGA, 1986), ou seja (Equação 3):

$$D_m = D_0 \cdot \tau \quad (3)$$

No transporte dispersivo, a frente de molhamento avança com diferentes velocidades devido à heterogeneidade dos poros do solo, adquirindo pontas de diferentes tamanhos, também conhecidos como *fingers*. Este espalhamento de contaminante no

meio poroso atua longitudinalmente e transversalmente ao fluxo, o que promove a diluição sucessiva do soluto (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009), o que também leva à ocorrência do processo difusivo. Desta forma, o fluxo de dispersão é dado pela Equação 4.

$$J_h = -\theta \cdot D_h \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Sendo J_h o fluxo de dispersão hidrodinâmica ($\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e D_h é o coeficiente de dispersão mecânica ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), determinado pela Equação 5.

$$D_h = \alpha \cdot v^n \quad (5)$$

Em que α é a dispersividade (cm), v é a velocidade média da frente de molhamento nos poros (cm s^{-1}), estimado pela razão do fluxo pela umidade do solo, e n é um coeficiente empírico próximo a 1.

Tendo em vista que a difusão e a dispersão não podem ser separadas durante o transporte de solutos no meios porosos, e dada à similaridade entre D_m e D_h , tem-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica - D (VASCONCELOS, 2008), expressado na Equação 6.

$$D = D_m + D_h \quad (6)$$

Com relação aos fenômenos envolvidos no transporte de solutos e contaminantes, como já mencionados, a volatilização é um processo físico-químico que está diretamente ligada à pressão de vapor do soluto, o qual sairá da fase líquida e passará para a fase gasosa. Neste processo, a atmosfera será, provavelmente, seu destino até que seja levado novamente à superfície pela ação do vento ou da precipitação (GAVRILESCU, 2005; SCHREIBER, 2012).

A degradação de um soluto em meio poroso, pode ser dividida em biodegradação e decaimento radioativo. A primeira se dá pela ação de microrganismos, os quais metabolizam as moléculas transformando-as em outras menores, ou pela degradação abiótica decorrente da oxidação, redução, hidrólise e isomerização do soluto. Esta degradação resulta na modificação da estrutura molecular (CASTRO, 2005).

Já o decaimento radioativo é reação irreversível e leva à redução da concentração

original de soluto com o tempo. Este mecanismo, no entanto, não promove, obrigatoriamente, redução da velocidade de contaminação (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).

A precipitação ocorre quando o soluto passa do meio aquoso para a fase sólida do solo, ou mesmo quando há evaporação da água do solo e a concentração de solutos se torna superior à sua solubilidade. Assim, o pH do solo e da solução, assim como a concentração de solutos, são fundamentais para este processo, uma vez que contribuem para a taxa de adsorção do soluto (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009; NETTO; ANTONINO; COSTA, 2006).

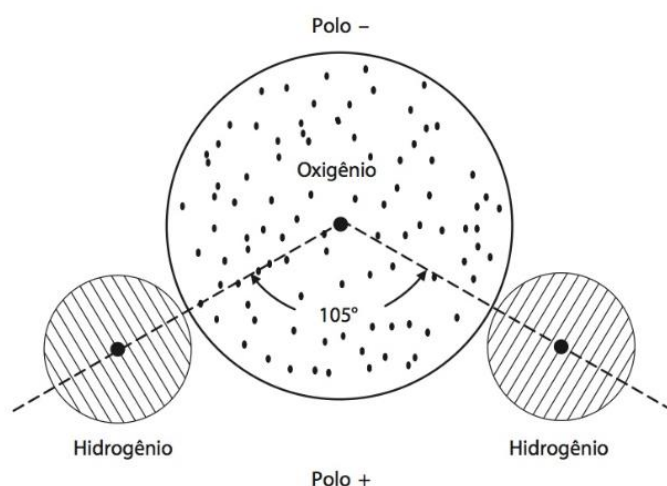
Na absorção, a retirada do soluto do meio ocorre sem que haja modificações em suas características originais e isto se dá pela ação dos organismos presentes no solo e das plantas. Já na adsorção, o soluto adere-se à superfície da matriz do solo e/ou matéria orgânica. Neste caso, o soluto adsorvido pode sofrer interações com a solução do solo (GEBLER; SPADOTTO, 2007).

2.3. Adsorção de íons pelo solo

No solo ocorrem interações eletrostáticas entre a fase sólida e os solutos (íons, moléculas e compostos) presentes na solução do solo. Estas, no entanto, resultam das cargas que se encontram na superfície dos colóides. Tanto as partículas coloidais, quanto os solutos, podem ser ionizados ou dissociados e a afinidade das interações depende do tipo destes elementos presentes no solo (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009).

Os íons existentes no solo, os quais podem ter carga positiva, negativa ou nula, estão envoltos por moléculas de água da solução. Estas, devido à criação de um ângulo de 105° entre os átomos de hidrogênio e oxigênio, possuem uma polaridade oriunda da assimetria de cargas, cujas regiões ficam parcialmente positivas e negativas (Figura 4), podendo, também, serem atraídas pelos colóides. No entanto, a hidratação dos íons pode diminuir sua interação com os colóides, uma vez que a adsorção se faz dependente não apenas da carga, mas também do tamanho dos íons. Isto é, a hidratação do íon promove o aumento do raio hidratado o que reduz o contato íon-colóide, por isso a interação é inversamente proporcional ao raio hidratado do íon (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; REICHARDT; TIMM, 2016).

Figura 4 - Esquema da molécula da água.



Fonte: Reichardt e Timm (2016).

Neste sentido, a adsorção é um fenômeno definido como um acúmulo de natureza química e/ou física de moléculas na interface sólido-líquido do solo. Esta retenção ocorre devido à presença de cargas elétricas e íons no solo e a intensidade da força com a qual ocorre é proveniente do tipo de ligação entre íon e partículas de solo (MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006; POZZA et al., 2009).

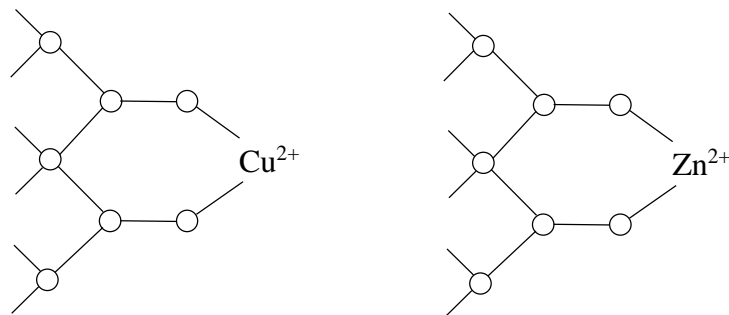
As forças de ligação entre as superfícies sólidas e os íons podem ser classificadas de acordo com a intensidade destas ligações, sendo chamadas de fisissorção e quimissorção. Na adsorção física, a ligação ocorre devido às forças de van der Waals e esta interação é considerada fraca. Na adsorção química, por outro lado, há o compartilhamento ou troca de elétrons, derivando nas ligações covalentes e iônicas, que são mais fortes quando comparadas à força de adsorção da fisissorção (MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

Ainda que exista tal classificação, os mecanismos de adsorção física e química não são independentes. As diferenças entre estes dois tipos de adsorção estão, principalmente, na especificidade e na localização da adsorção. A quimissorção, diferente da fisissorção, é específica, ou seja, a adsorção ocorre nos sítios ativos do material adsorvente e as moléculas presentes na solução do solo devem ser capazes de se ligarem a este sítio. Por este motivo, a adsorção química é dita como localizada (NASCIMENTO et al., 2014).

Quando o fenômeno da adsorção acontece, forma-se um complexo de superfície, devido à ligação ser superficial, o qual pode ser classificado como complexo de esfera

interna ou complexo de esfera externa. O primeiro origina-se quando não há moléculas de água entre a superfície adsorvida e os íons da solução do solo, representado pelos íons metálicos (Figura 5). Sendo assim, a ligação se dá de forma direta, formando-se ligações do tipo covalente e iônica (MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006; YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992).

Figura 5 - Representação do complexo de esfera interna entre os íons presentes na solução do solo e a superfície de ligação do mesmo.

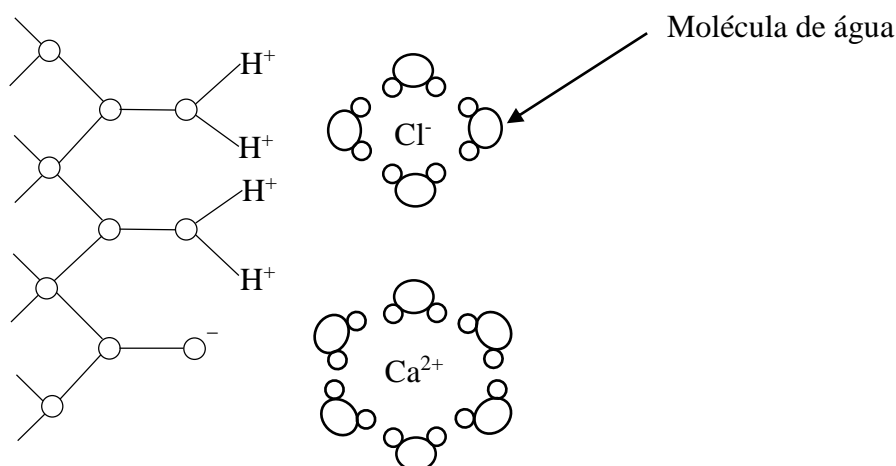


Fonte: Adaptado de Muerer, Rhenheimer e Bissani (2006).

Íons como o Cobre (Cu^{2+}), Zinco (Zn^{2+}) e Fosfato (PO_4^{3-}), importantes para as plantas, podem ser adsorvidos como complexo de esfera interna resultando na indisponibilidade destes no solo. Em contrapartida, a adsorção de contaminantes pelo complexo de esfera interna torna-se importante para a retenção destes íons e diminuição da poluição ambiental (MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006).

O complexo de esfera externa, por outro lado, ocorre quando há ao menos uma molécula de água entre a superfície ligante e o íon (Figura 6). Neste caso, a energia de ligação é baixa, no entanto, há força suficiente para que os íons e moléculas não sejam levados pela solução solo e a adsorção aconteça. Estes íons hidratados adsorvidos são conhecidos como íons trocáveis, já que podem ser substituídos por outros íons existentes na solução do solo (FINKLER et al., 2018; MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006).

Figura 6 - Representação do complexo de esfera externa entre os íons presentes na solução do solo e a superfície de ligação do mesmo.



Fonte: Adaptado de Muerer, Rhenheimer e Bissani (2006).

Os ânions de Iodo (I^-), Bromo (Br^-), Nitrato (NO_3^-) e Perclorato (ClO_4^-) assim como o Cloreto (Cl^-) e os cátions de Sódio (Na^+), Potássio (K^+), Magnésio (Mg^{2+}) e Bário (Ba^{2+}) assim como o Cálcio (Ca^{2+}), são íons que formam o complexo da esfera externa. Durante as trocas de íons que podem ocorrer entre a fase sólida e líquida do solo, ocorrem reações que são, na maioria das vezes, reversíveis – isto é, íons podem ligar-se (adsorção) e desligar-se (dessorção) da superfície carregada, estequiométricas (íons com cargas equivalentes são substituídos) e com relativa seletividade entre os íons e a superfície ligante (MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006).

Tal seletividade pode ser explicada pela Lei de Coulomb, a qual estabelece que a intensidade da força de atração é inversamente proporcional à distância entre as partículas carregadas. Neste sentido, íons de mesma valência que possuem menor raio de hidratação serão selecionados, seguindo a ordem: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+$. E para cátions bivalentes, levando em consideração a eletronegatividade, tem-se $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+}$ (LUCHESE; FAVERO; LENZI, 2002; MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006).

Já a seletividade para íons com diferentes valências será em função, normalmente, da maior carga: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ = NH_4^+ > Na^+$. Cabe ressaltar ainda que há a possibilidade de um íon de valência menor deslocar outro de valência maior caso haja o aumento da concentração do primeiro na solução do solo (FERREIRA, 2015; MUERER; RHENHEIMER; BISSANI, 2006).

Neste contexto, a concentração inicial de íons (adsorvatos), assim como pH, temperatura, tempo de contato, taxa agitação e diâmetro das partículas, podem influenciar a velocidade de adsorção. Ressalta-se ainda que a elevação da temperatura pode resultar em uma maior energia cinética e mobilidade dos íons, gerando a acentuação na taxa de difusão, que altera e reduz a capacidade de adsorção do íon pelo solo (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004; NASCIMENTO et al., 2014).

A medida em que há aumento do tempo de contato entre o adsorvato e a superfície adsorvente, a velocidade de reação reduz-se devido ao preenchimento dos sítios de troca com os íons. Então, no estado de equilíbrio, a máxima adsorção do meio poroso pode ser estimada pelas isoterms de adsorção (VEGA, 2016).

Além disso, a forma química e os estados de oxidação dos metais, que influem na reatividade, mobilidade e disponibilidade dos íons às plantas, podem ser determinados pela especiação química da solução do solo. Esta especiação quantifica a concentração e a distribuição dos íons livres na solução do solo, dos complexos, dos pares iônicos e dos quelatos formados (PEREIRA, 2005).

Sob esta perspectiva, a especiação química do cobre e do zinco, principalmente na forma iônica livre, é um importante parâmetro para a compreensão do comportamento destes elementos no solo, uma vez que podem ser retidos pelo meio poroso, assim como a atuação destes íons para a contaminação de águas subterrâneas. Tem-se ainda o grau de ionização dos metais, que juntamente com as cargas presentes no solo, também influenciam a adsorção de íons e, por consequência, a mobilidade destes (SILVA, 2019; TONIETTO, 2006).

Para mais, a capacidade de adsorção e dessorção de íons no solo, assim como os processos de precipitação e dissolução de sais, são os principais processos que atuam no controle da concentração química da solução solo. Estes mecanismos estão intimamente relacionados ao pH e ao potencial de oxirredução da solução do solo, que originam os estados iônicos e hidrolisados dos metais (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; MEDINA et al., 2018).

Por fim, destaca-se a importância das reações de dissolução e de precipitação dos sais, as quais orientam os elementos contidos na solução do solo. A constante de equilíbrio destas reações é o inverso uma da outra e o valor desta traz informações sobre a solubilidade do sal. Desta forma, por exemplo, quanto maior o valor da constante de dissolução do sal, maior é a sua solubilidade (MELLO; PEREZ, 2009; NASCIMENTO et al., 2014).

No entanto, a temperatura é um fator que afeta a solubilidade dos sais e esta alteração se deve à entalpia envolvida na reação de dissolução. Em outras palavras, em sais cuja entalpia é maior que zero (absorvem energia do meio), a elevação da temperatura favorecerá a reação. Por outro lado, se a entalpia do sal for menor que zero, liberando energia para o meio, o aumento da temperatura não favorecerá a reação. Deve-se ainda considerar a natureza dos eletrólitos – fracos ou fortes – na formação dos produtos (MELLO; PEREZ, 2009).

Ademais, tendo em vista que o solo está em equilíbrio dinâmico com a atmosfera, biosfera e hidrosfera, a reversibilidade da reação de dissolução pode ser alterada. Isto se dá devido à retirada do produto do meio, como a volatilização ou lixiviação, ou ainda a formação de outro precipitado menos solúvel que o original (MELLO; PEREZ, 2009).

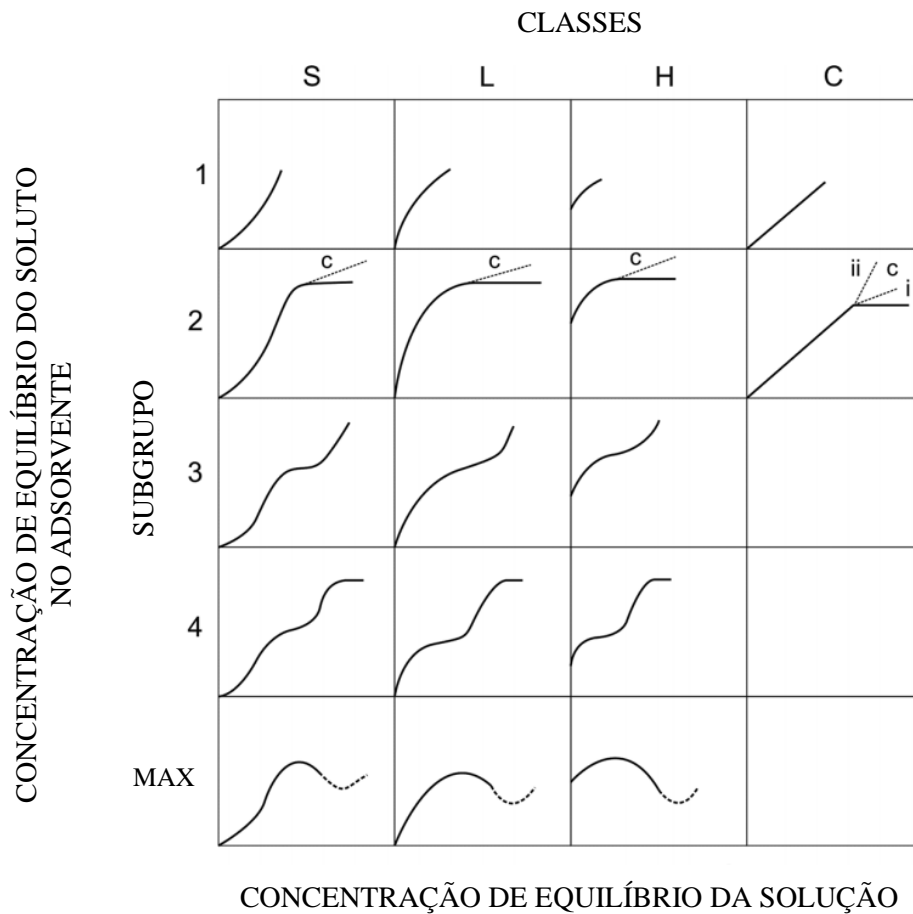
2.3.1. Isotermas de sorção

O soluto presente na solução do solo, ao entrar em contato com sua fase sólida, orgânica ou inorgânica, pode ser adsorvido. Este processo ocorre até que haja uma condição de equilíbrio de sorção. Desta forma, a massa de soluto que pode ser adsorvida e sua relação com a concentração de equilíbrio alcançada, tem-se a isoterma de sorção (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009; MANOEL FILHO, 2008)

As isotermas de sorção representam, matematicamente, a quantidade de soluto que pode ser sorvida por um determinado solo, rocha ou sedimento. Esta quantidade varia com a concentração em que o soluto se encontra. Assim, mediante experimentos laboratoriais a temperatura constante, pode-se obter estas informações, que serão plotadas em um gráfico de concentração de equilíbrio (C_e) *versus* quantidade de soluto sorvido (S ou q_e), resultando em importantes dados sobre tal mecanismo (MANOEL FILHO, 2008).

As isotermas podem ser classificadas de acordo com seu formato, segundo Giles, Smith e Huitson (1974), como sigmoidal (S), do tipo Langmuir (L), de alta afinidade (H) e de partição constante (C), e subdivididas em quatro subgrupos (Figura 7).

Figura 7 - Classificação e subgrupos das isotermas de sorção segundo Giles et al. (1960).



Fonte: Giles et al. (1960).

A divisão em classes baseia-se nas inclinações iniciais e as curvaturas finais, em cada subgrupo. Na classe de curvas S, a inclinação inicial aumenta com a elevação da concentração de equilíbrio, demonstrando que a adsorção é facilitada com a maior concentração de soluto. Isto ocorre devido à adsorção cooperativa, ou seja, houve uma associação entre as moléculas do soluto que foram adsorvidas que as mantêm na superfície. As isotermas com esta configuração, remete à uma pequena afinidade entre adsorvente e soluto (GILES et al., 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Na classe L, a inclinação da curva reduz com o aumento da concentração de equilíbrio, já que muitos sítios de ligação estão preenchidos com o soluto, o que torna mais difícil de encontrar sítios de ligação vagos. Neste caso, há elevada afinidade entre soluto e adsorvente (GILES et al., 1960).

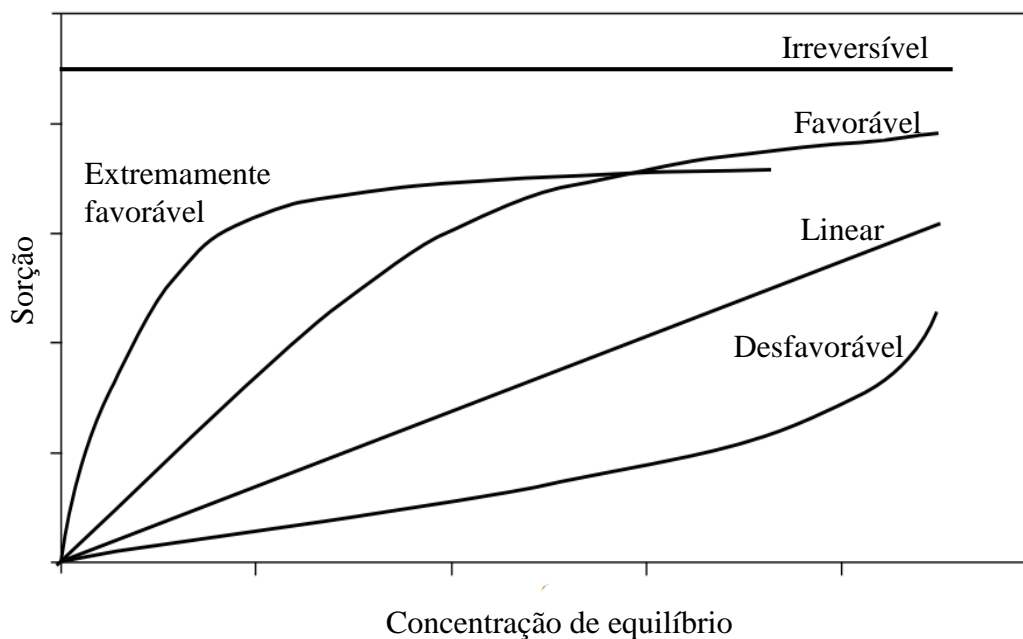
As curvas do tipo H são casos especiais da curva L. Nesta, a afinidade entre soluto

e superfície adsorvente é tão elevada, que os solutos são completamente adsorvidos ou a concentração do soluto remanescente na solução após a adsorção é muito baixa (GILES et al., 1960).

Nas curvas do tipo C, há uma partição constante do soluto entre a concentração de equilíbrio e a adsorvida pela fase sólida do solo, alcançando uma máxima adsorção quando a curva se torna paralela ao eixo das abcissas. Além disso, a disponibilidade de sítios de ligação permanece constante e crescente durante todo processo de adsorção, tendo, por isso, uma curva com aspecto linear. Estas curvas podem sugerir uma elevada atração entre soluto e meio poroso adsorvente (GILES et al., 1960).

Para mais, as isotermas podem ser consideradas irreversíveis, favoráveis à adsorção, lineares ou desfavoráveis, como demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Tipos de isotermas de sorção.



Fonte: Adaptado de Nascimento et al. (2014).

As isotermas com comportamentos ditos favoráveis são aquelas em que a quantidade de soluto adsorvido é elevada para uma baixa concentração de equilíbrio. As lineares possuem uma proporcionalidade direta entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração de equilíbrio. Já nas desfavoráveis, há uma baixa capacidade de sorção para pequenas concentrações de equilíbrio (MOREIRA, 2008).

Manoel Filho (2008) explana ainda que nas isotermas de equilíbrio a sorção do

soluto se dá de forma muito rápida em comparação com a velocidade de fluxo da solução do meio poroso em que o soluto se encontra. Neste processo, rapidamente atinge-se uma condição de equilíbrio de sorção, em que a concentração do soluto na fase líquida esteja constante. Em contrapartida, quando o processo é lento, tem-se as isotermas cinéticas de sorção e o equilíbrio entre soluto e a superfície sorvente pode não ocorrer.

Neste contexto, os modelos matemáticos de isotermas de sorção de Freundlich e Langmuir são comumente utilizadas nestes estudos. A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera a adsorção em multicamadas (LOPES, 2009a) e pode ser expressa pela Equação 7.

$$S = K_f \cdot C_{eq}^N \quad (7)$$

Em que S é a massa de soluto sorvido por unidade de massa da fase sólida do solo adsorvente (mg kg^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução do solo (mg L^{-1}), K_f é o coeficiente de partição de Freundlich (L kg^{-1}), que está relacionada com a capacidade que o solo possui em adsorver o soluto, e N é o coeficiente exponencial de Freundlich, relacionada com a distribuição de sítios ativos para adsorção (adimensional) e equivalente à $1/n$, sendo n a constante de Freundlich ($1 < n < 10$). Por meio do valor de N é possível determinar se a adsorção é favorável ($0 < N < 1$), desfavorável ($N > 1$) ou linear ($N = 1$) (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; FERREIRA et al., 2007).

Neste modelo de isoterma, considera-se que há inúmeros sítios de adsorção e que as moléculas são capazes de aderir infinitamente na superfície adsorvente, que é heterogênea. Desta forma, o modelo não prevê a saturação dos sítios de adsorção. (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010; FRANGUELLI, 2018).

Há também a forma linearizada da isoterma de Freundlich (Equação 8), produzindo uma reta com declividade n e interceptando o eixo das ordenadas em $\log K_f$ (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009).

$$\log S = \log K_f + n \log C_{eq} \quad (8)$$

Na isoterma de Langmuir, por outro lado, considera-se que: i) a adsorção ocorre em uma única camada na superfície adsorvente e a máxima adsorção se dá quando toda a superfície está preenchida; ii) há apenas uma molécula por sítio de adsorção; iii) todos

os sítios de adsorção são iguais e específicos; iv) a superfície é plana e homogênea em termos microscópicos; v) a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, não havendo interação entre as moléculas; vi) a entalpia de adsorção é a mesma em toda a superfície; vii) atinge-se o equilíbrio (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; ATKINS; PAULA, 2009).

A isoterma de Langmuir, portanto, pode ser descrita como na Equação 9.

$$S = \frac{K_L \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (9)$$

Em que S é a massa sorvida de soluto por unidade de massa da fase sólida adsorvente (mg kg^{-1}), K_L é a constante de afinidade entre adsorvato e adsorvente (L mg^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção (mg kg^{-1}), e C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na solução do solo (mg L^{-1}) (NASCIMENTO et al., 2014).

Uma particularidade desta isoterma é a possibilidade de conhecimento da capacidade máxima adsorção do soluto pelo meio poroso. Além disso, tal qual a isoterma de Freundlich, esta representa melhor o processo de adsorção quando em menores concentrações de soluto (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009).

A forma linearizada da isoterma de Langmuir pode ser vista na Equação 10.

$$\frac{C_{eq}}{S} = \frac{1}{K_L \cdot b} + \frac{C_{eq}}{b} \quad (10)$$

Neste caso, pode-se plotar o gráfico de $\frac{C_{eq}}{S}$ no eixo das ordenadas e C_{eq} , no das abcissas, onde a intercepção ao eixo Y se dará por $\frac{1}{K_L \cdot b}$ e a inclinação da reta, por $\frac{1}{b}$. Assim, em posse de ajustes satisfatórios, a forma linearizada da isoterma de Langmuir pode ser utilizada determinação de b e K_L (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009).

Utilizando-se a constante de Langmuir e a concentração inicial de soluto presente na solução, pode ser utilizado um indicativo de afinidade entre o adsorvente e adsorvato durante o processo de adsorção, chamado de fator de separação R_L (NASCIMENTO et al., 2014; WEBER; CHAKRAVORTI, 1974), segundo a Equação 11.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (11)$$

Sendo K_L a constante isotérmica de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_o a concentração inicial de soluto na solução (mg L^{-1}). A classificação do tipo de isoterma pode ser feita de acordo com os valores de R_L , apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação do tipo das isotermas de sorção segundo o fator de separação R_L .

Fator de separação R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Foo e Hameed (2010).

O modelo de adsorção de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch, também conhecido como multicomponente de Freundlich, pode ser utilizado para soluções contendo dois ou mais íons em sistemas competitivos. Este modelo assume que cada metal em competição segue o modelo de Freundlich monocomponente e que há, em sistemas binários, uma distribuição exponencial da energia dos sítios adsorptivos (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2009)

A isoterma de Freundlich para avaliação íons em mistura binária está apresentada na Equação 12.

$$S_1 = K_{F1} \cdot C_{eq1} (C_{eq2} + a_{1,2} \cdot C_{eq2})^{n-1} \quad (12)$$

Em que S_1 é a massa do metal alvo sorvido por unidade de massa da fase sólida do solo adsorvente (mg kg^{-1}), K_F é o coeficiente de partição de Freundlich ($L \text{ kg}^{-1}$), C_{eq1} e C_{eq2} são as concentrações de equilíbrio do metal alvo e do metal competitivo, nesta ordem, na solução do solo (mg L^{-1}), n é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (adimensional) e $a_{1,2}$ é um coeficiente de competição entre os íons avaliados. Este coeficiente pode ser determinado, segundo Vidal et al. (2009), pelas Equações 13 e 14 .

$$\beta = \left(\frac{K_{F1} \cdot C_{eq1}}{S_1} \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (13)$$

$$C_{eq1} = -a_{1,2} \cdot C_{eq2} + \beta \quad (14)$$

Os valores de K_F e n para cada um dos íons são obtidos inicialmente a partir das isotermas monocomponentes de Freundlich, os quais devem ser reajustados após o cálculo do coeficiente de competição - $a_{1,2}$ (SENA, 2018), visando a minimização dos erros. Este coeficiente demonstra a afinidade entre os metais em competição, descrevendo por exemplo, que para elevados valores de $a_{1,2}$, há inibição do metal alvo pelo metal competitivo (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2009).

A isoterma multicomponente de Langmuir para sistemas competitivos é oriunda do modelo original de Langmuir para soluções com apenas um soluto (APIRATIKUL; PAVASANT, 2006). A isoterma de Langmuir competitivo está apresentada na Equação 8.

$$S = \frac{K_{L1} \cdot b_1 \cdot C_{eq1}}{1 + K_{L1} \cdot C_{eq1} + K_{L2} \cdot C_{eq2}} \quad (8)$$

Em que S é a massa sorvida de soluto por unidade de massa da fase sólida adsorvente (mg kg^{-1}) do íon alvo, K_{L1} e K_{L2} são a constante de Langmuir para o metal alvo e competitivo (L mg^{-1}), b_1 é a capacidade de adsorção máxima do metal alvo (mg kg^{-1}) e C_{eq1} e C_{eq2} são a concentração de equilíbrio do soluto na solução do solo (mg L^{-1}) do metal alvo e competitivo, respectivamente. As variáveis K_L e b foram obtidas pelo modelo de Langmuir monocomponente.

2.3.2. Cinética de sorção

A cinética de sorção representa a taxa de remoção de soluto da solução do solo em relação ao tempo, podendo ser afetada pela temperatura, classe de solo, concentração e tipo de soluto, além do tempo de contato entre a superfície adsorvente e o adsorvato. Neste sentido, os estudos de cinética de sorção permitem o desenvolvimento de pesquisas que visem a observação de plumas de contaminação, assim como formas de combate e remediação (NASCIMENTO et al., 2014; VEGA, 2016).

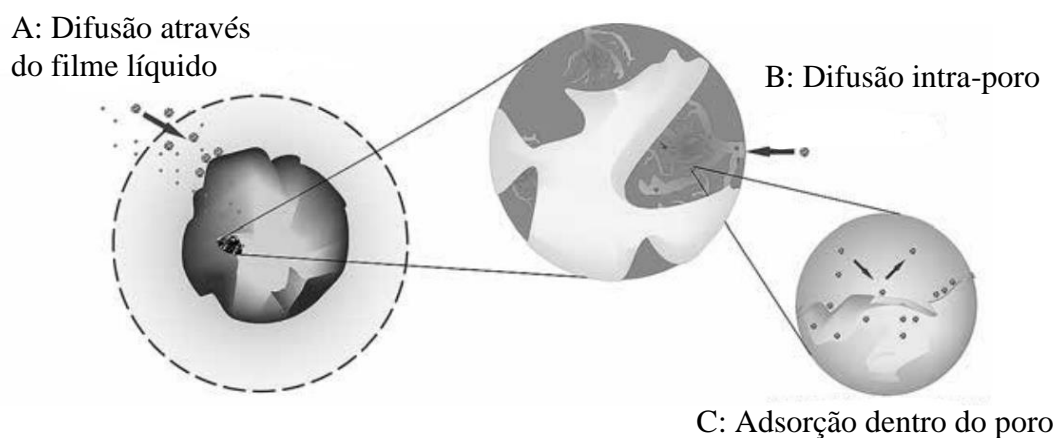
O tempo de contato é um fator muito importante, uma vez que a partir deste, tem-se o comportamento cinético da adsorção de um soluto, cuja concentração inicial é conhecida, em um determinado meio adsorvente. A determinação deste tempo também

possibilita saber em que momento o equilíbrio de adsorção será atingido (NASCIMENTO et al., 2014; WANG et al., 2015).

Para mais, a velocidade de adsorção, que se inicia de forma rápida, reduz-se com o avanço do tempo de contato. Assim, ainda que a adsorção aumente com o tempo – mais moléculas são aderidas, esta também se torna mais lenta – há menor número de sítios de adsorção vagos. Após o equilíbrio, tem-se a capacidade máxima de adsorção do meio poroso (VEGA, 2016).

Segundo Nascimento et al. (2014), a cinética de adsorção pode ocorrer via três etapas: i) transferência de massa externa, em que o soluto presente na solução do solo é transferido para a superfície adsorvente por meio de uma camada aquosa que a envolve, podendo ser afetada pela concentração de soluto e pela agitação; ii) difusão no poro, onde o soluto da solução adentra os poros da superfície adsorvente; iii) difusão na superfície, ocorrendo a adsorção do soluto na superfície do meio poroso. Estas etapas estão exemplificadas na Figura 9.

Figura 9 - Etapas da cinética de adsorção de um soluto em um meio poroso.



Fonte: Nascimento et al. (2014).

Os modelos cinéticos são, portanto, utilizados para explorar o comportamento dos solutos em meios porosos e os mecanismos que envolvem a adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem (PFO) foi apresentado pela primeira vez por Lagergren, em 1898, a fim de descrever o processo cinético de adsorção entre líquido e sólido (QIU et al., 2009), descrito como na Equação 12.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

Sendo q_e a quantidade de soluto sorvido no equilíbrio (mg kg^{-1}), q_t a quantidade sorvida (mg kg^{-1}) num tempo t (min) e k_1 a constante da taxa de sorção da PFO (min^{-1}). Assim, considerando-se as condições de contorno $q_t = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$ (QIU et al., 2009), tem-se a Equação 13, que é a forma linear do modelo PSO.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (13)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), desenvolvida por Ho e McKay (1999), também baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e presumiu-se uma proporcionalidade entre a capacidade de sorção e o número de sítios ativos ocupados pelos solutos, originando a Equação 14.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Em que q_t é a quantidade de adsorvato retido na superfície do adsorvente (mg kg^{-1}) num instante t (min), q_e é a quantidade de soluto adsorvido em equilíbrio (mg kg^{-1}) e k_2 é a constante da taxa de sorção ($\text{kg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Para as condições de contorno (limites de integração) de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, tem-se a Equação 15, na forma linearizada da PSO.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

Já o modelo de Elovich foi apresentado em 1939 para descrever taxas de adsorção e dessorção de gases em superfícies sólidas heterogêneas. Neste modelo, a taxa de sorção reduz exponencialmente com a quantidade de soluto adsorvida com o passar do tempo (AHARONI; TOMPKINS, 1970), como descreve a Equação 16.

$$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{-b \cdot q_t} \quad (16)$$

Sendo q_t a quantidade de soluto sorvido (mg kg^{-1}) no tempo t (min) e os parâmetros a e b são a taxa de sorção inicial ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e a constante de dessorção (mg kg^{-1}), nesta ordem. Considerando-se os mesmos limites de integração retromencionados (NASCIMENTO et al., 2014), chega-se na Equação 17.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (17)$$

Para mais, a equação de Elovich também pode ser utilizado para quantificação de sorção ou dessorção para um tipo de soluto ou para misturas binárias (AHARONI; TOMPKINS, 1970).

2.4. Cobre e Zinco

O cobre (Cu) e o zinco (Zn) são metais de transição, pertencentes às Famílias 1B e 2B, insolúveis em água, os quais possuem número atômico 29 e 30, massa atômica de 63,5 e 65,4 e pressão de vapor de 1 Pa a 1509 e 610 °K, respectivamente. Estes elementos são encontrados no solo, no entanto, sua concentração varia de acordo com material de origem. Assim, o cobre, em maiores concentrações, pode ser encontrado em solos oriundos de rochas basálticas e em solos oxídicos; já o zinco, em solos derivados de rochas graníticas e basálticas. Além destas fontes, há também o aporte destes elementos no solo provenientes de deposições atmosféricas, atividades industriais e a utilização de fertilizantes, já que estes elementos são considerados essenciais às plantas – micronutrientes (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994; MELLIS, 2006).

O cobre é encontrado na natureza na forma de Cu^{2+} , possui um importante papel nos processos fotossintéticos e de respiração e atua nos processos catalíticos de oxirredução, ou seja, na transferência de elétrons ($\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$). Assim, a escassez deste micronutriente nas plantas faz com que tais funções sejam reduzidas e, conseqüentemente, haja diminuição da produção de matéria seca. Além disso, a falta ou deficiência em cobre pode atrasar o florescimento, a formação dos grãos, sementes e frutos. Já o zinco, um cátion bivalente (Zn^{2+}), que atua na ativação de enzimas, crescimento e desenvolvimento de plantas e também no metabolismo de carboidratos e proteínas (KIRKBY; RÖMHELD, 2007).

Já o excesso destes metais devido à aplicação em quantidades acima das necessidades nutricionais da planta pode ocasionar toxidez, resultando em alteração nos

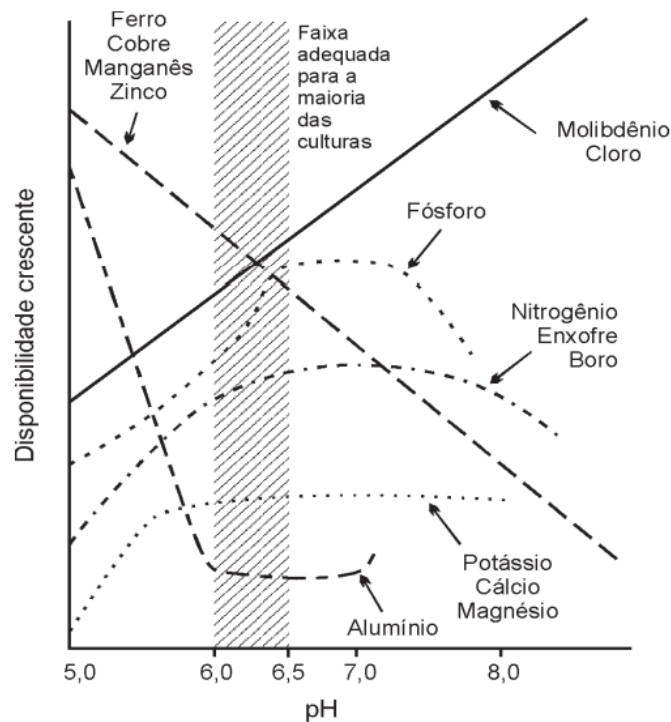
processos biológicos, químicos e fisiológicos e no crescimento e desenvolvimento da planta, além de dificultar a absorção de nutrientes. A depender do tempo de exposição e concentração destes, assim como a sensibilidade da planta, poderá culminar na morte da mesma (AMBROSINI et al., 2016).

A concentração de cobre e zinco presentes no solo pode variar com o teor de matéria orgânica, textura e pH do solo, assim como a concentração de outros nutrientes como ferro, manganês e alumínio na forma de óxidos, os quais influenciam na absorção deste pelas plantas. Para mais, o aumento do pH do solo também resulta na maior adsorção do Cu e do Zn pelos óxidos supracitados (CAMARGO, 2006; RANDHAWA; BROADBENT, 1965).

O cobre é um metal fortemente retido pela matéria orgânica, tornando-se pouco disponível às plantas, e o zinco, de forma semelhante, é fortemente retido pelo solo, mais especificamente pela argila. No entanto, solos arenosos que possuem baixa quantidade de material orgânico e argila, também podem apresentar deficiência destes micronutrientes devido à lixiviação (LOPES, 1998).

A adsorção e a solubilidade destes micronutrientes também diminuem com o aumento do pH do solo. Nesse sentido, a realização de calagem do solo que resultem em pH superior a 6, poderá culminar na deficiência de Cu e Zn (RAIJ, 2011), como apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Disponibilidade de nutrientes às plantas em função do pH do solo.



Fonte: Lopes (1998).

Quando o cobre e o zinco estão presentes na água para consumo humano, segundo a Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 28 de novembro de 2017 (BRASIL, 2017), o valor máximo permitido (VMP) destes é de 2 e 5 mg L⁻¹, respectivamente, sendo o primeiro enquadrado no padrão de potabilidade para substâncias químicas que oferecem risco à saúde e o segundo, no padrão organoléptico de potabilidade.

A Resolução nº 396 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2008) que apresenta a classificação e os usos preponderantes das águas subterrâneas para seus devidos fins e a Deliberação Normativa COPAM nº 166 (MINAS GERAIS, 2011) como os valores de referência para qualidade do solo, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores máximos permitidos para os usos preponderantes da água subterrânea e valores de referência de qualidade de solo.

Parâmetro	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	Referência de qualidade do solo
	$\mu\text{g L}^{-1}$				mg kg^{-1}
Cobre	2000,0	500,0	200,0	1000,0	49,0
Zinco	5000,0	24000,0	2000,0	5000,0	46,5

Fonte: Brasil (2008).

Já na Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 do CONAMA (BRASIL, 2011) que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpo receptor, o valor máximo para o cobre dissolvido é de $0,009 \text{ mg L}^{-1}$ e para o zinco total de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$, sendo estes padrões para águas doces enquadradas como Classe 1, isto é, águas destinadas ao abastecimento consumo humano após tratamento, irrigação de hortaliças e frutas, conservação da fauna aquática e recreação de contato primário conforme Resolução CONAMA 274 (BRASIL, 2000).

Ressalta-se ainda que caso não sejam atendidas as resoluções, estes metais podem causar efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente, acumulando-se nos solos ou sendo lixiviados para os corpos hídricos superficiais ou subterrâneos e, como consequência, atingindo toda a cadeia trófica (MORTVEDT, 1996).

Nos seres humanos, tanto o cobre quanto o zinco são essenciais ao organismo, sendo o primeiro um importante componente do sangue e que também atua nas reações metabólicas. Já o zinco, atua no metabolismo, reprodução, diferenciação celular, crescimento, desenvolvimento, defesa imunológica e também como constituinte de enzimas (OMS, 1998; SZCZUREK; BJORNSSON; TAYLOR, 2001).

Entretanto, a exposição ao cobre por ingestão de água com elevadas concentrações pode ocasionar náusea, vômito, dor abdominal e diarreia, sendo as crianças as mais sensíveis. E a exposição ao zinco pode provocar cólicas, náuseas e vômitos, e, nos casos em que a exposição se dá por um tempo prolongado pode resultar em anemia, danos no pâncreas e diminuição do colesterol HDL (CETESB, 2017, 2018).

Nesse sentido, uma alternativa para o aproveitamento de macro e micronutrientes encontrados nos efluentes, principalmente da atividade suinícola, é a fertirrigação, que consiste numa mistura de água e nutrientes aplicada no solo. A fertilização convencional, por outro lado, faz uso de deposição de nutrientes sólidos no solo, necessitando de chuva ou irrigação para que a solução de água e nutriente adentre no solo (COELHO et al., 2010).

A suinocultura apresenta uma atividade caracterizada como potencial poluidora, cujos principais componentes do efluente são nitrogênio, fósforo, zinco, cobre, potássio, cálcio, sódio, magnésio, manganês e ferro. Desta forma, tendo em vista o manejo correto da água residuária e as necessidades das culturas, a utilização dos dejetos suínos nas lavouras pode minimizar os impactos ambientais (CARDOSO; OYAMADA; SILVA, 2015).

Dentre estes nutrientes, os que trazem maiores preocupações com a disposição da água residuária proveniente da suinocultura no solo são o cobre e o zinco, que, ainda que não estejam em elevadas concentrações, doses excessivas de aplicação podem levar a contaminação do solo (OLIVEIRA et al., 2004).

No trabalho desenvolvido por Shimamoto (2019) foi feita a caracterização da água residuária de suinocultura para aplicação no solo e avaliação das propriedades físicas e químicas do mesmo, e os valores médios encontrados para o cobre e zinco foram 8,67 e 6,33 mg L⁻¹, nesta ordem. Barros, Amaral e Lucas Júnior (2003) caracterizaram a água residuária de suinocultura para aplicação no solo, as quais foram estocadas com diferentes tempos de retenção hidráulica e encontraram os teores máximos de 30,2 mg L⁻¹ e 11,2 mg L⁻¹ para o cobre e zinco, respectivamente. Pinto (2019) avaliou, por meio dos atributos microbiológicos do solo, a dose adequada de água residuária de suínos e a autora encontrou os teores máximos de 32,24 mg L⁻¹ de zinco e 33,74 mg L⁻¹ de cobre para as águas residuárias utilizadas.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. **Advances in Catalysis**, v. 21, p. 1–49, 1970.
- ALLEONI, L. R. F. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum - Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729–737, 2005.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. DE; ROCHA, W. S. D. DA. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo Parte II - Aplicações**. 1. ed. Viçosa - Minas Gerais: SBCS, 2009. p. 69–129.
- AMBROSINI, V. G. et al. Impacto do excesso de cobre e zinco no solo sobre videiras e plantas de cobertura. In: **Calagem, adubação e contaminação em solos cultivados com videiras**. Bento Gonçalves/RS: Embrapa uva e vinho, 2016. p. 91–110.
- APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, n. 2–3, p. 135–145, jun. 2006.
- APPEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, abr. 2003.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Elements of Physical Chemistry**. 5. ed. Nova Iorque: Great Britain by Oxford University Press, 2009.
- BARROS, L. S. S. E.; AMARAL, L. A. DO; LUCAS JÚNIOR, J. DE. Poder poluente de águas residuárias de suinocultura após utilização de um tratamento integrado. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v. 40, p. 126–135, 2003.
- BARROS, Y. J. et al. Adsorção de Cu, Zn e P em solos adubados com dejetos animais. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 7, p. 437–447, 10 ago. 2020.
- BASEGGIO, A. V. et al. Estudo dos parâmetros e levantamento das análises do laboratório de solos. **Revista Unoesc & Ciência**, v. 6, p. 65–72, 2015.
- BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547–551, 2010.
- BORGES JÚNIOR, J. C. F.; ANDRADE, C. DE L. T. DE. Transporte de Solutos no Solo. In: **Uso e Manejo de Irrigação**. 1. ed. Brasília, DF3: Embrapa, 2007. p. 152–168.
- BRASIL. **Resolução nº 274, de 29 de novembro de 2000** Brasília Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, , 2000.
- BRASIL. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008** Brasília Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, , 2008.
- BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011** Brasília Ministério do Meio Ambiente, , 2011.
- BRASIL. **Portaria de Consolidação N°5** Brasília Ministério da Saúde, , 2017.
- CAMARGO, O. A. DE. **Reações e interações de micronutrientes no solo**. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm>. Acesso

em: 30 ago. 2020.

CARDOSO, B. F.; OYAMADA, G. C.; SILVA, C. M. DA. Produção, Tratamento e Uso dos Dejetos Suínos no Brasil. **Desenvolvimento em questão**, n. 32, p. 127–145, 2015.

CARDOSO, V. M. M.; LEMOS, V. P. Simultaneous Adsorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) on Clays from Solimões Formation. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, 2014.

CASTRO, A. S. **Avaliação Pontual da degradação e transporte do herbicida glifosato no solo da bacia do Arroio Donato - Pejuçara (RS)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

CETESB. **Fixa de Informação Toxicológica - Zinco**. [s.l.: s.n.].

CETESB. **Fixa de Informação Toxicológica - Cobre**. [s.l.: s.n.].

COELHO, E. F. et al. Fertirrigação. In: **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte: [s.n.]. p. 58–70.

CUNHA, T. J. DA; MENDES, A. M. S.; GIONGO, V. Matéria Orgânica do Solo. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. (Eds.). **Recurso Solo Propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Cubo, 2015. p. 273–290.

DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229–234, maio 2001.

DÍAZ-SÁNCHEZ, J. F. **Modelagem multidimensional de transporte de contaminantes inorgânicos em Solos Tropicais Lateríticos**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2011.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, n. 3, p. 494–506, 2009.

FERREIRA, J. M. et al. Estudo do equilíbrio e cinética da bioadsorção do pb²⁺ por *saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188–1193, out. 2007.

FERREIRA, M. Lei de Coulomb. **Revista de Ciência Elementar**, v. 3, n. 1, 30 mar. 2015.

FERREIRA, M. M. Caracterização física do solo. In: VAN LIER, Q. DE J. (Ed.). **Física do solo**. [s.l.] Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2016. p. 298.

FINKLER, R. et al. **Ciências do Solo e Fertilidade**. [s.l.] SAGAH, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

FRANGUELLI, F. P. **Potencial e cinética de adsorção de cromo hexavalente por fibra de coco in natura (Cocos nucifera)**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2018.

GARCÍA-MIRAGAYA, J.; PAGE, A. L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 9, p. 289–299, 1978.

GAVRILESCU, M. Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v. 5, n. 6, p. 497–526, dez. 2005.

GBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Eds.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. [s.l.] Embrapa Trigo, 2007. p. 39–69.

- GILES, C. H. et al. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973–3993, 1960.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, jun. 1974.
- GONÇALVES, B. J. A.; FIGUEIREDO, K. C. DE S. Adsorção de ácido acético em carvão ativado para o ensino de adsorção. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 5, p. 0704–0708, 12 dez. 2020.
- GONÇALVES, M. S. et al. ADEQUAÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH NA ADSORÇÃO DE COBRE EM SOLO ARGILOSO DO SUL DO BRASIL. **HOLOS**, v. 4, p. 37, 22 set. 2013.
- HAYES, M. H. B.; SWIFT, R. S. The chemistry of soil organic colloids. In: GREENLAND, D. J.; HAYES, M. H. B. (Eds.). **The chemistry of soil constituents**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1977. p. 179–320.
- HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76, n. 4, p. 822–827, ago. 1998.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, out. 2004.
- KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. **Micronutrientes na fisiologia de plantas- Funções, Absorção e Mobilidade**. [s.l.: s.n.]. v. 118
- KUMMER, L. et al. Individual and Competitive Adsorption of Copper, Zinc and Lead in Soils with Contrasting Texture. **Journal of Experimental Agriculture International**, v. 27, n. 1, p. 1–11, 15 out. 2018.
- LEPSCH, I. F. **19 Lições de Pedologia**. 1. ed. [s.l.] Oficina de Textos, 2011.
- LIMA, L. C. DE C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2013.
- LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 3, p. 291–299, mar. 2009.
- LINHARES, L. A. et al. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303–315, 2010.
- LOPES, A. S. (ED.). **Manual Internacional de Fertilidade do Solo**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1998.
- LOPES, C. M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH**. [s.l.] Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009a.
- LOPES, C. M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em**

- função da variação do pH.** [s.l.] Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009b.
- LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002.
- MANOEL FILHO, J. Contaminação das águas subterrâneas. In: **Hidrogeologia: conceitos e aplicações.** 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM Serviço Geológico do Brasil, 2008. p. 812.
- MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces.** 1. ed. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1996.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH.** [s.l.] Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1994.
- MEDINA, E. F. et al. SELEÇÃO DE SOLOS DA REGIÃO DE VIÇOSA PARA UTILIZAÇÃO COMO BARREIRA QUÍMICA PARA METAIS PESADOS. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 3, p. 0349–0352, 16 jul. 2018.
- MELLIS, E. V. **Adsorção e dessorção de Cd , Cu , Ni e Zn , em solo tratado com lodo de esgoto.** [s.l.] Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2006.
- MELLO, J. W. V. DE; PEREZ, D. V. Equilíbrio Químico das Reações no Solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo Parte I - Conceitos Básicos.** 1. ed. Viçosa/MG: SBCS, 2009. p. 152–250.
- MELO, D. DE Q. **Remoção de Cu+2, Cd+2 e Zn+2 utilizando esfera de sílica funcionalizadas com EDTA: estudo em batelada e coluna.** [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2012.
- MENG, J. et al. Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure. **Chemosphere**, v. 180, p. 93–99, ago. 2017.
- MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011,** 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>
- MOREIRA, S. DE A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço de pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2008.
- MORTVEDT, J. J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. **Fertilizer Research**, v. 43, p. 55–61, 1996.
- MUERER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MUERER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo.** 3. revisada ed. Porto Alegre - Paraná: Evangraf, 2006. p. 117–162.
- NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5582–5589, set. 2008.
- NETTO, A.; ANTONINO, A.; COSTA, C. Ensaio de Deslocamento de Líquido Miscível na Determinação dos Parâmetros Hidrodispersivos de um Solo Aluvial. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 11, n. 2, p. 111–122, 2006.

OLIVEIRA, R. A. DE et al. Efeito da aplicação de águas residuárias de suinocultura nas características nutricionais do milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 3, n. 4, p. 357–369, 2004.

OMS. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**. 1. ed. [s.l.] Roca, 1998.

PEJON, O. J.; RODRIGUES, V. G. S. Fase Sólida: Composição Mineral do Solo. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. DE O. (Eds.). **Recurso Solo Propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Cubo, 2015. p. 179–206.

PEREIRA, B. F. F. **Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com chumbo**. [s.l.] Instituto Agronômico de Campinas, 2005.

PÉREZ, D. V.; CAMPOS, D. V. B. DE; TEIXEIRA, P. C. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. rev ed. [s.l.] Embrapa, 2017.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 15. ed. Piracicaba: Fealq, 2009.

PINTO, L. P. **Bioindicadores de solo cultivadi com pinhão-manso submetido a aplicações de água residuária de suínos**. [s.l.] Universidade do Oeste do Paraná, 2019.

POZZA, A. A. A. et al. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 99–105, 2009.

PRADO, H. DO. Composição e Classificação dos Solos. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. (Eds.). **Recurso Solo Propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Cubo, 2015. p. 149–169.

PROCHNOW, L. I. **Avaliação E Manejo Da Acidez Do Solo**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[http://www.abracal.com.br/arquivos/documentos/IPNI_Avaliação e Manejo da Acidez do Solo_jun2014-1.pdf](http://www.abracal.com.br/arquivos/documentos/IPNI_Avaliação_e_Manejo_da_Acidez_do_Solo_jun2014-1.pdf)>.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAIJ, B. VAN. **Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes**. 1. ed. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011.

RANDHAWA, N. S.; BROADBENT, F. E. Soil organic matter-metal complexes: 5. Reactions of zinc with model compounds and humic acid. **Soil Science**, v. 99, n. 5, p. 296–300, 1965.

REICHARDT, K.; TIMM, L. C. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. 3. ed. [s.l.] Manole, 2016.

RESENDE, M. et al. **Pedologia, Base para Distinção de Ambientes**. 6 ampliada ed. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2014.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. 1. ed. Campinas: Embrapa Monitoramento por satélite, 2010.

ROSA, D. M. et al. CORN FERTILIZATION USING SWINE WASTEWATER AND SOIL-WATER ENVIRONMENTAL QUALITY. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 4, p. 801–810, ago. 2017.

RUMJIT, N. P. et al. Kinetic and isotherm studies on adsorptive removal of sulfates by cotton shell derived biochar: Recovery of sulfates from marcasite soil. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 20, p. 100361, maio 2021.

- SANTOS, H. G. DOS et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 revisada ed. Brasília, DF: EMBRAPA SOLOS, 2018.
- SANTOS, P. R. C. DOS; DAIBERT, J. D. **Análise dos Solos Formação, Classificação e Conservação do Meio Ambiente**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2014.
- SANTOS, R. D. DOS. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6 revisada ed. [s.l.] Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013.
- SANTOS, L. V. et al. Adsorção de cloreto e potássio em solos tropicais. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 29, p. 101–121, 2006.
- SCHREIBER, F. **Volatilização de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e da chuva de regiões orizícolas do Sul do Brasil**. [s.l.] Universidade Federal de Pelotas, 2012.
- SENA, M. M. **Adsorção individual, competitiva e estudos cinéticos e termodinâmicos de cobre, chumbo e níquel em solos de uma topossequência do cerrado**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2018.
- SHIMAMOTO, G. F. **Modelagem matemática da matéria orgânica do solo em sistema silvopastoril biofertilizado com água residuária da suinocultura**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2019.
- SILVA, A. B. C. et al. Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção do corante têxtil Direct Blue de uma solução aquosa. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.
- SILVA, F. H. B. B. DA; SILVA, M. S. L.; CAVALCANTI, A. C. **Descrição das principais classes de solos**. [s.l.] Embrapa, 2005.
- SILVA, J. C. DA. **Desenvolvimento e capacidade fitoextratora de plantas agrícolas cultivadas em solo com diferentes texturas e teores de cobre**. [s.l.] Universidade de Santa Maria, 2019.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 370–379, jan. 2009.
- SZCZUREK, E. I.; BJORNSSON, C. S.; TAYLOR, C. G. Dietary Zinc Deficiency and Repletion Modulate Metallothionein Immunolocalization and Concentration in Small Intestine and Liver of Rats. **The Journal of Nutrition**, v. 131, n. 8, p. 2132–2138, 1 ago. 2001.
- TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C. Mobilidade do zinco e do cobre em Argissolo com aplicação de argila bentonita. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 9, p. 938–945, set. 2012.
- TONIETTO, A. E. **Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2006.
- VAN GENUCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. Solute Dispersion Coefficients and Retardation Factors. In: **Methods of soil analysis: part 1**. [s.l.] Madison, 1986. p. 1025–1054.
- VASCONCELOS, A. **Transporte de Contaminantes em meios porosos saturados e não saturados**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

VEGA, B. J. J. **Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.

VIDAL, M. et al. Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. **Geoderma**, v. 149, n. 3–4, p. 189–198, mar. 2009.

VLČEK, V.; POHANKA, M. Adsorption of Copper in Soil and its Dependence on Physical and Chemical Properties. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 66, n. 1, p. 219–224, 1 set. 2018.

WANG, D. et al. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277–284, fev. 2016.

WANG, P. et al. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 533–544, abr. 2015.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228–238, mar. 1974.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. Principles of contaminant transport in soils. **Elsevier**, 1992.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

ARTIGO - ADSORÇÃO DE COBRE E ZINCO EM SOLOS TROPICAIS

RESUMO

O cobre e o zinco estão presentes em fertilizantes e fitossanitários à base destes íons e, com a expansão agrícola e o uso de diversos tipos de solo para cultivos, têm-se a relevância da avaliação da suscetibilidade dos solos à lixiviação e o risco ambiental decorrente da contaminação de águas subterrâneas. Assim, objetivou-se quantificar a adsorção de cobre e de zinco em sistemas mono e multicomponentes em Latossolo Vermelho - LV, Cambissolo Háplico - CX e Neossolo Quartzarênico - RQ por meio de isotermas e cinéticas de adsorção, empregando-se o método *Batch*. Os modelos de isotermas utilizados foram de Langmuir, Freundlich, Langmuir multicomponente e Freundlich multicomponente para concentrações iniciais do íon avaliado e acompanhante de 10, 15, 30, 40 e 50 mg L⁻¹, determinada a energia livre de Gibbs e o fator de separação. Para o ensaio de cinética foram avaliados os tempos de contato de 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180, 240 e 1440 minutos, ajustando-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. O cobre foi o íon mais adsorvido tanto nos ensaios de equilíbrio quanto na cinética adsorção. O CX foi o meio adsorvente com maior capacidade de retenção. O RQ teve a menor retenção devido ao reduzido número de sítios adsorventes. O modelo de Freundlich e Langmuir multicomponente obtiveram bons ajustes para as isotermas de adsorção. Para a cinética, o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou tanto aos sistemas mono como multicomponentes. O processo de adsorção foi espontâneo e com predominância de fisissorção.

Palavras-chave: Adsorção competitiva. Contaminação de águas subterrâneas. Isotermas de sorção. Lixiviação. Expansão agrícola.

1. INTRODUÇÃO

O cobre e o zinco são metais encontrados naturalmente no solo na forma de íons, cujas concentrações variam de acordo com o material de origem do solo. Estes metais também estão presentes em fertilizantes e fitossanitários à base de cobre e zinco (VLČEK; POHANKA, 2018) e em águas residuárias da suinocultura, as quais podem ser utilizadas como fonte de nutrientes para as plantas (MENG et al., 2017; ROSA et al., 2017).

Contudo, apesar da essencialidade destes metais no ciclo de vida das plantas, quando estes estão em determinadas concentrações no solo podem resultar em toxidez e morte da cultura, além de prejuízos à saúde humana e animal (AMBROSINI et al., 2016). Gonçalves et al. (2013) ressaltam também que há possibilidade de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas quando a concentração dos metais no solo excedem a

capacidade máxima de adsorção do meio poroso.

Desta forma, a suscetibilidade dos solos à lixiviação e o risco ambiental decorrente deste processo estão relacionados às características físico-hídricas, químicas e mineralógicas do solo. Barros et al. (2020) e Rumjit et al. (2021) frisam que o solo é um meio poroso capaz de adsorver íons, contudo, tal retenção é limitada, dependente da afinidade e da força de interação entre o soluto e a superfície adsorvente. Além disso, a adsorção varia com o teor de matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio, capacidade de troca catiônica e o pH do solo, bem como o tipo e a quantidade de argila disponível (PEJON; RODRIGUES, 2015; PRADO, 2015).

Neste sentido, sabendo-se da relevância da expansão agrícola no Brasil e o uso de diversos tipos de solo para cultivos, bem como a aplicação eficiente e racional de fertilizantes à base de cobre e zinco e efluentes agroindustriais, estudos sobre a retenção e mobilidade destes íons em solos tropicais são importantes para avaliar a real disponibilidade às plantas e possível lixiviação e contaminação das águas subterrâneas.

Para tanto, estudos de cinética descrevem a velocidade com que as reações acontecem, expressando a taxa de remoção do soluto da solução do solo em função do tempo de contato (VEGA, 2016). As isotermas de adsorção, por outro lado, estão relacionadas à quantidade de soluto adsorvida e remanescente na solução, podendo atingir a capacidade máxima de adsorção do solo (NASCIMENTO et al., 2014).

Desta forma, este estudo visou a avaliação de modelos de cinética e isotermas de adsorção de cobre e zinco em sistemas mono e multicomponentes, uma vez que estes íons são disponibilizados conjuntamente no solo, em três solos tropicais com características físico-químicas bastante distintas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Análise Química do Departamento de Recursos Hídricos e no Laboratório de Fertilidade do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras.

Para a determinação das isotermas e cinéticas de adsorção, foram utilizados Latossolo Vermelho (LV), Cambissolo Háplico (CX) e Neossolo Quartzarênico (RQ) na profundidade de 0 a 40 cm, os quais não são submetidos a atividades agrícolas. Foram realizadas análise física (Tabela 1), química (Tabela 2) e mineralógica (Figura 1).

Tabela 1 – Classes de solos utilizados nos ensaios de sorção e suas respectivas texturas e localidades.

Tipo de solo	Localidade (Coordenadas)	Classificação textural	Textura (%)		
			Areia	Silte	Argila
Latossolo Vermelho	Lavras (21° 13.9' S 44° 57.9' O)	Muito argiloso	13	26	61
Cambissolo Háplico	Lavras (21° 13.8' S 44° 59.2' O)	Franco argiloso	37	30	33
Neossolo Quartzarênico	Itumirim (21° 21.7' S 44° 52.4' O)	Franco arenoso	78	9	13

Fonte: Laboratório de Análises Terra Planta Ltda (2020).

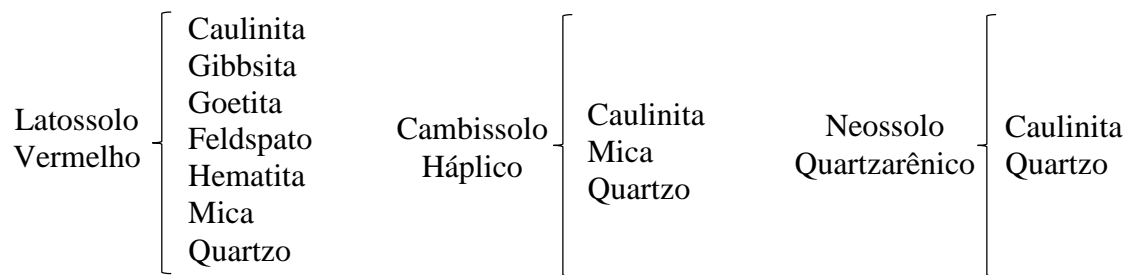
Tabela 2 - Análise química dos solos utilizados nos ensaios de sorção.

Variável	Latossolo Vermelho	Cambissolo Háplico	Neossolo Quartzarênico
P	0,48	1,56	1,76
K	58,00	26,00	20,00
Ca	0,89	3,44	0,26
Mg	0,24	0,37	0,07
Al	0,33	0,00	0,50
H+Al	4,41	2,50	2,61
CTC _{pH=7}	5,68	6,37	2,99
T	9,31	19,30	23,00
SB	1,27	3,88	0,38
t	1,60	3,88	0,88
m	20,61	0,00	56,50
v	22,37	60,81	12,87
M.O.	2,90	1,57	0,72
Cu	3,10	0,10	1,10
Zn	0,90	2,80	3,50

P, K: Extrator de Mehlich (mg/dm³); Ca, Mg, Al: Extrator KCl IN (cmol_c/dm³); H+Al: Extrator SMP (cmol_c/dm³); CTC a pH 7,0: (Sb + H+Al) (cmol_c/dm³); T: atividade da argila (cmol/kg); Sb: Soma das Bases Trocáveis (Ca + Mg + K), (cmol_c/dm³); t: C.T.C. efetiva (cmol_c/dm³); m: saturação de alumínio (%); v: Saturação das Bases da C.T.C. a pH 7,0 (100.S/T) (%); M.O.: Oxidação com bicromato de sódio + ácido sulfúrico (dag/kg); Cu, Zn: Extrator de Mehlich (mg/dm³).

Fonte: Laboratório de Análises Terra Planta Ltda (2021).

Figura 1 – Minerais presentes na fração argila dos solos utilizados nos ensaios de sorção.



Fonte: Os autores (2021).

Utilizou-se o método *Batch* (batelada) e soluções de Sulfato de Cobre Pentahidratado P.A. A.C.S. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Sulfato de Zinco Heptahidratado o P.A. A.C.S. ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e solução mista destes, as quais tiveram a mesma concentração para o íon alvo e íon competitivo nos ensaios de equilíbrio e cinética de sorção.

Os modelos utilizados para a estimativa do equilíbrio de adsorção mono e multicomponente foram de Freundlich e de Langmuir. A isoterma de Freundlich para avaliação de um único íon em solução pode ser vista na Equação 1.

$$S = K_f \cdot C_{eq}^N \quad (1)$$

Em que S é a massa de soluto sorvido por unidade de massa da fase sólida do solo adsorvente (mg kg^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução do solo (mg L^{-1}), K_f é o coeficiente de partição de Freundlich (L kg^{-1}), que está relacionada com a capacidade que o solo possui em adsorver o soluto, e N é o coeficiente exponencial de Freundlich (adimensional), equivalente ao inverso da constante de Freundlich, ou seja, à $1/n$ ($1 < n < 10$).

O modelo matemático de isoterma de Langmuir para sistemas contendo apenas um íon, pode ser calculado pela Equação 2.

$$S = \frac{K_L \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

Em que S é a massa sorvida de soluto por unidade de massa da fase sólida adsorvente (mg kg^{-1}), K_L é a constante de afinidade entre adsorvato e adsorvente (L mg^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção (mg kg^{-1}), e C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na solução

do solo (mg L^{-1}).

Foram determinados também o fator de separação R_L (Equação 3) para a classificação do tipo das isotermas, e a energia livre de Gibbs padrão de adsorção - ΔG_{ad}^0 (Equação 4), ambos a partir da constante de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C} \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{ad}}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_L \quad (4)$$

Sendo K_L é o coeficiente de Langmuir (L mg^{-1}), R a constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (293 K).

A isoterma de Freundlich para avaliação de íons em sistema multicomponente pode ser encontrada na Equação 5.

$$S_1 = K_{F1} \cdot C_{\text{eq1}} (C_{\text{eq2}} + a_{1,2} \cdot C_{\text{eq2}})^{n-1} \quad (5)$$

Sendo S_1 é a massa do metal alvo sorvido por unidade de massa da fase sólida do solo adsorvente (mg kg^{-1}), K_{F1} é o coeficiente de partição de Freundlich do metal alvo (L kg^{-1}), C_{eq1} e C_{eq2} são as concentrações de equilíbrio do metal alvo e do metal competitivo (mg L^{-1}), n é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (adimensional) e $a_{1,2}$ é um coeficiente de competição entre os íons avaliados. Este coeficiente pode ser determinado, segundo Vidal et al. (2009), pelas Equações 6 e 7.

$$\beta = \left(\frac{K_{F1} \cdot C_{\text{eq1}}}{S_1} \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (6)$$

$$C_{\text{eq1}} = -a_{1,2} \cdot C_{\text{eq2}} + \beta \quad (7)$$

Para tais cálculos utilizou-se, inicialmente, os valores de K_F e n estimados para sistema monocomponente. Em seguida, estes foram ser recalculados para a equação de Freundlich para sistema multicomponente aplicando-se uma ferramenta de regressão.

A isoterma multicomponente de Langmuir competitivo está apresentada na

Equação 8.

$$S = \frac{K_{L1} \cdot b_1 \cdot C_{eq1}}{1 + K_{L1} \cdot C_{eq1} + K_{L2} \cdot C_{eq2}} \quad (8)$$

Em que S é a massa sorvida de soluto por unidade de massa da fase sólida adsorvente (mg kg^{-1}) do íon alvo, K_{L1} e K_{L2} são a constante de Langmuir para o metal alvo e competitivo (L mg^{-1}), b_1 é a capacidade de adsorção máxima do metal alvo (mg kg^{-1}) e C_{eq1} e C_{eq2} são a concentração de equilíbrio do soluto na solução do solo (mg L^{-1}) do metal alvo e competitivo, respectivamente. As variáveis foram obtidas pelo modelo de Langmuir monocomponente.

Os modelos de cinética de adsorção utilizados foram o pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich, os quais são apresentados nas Equações 9, 10 e 11.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (9)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (10)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (11)$$

Em que q_t é a quantidade sorvida (mg kg^{-1}) num tempo t (min), q_e é a quantidade de soluto sorvido no equilíbrio (mg kg^{-1}), k_1 e k_2 é a constante da taxa de sorção da PFO (min^{-1}) e PSO ($\text{kg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), a é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e b a constante de dessorção (mg kg^{-1}).

Assim, para determinação das isotermas e das cinéticas de adsorção, foram utilizados 2 g de terra fina seca ao ar (TFSA) e 20 mL das soluções dos íons, cujas concentrações foram de 10, 15, 30, 40 e 50 mg L^{-1} para um tempo de contato de 24 horas, nos ensaios de equilíbrio; e 50 mg L^{-1} para os tempos de contato de 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180, 240 e 1440 minutos, para os ensaios de cinética. As amostras foram homogeneizadas, acidificadas com ácido nítrico a 1% (volume/volume), agitadas à temperatura constante de 20 °C e centrifugadas.

Após os tempos estipulados, as amostras foram filtradas e levadas para quantificação do equilíbrio de adsorção no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA), de acordo com as normas do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 3111 B (Método direto de chama ar-acetileno).

A concentração de soluto adsorvido em meio poroso foi determinada pela Equação 12.

$$S = (C_o - C_{eq}) \cdot \frac{V}{m} \quad (12)$$

Em que S é a concentração de soluto adsorvido ao meio poroso (mg kg^{-1}), C_o é a concentração inicial de soluto na solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume de solução utilizada (L) e m é a massa de solo (kg).

O experimento das isotermas de adsorção foi conduzido em um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 4, sendo as fontes de variação: solo (três níveis: Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico) e adsorvato (Cu em solução monocomponente, Zn em solução monocomponente, Cu em solução multicomponente com Zn e Zn em solução multicomponente com Cu), com três repetições.

Já para a cinética de sorção teve-se um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 4 x 9, com três repetições, cujas fontes de variação são o solo (três níveis: Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico); adsorvato (Cu em solução monocomponente, Zn em solução monocomponente, Cu em solução multicomponente com Zn e Zn em solução multicomponente com Cu); e os tempos de contato (2, 5, 10, 20, 60, 120, 180, 240 e 1440 minutos).

O ajuste dos modelos aos dados obtidos para as isotermas e cinéticas de adsorção foi feito por meio do pacote Solver do Microsoft Excel®, pelo método da minimização da soma do quadrado dos desvios entre os dados observados e simulados para a quantidade de soluto adsorvida por meio do GRG não linear. Foram utilizados também os indicadores estatísticos raiz do erro quadrático médio – RMSE (Equação 13), coeficiente de massa residual – CMR (Equação 14) e o coeficiente de determinação (R^2), além do Teste F (Equação 15), a partir do qual foi observado o melhor ajuste.

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (S_{\text{obs},i} - S_{\text{est},i})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$\text{CMR} = \frac{\sum_{i=1}^N S_{\text{obs},i} - \sum_{i=1}^N S_{\text{est},i}}{\sum_{i=1}^N S_{\text{obs},i}} \quad (14)$$

$$\text{Teste F} = \frac{\sum \bar{S}_{\text{aj},i}^2}{\sum \bar{S}_{\text{residual},i}^2} \quad (15)$$

Em que N é o número de observações dos ensaios, S_{obs} e S_{est} são a adsorção obtida experimentalmente e ajustada pelo modelo, nesta ordem, e S_{residual} é a adsorção residual, ou seja, a diferença de S_{obs} e S_{est} , e \bar{S}_{est} e $\bar{S}_{\text{residual}}$ são as médias das adsorções ajustadas pelo modelo e residuais, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Isotermas de adsorção

A partir dos dados obtidos de adsorção dos íons de cobre e zinco em soluções mono e multicomponentes em Latossolo Vermelho (LV), Cambissolo Háplico (CX) e Neossolo Quartzarênico (RQ), tem-se a Tabela 3, com a apresentação do coeficiente de determinação, raiz do erro quadrático médio, coeficiente de massa residual e teste F para cada um dos modelos matemáticos ajustados.

Tabela 3 - Coeficiente de determinação, raiz do erro quadrático médio, coeficiente de massa residual e teste F para os modelos de isotermas mono e multicomponentes.

Íon	Modelo	Solo	R ²	RMSE (mg kg ⁻¹)	CMR (mg kg ⁻¹)	Teste F
Cobre	Freündlich	LV	0,97	18,93	-0,0003	99,40**
		CX	0,92	39,13	-0,0074	40,10**
		RQ	0,97	8,31	0,0001	167,60**
	Langmuir	LV	0,96	20,34	0,0058	85,90**
		CX	0,94	33,65	-0,0073	54,60**
		RQ	0,96	9,85	0,0013	118,90**
Zinco	Freündlich	LV	0,98	13,42	0,0022	186,80**
		CX	0,98	15,07	0,0002	207,30**
		RQ	0,83	21,06	-0,0005	26,10**
	Langmuir	LV	0,93	25,37	0,0180	51,50**
		CX	0,94	27,85	0,0192	60,00**
		RQ	0,83	20,80	0,0018	26,80**
Cu multicomponente	Freündlich	LV	0,91	27,06	0,0316	4,46 ^{NS}
		CX	0,76	92,87	0,2642	0,41 ^{NS}
		RQ	0,79	23,67	0,0767	1,85 ^{NS}
	Langmuir	LV	0,96	18,05	0,0046	85,19**
		CX	0,83	80,55	0,2262	7,30 ^{NS}
		RQ	0,94	11,28	0,0027	71,70**
Zn multicomponente	Freündlich	LV	0,72	69,33	-0,1973	0,53 ^{NS}
		CX	0,80	51,16	0,2501	0,55 ^{NS}
		RQ	0,04	26,68	0,3606	0,12 ^{NS}
	Langmuir	LV	0,72	31,67	0,0067	12,60*
		CX	0,90	22,74	0,0065	38,31**
		RQ	0,72	9,78	-0,0024	15,31*

Cu: cobre em solução monocomponente; Zn: zinco em solução monocomponente; Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente. * Significativo a 5% de probabilidade estatística pelo teste F. ** Significativo a 1% de probabilidade estatística pelo teste F; ^{NS} Não significativo a 5% de probabilidade estatística pelo teste F.

Fonte: Os autores (2021).

O modelo matemático de isoterma que ajustou aos dados observados de adsorção de cobre e zinco em sistema monocomponente, para todos os solos, foi o de Freündlich. Isto é evidenciado pelos valores encontrados para energia livre de Gibbs, os quais variaram entre -0,98 e -5,88 kJ mol⁻¹ e indicam a ocorrência de um processo espontâneo. O fator de separação calculado ($0,20 < R_L < 0,43$) também demonstra a adsorção foi viável e espontânea (CARDOSO; LEMOS, 2014).

Segundo Wang et al. (2016) há ocorrência de fisissorção quando a energia livre de

Gibbs está entre -20 e 0 kJ mol^{-1} e quimissorção para $-80 > \Delta G^{\circ}_{\text{ads}} > -400 \text{ kJ mol}^{-1}$. Portanto, verifica-se a ocorrência de fisissorção com baixa energia liberada pelo sistema.

Este tipo de adsorção é inespecífica e não localizada, ou seja, todos os íons presentes na solução do solo são capazes de ligar-se aos sítios ativos, os quais estão dispostos em toda superfície do meio poroso (NASCIMENTO et al., 2014), podendo haver a formação de multicamadas. Tais considerações estão em consonância com o modelo de Freundlich, que pressupõe inúmeros sítios de adsorção e não prevê a saturação destes (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010; FRANGUELLI, 2018). Gonçalves e Figueiredo (2020) apontam também que a fisissorção é uma interação fraca devido a ocorrência de forças de van der Waals e reversível, não havendo compartilhamento de elétrons.

Gonçalves et al. (2013) e Lima (2013) avaliaram a adequação de modelos de Freundlich e Langmuir na sorção de cobre em sistema monocomponente em LV e verificaram, assim como este trabalho, que a isoterma de Freundlich obteve melhor ajuste aos dados observados para este solo.

O modelo de Freundlich em sistema monocomponente de cobre, nos solos LV e CX, apresentou superestimativa da adsorção em relação aos dados observados (CMR = $-0,0003 \text{ mg kg}^{-1}$ e $-0,0074 \text{ mg kg}^{-1}$, nesta ordem). Já para o RQ, uma subestimativa foi detectada (CMR = $0,0001 \text{ mg kg}^{-1}$). Em ambos os casos, os pequenos valores do CMR corroboram com a acurácia do ajuste dos modelos. Quanto aos valores da RMSE, estes representam um erro de 11,8% para o LV, 18,8% para CX e 8,6% para o RQ em relação à quantidade média de soluto adsorvido.

Em contrapartida, no modelo de Freundlich em sistema monocomponente de zinco houve subestimativa ao simular a adsorção observada nos meios porosos LV e CX. A RMSE calculada em relação à adsorção média observada variou de 4,8%, para o CX, a 13,2%, para o RQ.

Nos sistemas multicomponentes o ajuste da isoterma de Freundlich para o Cu e o Zn não foi significativo a 5% de probabilidade estatística pelo teste F. Para Langmuir, por outro lado, apenas o Cu no CX não apresentou significância pelo teste F. Isto pode estar relacionado à baixa concentração de equilíbrio encontrada para o cobre para as concentrações iniciais de 10 e 15 mg L^{-1} , o que levou o modelo a subestimar a adsorção do meio poroso e obter elevado RMSE ($80,55 \text{ mg kg}^{-1}$), o qual é correspondente a aproximadamente 41% da adsorção média observada.

Nos demais solos para o modelo de Langmuir multicomponente, exceto no RQ, ocorreram subestimativas em relação aos dados observados e o RMSE para o Cu

representou 13% da adsorção média, enquanto para o Zn, ficou entre 18 e 28%, ambos íons em sistema multicomponente. São apresentados graficamente os melhores ajustes das isotermas na Figura 2.

Figura 2 - Modelos de isotermas de adsorção de cobre e zinco em sistema mono (A e B) e multicomponente (C e D) com os melhores ajustes aos dados observados (Continua).

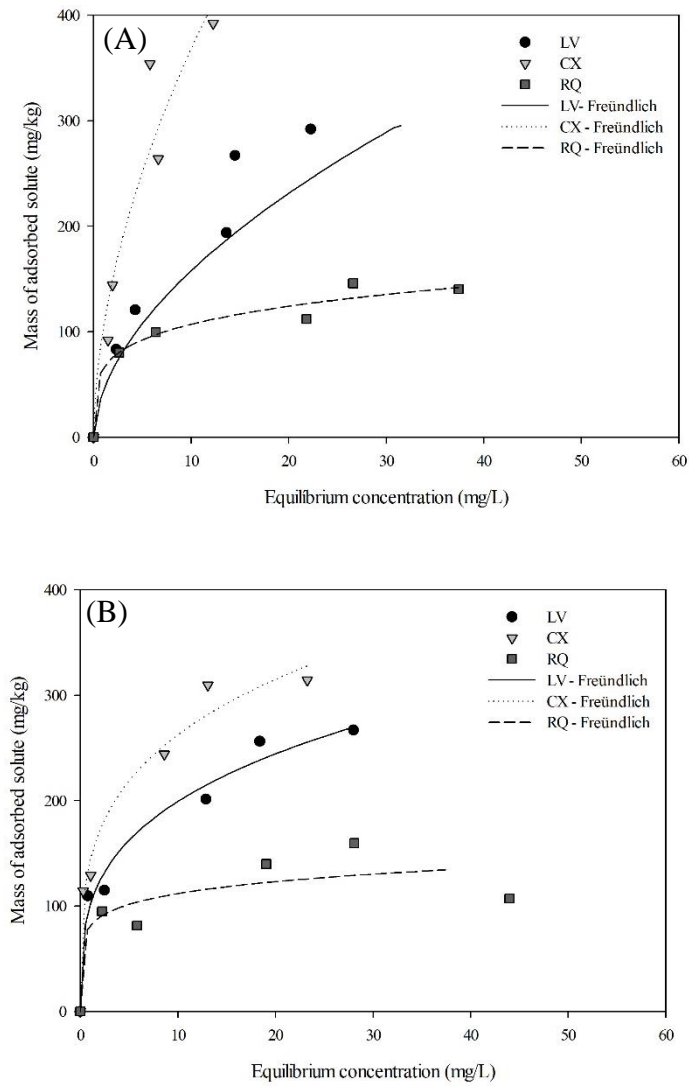
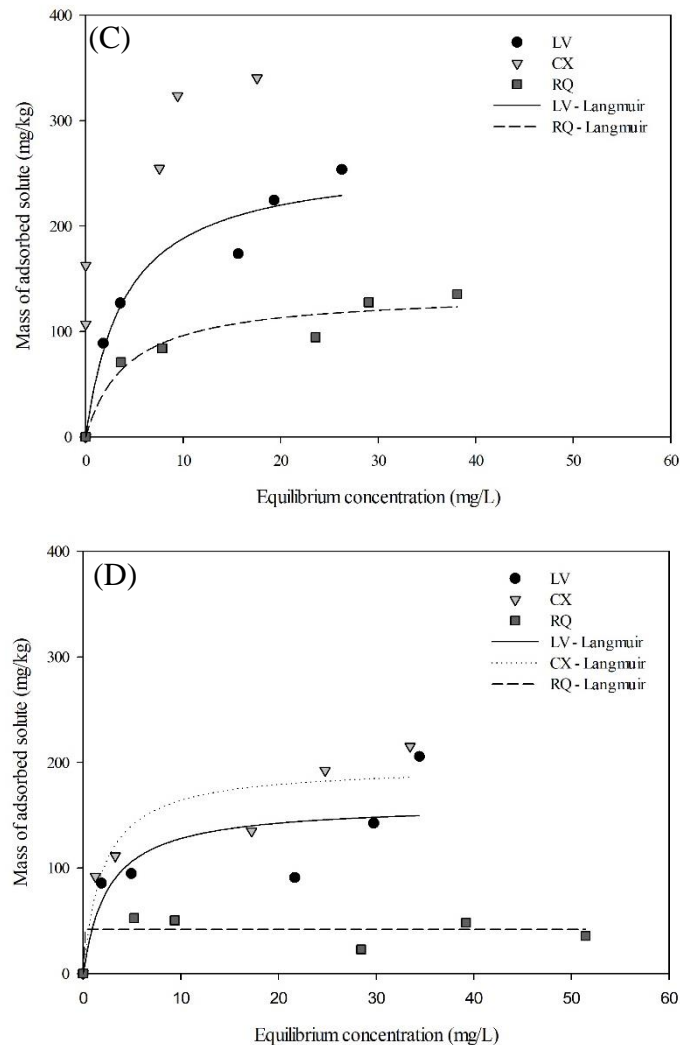


Figura 2 - Modelos de isotermas de adsorção de cobre e zinco em sistema mono (A e B) e multicomponente (C e D) com os melhores ajustes aos dados observados (Conclusão).



Fonte: Os autores (2021).

Por meio da análise dos gráficos da Figura 2, nota-se que as isotermas podem ser classificadas, segundo Giles et al. (1960), como do tipo L, exceto para o zinco em sistema multicomponente no RQ, que demonstrou comportamento do tipo H. Na primeira classe citada há redução da inclinação da curva devido ao preenchimento dos sítios de adsorção e, conseqüentemente, a maior dificuldade de encontrar sítios vagos (GILES et al., 1960). Para a adsorção do tipo H, ou seja, de alta afinidade, houve uma adsorção inicial com alta energia de ligação ainda que o solo apresente baixa adsorção (LINHARES et al., 2009).

Pode-se observar também que, para a menor concentração inicial utilizada (10 mg L⁻¹), houve elevada adsorção em todos os solos, o que levou a uma pequena concentração de equilíbrio. Na seqüência, entretanto, foi observada uma redução da inclinação da curva.

Este fato também foi relatado por Kummer et al. (2018) e Gonçalves et al. (2013), que estudaram isotermas de adsorção de cobre em um Latossolo Vermelho distrófico.

Dias et al. (2001) explicam que tal fenômeno indica que para baixas concentrações de soluto há elevada afinidade entre o íon e os sítios de adsorção disponíveis no solo, sendo esta afinidade reduzida para maiores concentrações. Gonçalves et al. (2013) ressaltam ainda que a intensidade de adsorção reduz com o aumento da concentração de íons na solução do solo devido à saturação dos sítios de troca.

Nascimento et al. (2014) explanam também que, empiricamente, a redução da energia de adsorção com o aumento dos íons ligados à superfície adsorvente é causada pela heterogeneidade do meio poroso.

Pela Figura 1 também é possível verificar que houve adsorções e dessorções para o zinco em sistema multicomponente que resultaram em uma adsorção média observada aproximadamente 60% menor que a do cobre em sistema multicomponente para o RQ. Isto pode ter ocorrido devido à limitação adsorvente do meio, isto é, à rápida saturação dos sítios de troca, mesmo com a baixa concentração de íons dos adsorvatos.

Os valores do coeficiente de partição de Freundlich (K_F), constante de Freundlich (n) e coeficiente exponencial de Freundlich (N) são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Coeficiente de partição de Freundlich (K_F), constante de Freundlich (n) e coeficiente exponencial de Freundlich (N) para sistema monocomponente.

Íon	Modelo	Solo	K_F (L kg ⁻¹)	n	N
Cu	Freundlich	LV	53,4	1,8	0,5
		CX	104,2	1,8	0,5
		RQ	65,4	4,7	0,2
Zn		LV	101,3	3,4	0,3
Zn		CX	143,6	3,8	0,3
		RQ	81,3	7,2	0,1

Cu: cobre em solução monocomponente; Zn: zinco em solução monocomponente.

Fonte: Os autores (2021).

As isotermas de Freundlich para o cobre e zinco em sistema monocomponente indicaram sorção favorável ($0 < N < 1$). Nestes casos há elevada quantidade de soluto adsorvido pelo meio poroso para uma baixa concentração de equilíbrio.

Os coeficientes de partição superiores para o CX ($K_F = 104,20$ L g⁻¹ para o Cu e $143,60$ L g⁻¹ para o Zn) indicam maior capacidade de adsorção deste solo. Contudo, a maior energia de ligação entre o meio poroso e o íon, evidenciada pela constante de Freundlich,

demonstra afinidade entre o RQ e o Zn. Cabe mencionar também que este solo possui a maior atividade da argila entre os demais, a qual pode ser classificada como atividade média (SANTOS et al., 2018), além do RQ possuir o maior teor do metal supracitado retido originalmente.

Linhares et al. (2010) avaliaram a adsorção de cobre e zinco em sistema monocomponente utilizando dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para solos brasileiros, dentre eles Latossolo Vermelho, Cambissolo Háplico e Neossolo Quartzarênico. Os autores verificaram que os valores de K_F e a energia dos sítios de adsorção foram superiores para o zinco, corroborando para este trabalho.

Ademais, ainda que o cobre seja retido em maior quantidade pelo CX em comparação com o RQ, este último apresenta-se com maior afinidade pelos íons avaliados, resultando em maior fixação destes pelo meio poroso. Tal fato relaciona-se inversamente com a mobilidade de íons no solo e a contaminação de águas subterrâneas.

Os valores do coeficiente de Langmuir (K_L) para o íon alvo e competitivo e capacidade de adsorção máxima (b) dos solos para sistema multicomponente estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5 - Coeficiente de partição de Langmuir (K_L) para o íon alvo e competitivo e a capacidade de adsorção máxima (b) para sistema multicomponente.

Íon	Modelo	Solo	$K_{L\text{ alvo}}$	$K_{L\text{ competitivo}}$	b
Cu multicomponente	Langmuir	LV	0,16	0,06	414,0
		RQ	0,24	0,00	136,9
LV		0,39	0,00	160,6	
CX		0,49	0,00	197,4	
Zn multicomponente		RQ	35493,44	29728,75	68,8

Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente.

Fonte: Os autores (2021).

Pela Tabela 5 é possível verificar que a energia de ligação do zinco como íon competitivo para o RQ e cobre como íon competitivo para o LV e CX foram nulas, demonstrando que o modelo desconsiderou a atuação destes na adsorção do íon alvo. Para o zinco multicomponente no RQ, por outro lado, apresentou elevada energia de ligação de ambos os íons com o solo, reforçando a afinidades entre o solo e os íons.

A energia de ligação foi superior para todos os solos contendo zinco como íon alvo, porém a capacidade máxima de adsorção destes solos foi inferior ao cobre. Linhares et al. (2009) salientam que não há relação direta entre a energia de ligação (K_L) e a capacidade

máxima de adsorção, isto é, se um solo possuir alta capacidade de retenção e baixa energia de ligação, o metal pode ser voltar a ser disponibilizado no solo e movimentar-se devido à menor afinidade entre os sítios de adsorção do meio poroso e o íon.

Sendo assim, ainda que o zinco seja retido em maior quantidade pelo CX em comparação com o RQ, este último apresenta maior afinidade pelo íon, como é indicado pelo maior valor de K_L , resultando em maior fixação do metal pelo meio poroso. Tal fato relaciona-se inversamente com a mobilidade de íons no solo e a contaminação de águas subterrâneas. É apresentado na Tabela 6 o resumo da ANOVA para as fontes de variação (adsorvatos e solos) dos sistemas mono e multicomponentes estudados em relação à adsorção média observada.

Tabela 6 - Resumo da ANOVA para verificação do efeito do tipo de adsorvato e solo sobre a adsorção média nos sistemas avaliados.

Fonte de variação	GL	F e significância
Adsorvato (A)	3	754,90**
Solo (S)	2	2756,64**
A x S	6	19,77**
Resíduo	24	-
Total	35	88768,72
Média Geral		268,98
CV (%)		2,52

** Significativo a 1% de probabilidade estatística pelo teste F

Fonte: Os autores (2021).

A partir da análise apresentada na Tabela 6, pode-se perceber que há significância pelo teste F entre os meios porosos utilizados, as soluções e para a interação destes. A dispersão relativa dos dados entre as fontes de variação é considerada baixa, já que o CV do experimento é menor que 10% (PIMENTEL-GOMES, 2009). O efeito das soluções avaliadas sobre a adsorção média dos íons estudados, pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores médios de adsorção em diferentes solos, para os sistemas mono e multicomponentes de cobre e zinco.

Adsorvato	Adsorção média observada (mg kg ⁻¹)
Cu	154,51 a
Zn	146,84 b
Cu Multicomponente	142,63 c
Zn Multicomponente	87,47 d

Cu: cobre em solução monocomponente; Zn: zinco em solução monocomponente; Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de probabilidade estatística pelo teste de Scott-Knott.

Fonte: Os autores (2021).

Comparando-se os gráficos de isotermas (Figura 1) e a Tabela 7 é possível identificar que o íon de cobre foi, em média, adsorvido em maior quantidade em sistemas monocomponentes, e preferencialmente adsorvido nos sistemas multicomponentes. Este fato relaciona-se à competição entre os íons por sítios de adsorção e à maior eletronegatividade deste íon bivalente quando comparado ao zinco.

Melo (2012) utilizou esferas de sílica funcionalizadas com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) para aumentar a retenção de íons no meio poroso em soluções aquosas e encontrou, tanto para o sistema mono como multicomponente, que o cobre foi mais adsorvido do que o zinco, corroborando para os dados encontrados neste trabalho. O efeito dos solos utilizados sobre a adsorção média dos íons de cobre e zinco em sistemas mono e multicomponentes está apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios de adsorção para os ensaios de equilíbrio realizados com soluções de Cu e Zn em sistemas mono e multicomponentes.

Solo	Adsorção média observada (mg kg ⁻¹)
CX	178,80 a
LV	141,38 b
RQ	78,40 c

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de probabilidade estatística pelo teste de Scott-Knott.

Fonte: Os autores (2021).

Para todos os sistemas, o CX foi o meio poroso que mais adsorveu íons – o que indica alta afinidade entre o solo e o adsorvato (Tabela 8). Este solo apresenta, em relação aos demais estudados, maior capacidade de troca catiônica efetiva (t) e saturação por bases a pH 7 (v), além de atividade média da argila, como apresentado na Tabela 2. Este comportamento de retenção de íons no solo favorece a redução da mobilidade destes no meio poroso e, conseqüentemente, contribui para a atenuação de contaminação de camadas

subsuperficiais do solo e de águas subterrâneas.

Lopes (2009) avaliou a adsorção mono e multicomponente de cádmio, níquel, cobre e zinco em diversos tipos de solos e, semelhantemente ao obtido neste trabalho, solos com baixos valores de CTC e matéria orgânica foram aqueles que tiveram as menores adsorções, como ocorreu para o RQ, que foi o meio poroso com a menor adsorção entre os íons estudados. O autor também evidenciou que o cobre foi mais adsorvido que o zinco, o que corrobora com o verificado neste estudo.

Além disso, com a mineralogia dos solos (Figura 1) pode-se verificar que a presença de mica e caulinita, argilominerais do tipo 2:1 e 1:1 respectivamente, contribuem para capacidade de retenção de íons do CX. O LV é o classificado como muito argiloso e a ocorrência de óxidos de ferro e alumínio, mica e caulinita atuam na adsorção de íons, contudo, a baixa atividade das argilas (Tabela 2) faz com que a retenção deste solo seja reduzida comparativamente ao CX.

O RQ, por outro lado, apesar da atividade das argilas ser classificada como média e a presença de caulinita na sua mineralogia, a menor quantidade de sítios disponíveis para a adsorção devido à menor porcentagem de argila e baixa soma de bases trocáveis (Sb) leva à redução da capacidade de adsorção do RQ. Soma-se ainda o fato deste solo ser caracterizado como forte a excessivamente ácido (SILVA; SILVA; CAVALCANTI, 2005), o que resulta em maior concentração de H^+ na solução do solo, o que leva à competição deste com os íons de cobre e zinco pelos sítios de adsorção (GARCÍA-MIRAGAYA; PAGE, 1978). A adsorção média observada para a interação entre soluções e solos estudados pode ser vista na Tabela 9.

Tabela 9 - Adsorção média observada para a interação entre as soluções mono e multicomponentes de cobre e zinco e os solos no ensaio de equilíbrio de adsorção.

Adsorvato	Adsorção média observada ($mg\ kg^{-1}$)		
	CX	LV	RQ
Cu	207,69 aA	159,51 aB	97,11 aC
Zn	197,96 bA	158,23 aB	96,32 aC
Cu Multicomponente	185,18 cA	144,61 bB	85,32 bC
Zn Multicomponente	124,37 dA	103,19 cB	34,84 cC

Cu: cobre em solução monocomponente; Zn: zinco em solução monocomponente; Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente. Médias seguidas pela mesma letra, minúscula na vertical e mesma letra maiúscula na horizontal, não diferem entre si a 5% de probabilidade estatística pelo teste de Scott-Knott.

Fonte: Os autores (2021).

A partir da Tabela 9 é possível verificar que houve diferença estatística significativa entre as soluções para o CX, sendo o cobre o íon mais adsorvido. Por outro lado, para o LV e o RQ, a adsorção de cobre e de zinco em sistema monocomponente não se mostraram estatisticamente diferentes. Já para os multicomponentes, a adsorção média observada foi distinta entre as soluções e os solos. O cobre em sistema multicomponente foi 9,3 e 12,1% menos adsorvido para o LV e RQ, nesta ordem, quando comparado ao sistema monocomponente e, para o zinco, a redução foi da ordem de 34,8 e 63,8%, respectivamente.

Segundo Sena (2018) a redução da adsorção dos solos quando os íons encontram-se em sistema multicomponente está relacionado aos sítios de adsorção que são comuns para ambos os íons, havendo, desta forma, competição entre eles.

3.2. Cinética de adsorção

Os valores de coeficiente de determinação, a raiz do erro quadrático médio, coeficiente de massa residual e teste F para os modelos de cinética de adsorção ajustados aos dados observados para cada um dos sistemas avaliados, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Indicadores estatísticos para os modelos de cinética de adsorção (Continua).

Íon	Modelo	Solo	R ²	RMSE	CMR	Teste F
Cu	PFO	LV	0,77	64,2	-0,227	17,1**
		CX	0,98	24,6	-0,053	245,7**
		RQ	0,84	39,5	-0,191	24,9**
	PSO	LV	0,41	98,6	0,293	3,2 ^{NS}
		CX	0,84	56,9	0,086	35,6**
		RQ	0,66	40,2	0,151	12,4**
	Elovich	LV	0,93	22,8	0,065	76,7**
		CX	0,84	54,4	0,068	40,5**
		RQ	0,69	33,9	0,084	20,0*
PFO	LV	0,90	35,2	-0,148	39,5**	
	CX	0,88	51,6	-0,124	42,8**	
	RQ	0,69	53,5	-0,320	11,7**	
Zn	PSO	LV	0,83	28,2	0,056	41,7**
		CX	0,80	50,1	-0,054	40,2**
		RQ	0,11	68,2	0,290	2,4 ^{NS}
	Elovich	LV	0,75	34,7	0,075	26,7**
		CX	0,75	55,4	0,071	25,9**
		RQ	0,63	32,2	0,086	15,6**

Tabela 10 – Indicadores estatísticos para os modelos de cinética de adsorção (Conclusão).

Íon	Modelo	Solo	R ²	RMSE	CMR	Teste F
Cu multicomponente	PFO	LV	0,91	35,9	-0,161	36,4**
		CX	0,94	29,1	-0,051	106,1**
		RQ	0,88	22,5	-0,167	32,2**
	PSO	LV	0,37	75,6	0,210	4,6 ^{NS}
		CX	0,07	342,3	0,467	1,1 ^{NS}
		RQ	0,06	2677,6	8,217	1,0 ^{NS}
	Elovich	LV	0,81	30,1	0,067	34,5**
		CX	0,81	70,4	0,211	10,7*
		RQ	0,72	21,0	0,076	23,5**
Zn multicomponente	PFO	LV	0,89	26,5	-0,163	33,8**
		CX	0,91	27,1	-0,075	57,5**
		RQ	0,70	24,4	-0,249	15,0**
	PSO	LV	0,40	52,0	0,198	5,0 ^{NS}
		CX	0,03	177,3	-0,435	2,8 ^{NS}
		RQ	0,06	79,6	0,758	0,6 ^{NS}
	Elovich	LV	0,82	21,0	0,066	35,7**
		CX	0,87	27,3	0,052	44,9**
		RQ	0,60	18,5	0,078	14,4**

Cu: cobre em solução monocomponente; Zn: zinco em solução monocomponente; Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente; PFO: pseudo-primeira ordem; PSO: pseudo-segunda ordem. ** Significativo a 1% de probabilidade estatística pelo teste F; * Significativo a 5% de probabilidade estatística pelo teste F; ^{NS} Não significativo a 5% de probabilidade estatística pelo teste F.

Fonte: Os autores (2021).

O modelo de cinética que melhor descreveu o comportamento de adsorção de cobre e zinco em sistema mono e multicomponente foi o de PFO. Este modelo baseia-se na capacidade do meio poroso em adsorver íons os quais estão em solução aquosa e a velocidade com que a adsorção ocorre está diretamente relacionada ao número de sítios adsorventes disponíveis no solo (HO; MCKAY, 1998; SILVA et al., 2017).

A adsorção modelada pelo modelo de PFO superestimou os dados observados. A RMSE para o LV representou aproximadamente 20,2% da média dos dados observados, exceto para o Cu em sistema monocomponente, que teve um erro de 31,7% na mesma base comparativa. Para o CX, em contrapartida, o menor RMSE encontrado foi para o Cu em sistema monocomponente e o maior para o Zn em sistema monocomponente, equivalentes a 7,1% e 18,1% em relação à média observada. Já o RQ, o menor erro encontrado foi para o Zn em sistema multicomponente (21,7%) e o maior para o Zn em sistema monocomponente (40,7%), ambos em comparação à adsorção média observada.

Ainda que os valores de RMSE para o Zn em sistema monocomponente seja

semelhante para o CX e RQ, este último apresentou um erro 2,2 vezes maior, uma vez que este solo tem menor capacidade de adsorção de íons.

Para mais, os erros calculados (RMSE) em relação à adsorção média observada foram ligeiramente superiores para o zinco multicomponente em todos os solos, em especial para o RQ, que teve a menor adsorção de íons dentre todos os solos e soluções utilizadas. Assim, sabendo-se que o equilíbrio de adsorção ocorre rapidamente neste solo para baixas concentrações devido ao reduzido número de sítios adsorventes, somado à concorrência dos íons pelos sítios e à ocorrência predominante de fisissorção (ligações fracas e reversíveis), os maiores erros podem estar relacionados à alternância de adsorção e dessorção dos íons. Além disso, os modelos de adsorção não são capazes de prever a ocorrência de tais processos.

Os maiores valores de CMR encontrados para o cobre e zinco em sistema multicomponente foram o RQ seguido do LV (-0,167 mg kg⁻¹ e -0,161 mg kg⁻¹ para o cobre e -0,249 mg kg⁻¹ e -0,163 mg kg⁻¹ para o zinco). Tal fato pode estar relacionado às adsorções e dessorções que ocorreram, como pode ser observado na Figura 4C e 4D. Os modelos que obtiveram os melhores ajustes para cinética de adsorção estão dispostos na Figura 3.

Figura 3 - Modelos de cinética de adsorção de cobre e zinco em sistema monocomponente (A e B) e multicomponente (C e D) com os melhores ajustes aos dados observados (Continua).

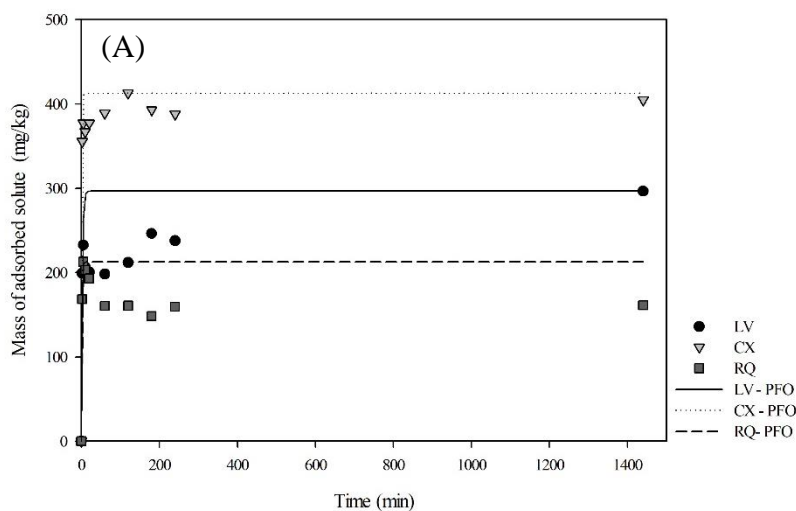
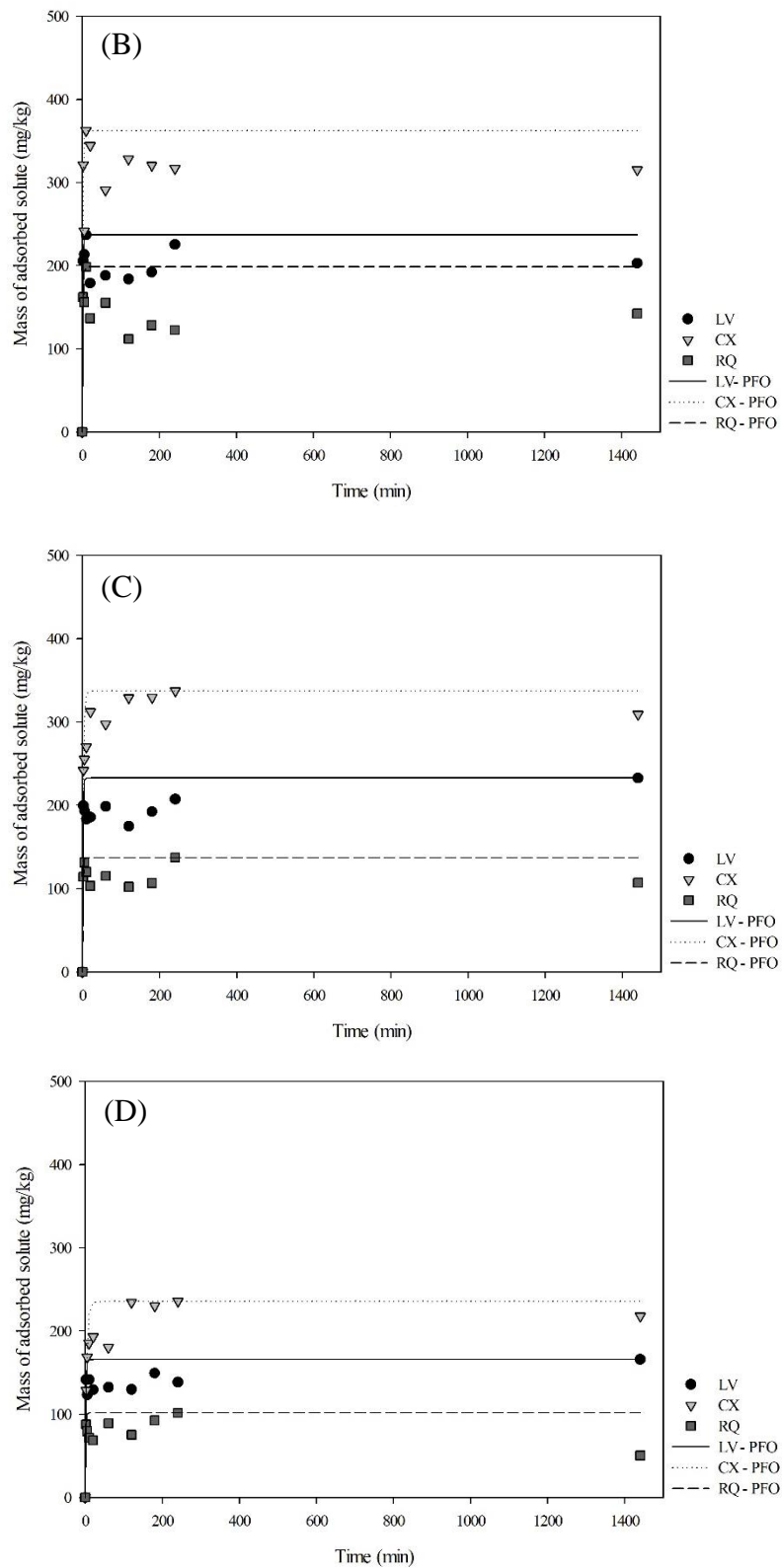


Figura 3 - Modelos de cinética de adsorção de cobre e zinco em sistema monocomponente (A e B) e multicomponente (C e D) com os melhores ajustes aos dados observados (Conclusão).



Fonte: Os autores (2021).

O cobre em sistema monocomponente foi adsorvido, em média, de 9 a 19% mais que o zinco, sendo a maior diferença para o CX e a menor para o LV. Dentre os multicomponentes, a diferença de adsorção média observada entre os solos foi superior ao monocomponente, variando de aproximadamente 30%, para o LV e RQ, a 34%, para o CX.

É possível perceber também, com a análise da Figura 3, que para todos os sistemas, ao longo do tempo, ocorreram processos alternados de adsorção e dessorção, em especial para o RQ. Para este solo, segundo o modelo de Elovich, a constante de dessorção (b) foi a mais elevada dentre os meios porosos estudados, como pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11 - Constante de dessorção do modelo de Elovich de cobre e zinco mono e multicomponentes.

Solo	Constante de dessorção de Elovich			
	Cu	Zn	Cu multicomponente	Zn multicomponente
LV	0,088	0,075	0,059	0,080
CX	0,031	0,042	0,032	0,041
RQ	0,138	0,193	0,138	0,218

Cu: cobre em sistema monocomponente; Zn: zinco em sistema monocomponente; Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente.

Fonte: Os autores (2021).

As elevadas constantes de dessorção para o cobre mono e multicomponente no RQ podem estar relacionadas ao baixo teor de matéria orgânica deste solo. Alleoni et al. (2005) destacam que o cobre é fortemente retido pela matéria orgânica e que a elevada seletividade deste íon se dá pela formação de complexo de esfera interna, que é decorrente de uma adsorção específica. Sendo assim, o RQ pode não possuir tais sítios específicos de troca, promovendo a adsorção e dessorção do cobre pela retenção de forma não específica.

Para o zinco multicomponente no RQ, foi detectada a maior constante de dessorção (Tabela 11). Este íon, assim com o cobre, é retido no solo pela formação do complexo da esfera interna, entretanto, a superfície preferencialmente adsorvente é a argila. Assim, sabendo-se que o RQ possui baixa porcentagem de argila (Tabela 1), as dessorções podem ter ocorrido por este fato e pela maior eletronegatividade do cobre.

Em ambos os casos citados, a dessorção destes íons pode culminar em lixiviação e contaminação de águas subterrâneas. Desta forma, excedendo-se aos padrões de potabilidade assegurados pela Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) podem oferecer riscos à saúde. Além disso, a Resolução CONAMA 396 (BRASIL, 2008) traz a classificação e os usos preponderantes das águas subterrâneas tendo

em vista os valores máximos permitidos para consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação. É apresentado na Tabela 12 o resumo da ANOVA da adsorção observada para as fontes de variação (soluções, solos e tempo de contato) dos ensaios de cinética de adsorção.

Tabela 12 - Resumo da ANOVA para verificação do efeito do tipo de adsorvato, solo e tempo de contato sobre a adsorção média nos sistemas avaliados.

Fonte de variação	GL	F e significância
Adsorvato (A)	3	349,27**
Solo (S)	2	1459,98**
Tempo de contato (T)	8	5,25**
A x S	6	29,16**
A x T	24	4,6**
S x T	16	7,31**
A x S x T	48	2,27**
Resíduo	216	-
Total	323	2698913,09
Média Geral		204,52
CV (%)		11,69

** Significativo a 1% de probabilidade estatística pelo teste F; * Significativo a 5% de probabilidade estatística pelo teste F; ^{NS} Não significativo a 5% de probabilidade estatística pelo teste F.

Fonte: Os autores (2021).

Pela análise da Tabela 12, pode-se verificar que há diferenças significativas entre valores observados para os adsorvatos, solos e tempos de contato utilizados, bem como a interação destes identificada por meio do teste F. O coeficiente de variação é considerado médio por estar entre 10 e 20% (PIMENTEL-GOMES, 2009). A adsorção média para a interação entre os adsorvatos e os solos estudados estão na Tabela 13.

Tabela 13 - Adsorção média observada para a interação entre as soluções mono e multicomponentes de cobre e zinco e os solos avaliados.

Adsorvato	Adsorção média observada (mg kg ⁻¹)		
	CX	LV	RQ
Cu	385,13 aA	222,88 aB	166,36 aC
Zn	313,16 bA	203,08 bB	137,99 bC
Cu multicomponente	298,14 cA	196,39 cB	115,22 cC
Zn multicomponente	197,17 dA	139,09 dB	79,67 dC

Cu: cobre em solução monocomponente; Zn: zinco em solução monocomponente; Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente. Médias seguidas pela mesma letra, minúscula na vertical e mesma letra maiúscula na horizontal, não diferem entre si a 5% de probabilidade estatística pelo teste de Scott-Knott.

Fonte: Os autores (2021).

Para a cinética de adsorção, o cobre também foi o íon mais adsorvido assim como o CX foi o meio poroso com maior capacidade de retenção. Ao comparar os dados observados de cobre mono e multicomponente, a diferença média de adsorção obtida foi de 12% para o LV, 23% para o CX e 31% para o RQ.

A maior diferença para o RQ pode estar relacionada tanto às baixas CTC efetiva e soma de bases trocáveis, Sb, (Tabela 2) quanto à redução da velocidade de adsorção com a saturação dos sítios de troca e a finidade entre o zinco pelo RQ, sabendo-se da existência de uma maior concentração de zinco originalmente neste solo (Tabela 2).

Cabe ressaltar ainda que a menor Sb resulta em um número reduzido de sítios com carga negativa ocupados por bases, i.e. Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ (LOPES, 1998), os quais são capazes de liberar tais cátions para a solução do solo e adsorver os íons de cobre e zinco. Entretanto, quando os íons estão em sistema multicomponente no RQ, há maior competição entre eles, resultando em uma rápida adsorção. A adsorção média dos íons para cada meio adsorvente e adsorvatos nos tempos de contato estudados pode ser vista na Tabela 14.

Tabela 14 - Adsorção média observada para a interação entre as soluções mono e multicomponentes de cobre e zinco, os solos e os tempos de contato avaliados (Continua).

Tempo (min)	Adsorvato	Adsorção média observada (mg kg^{-1})		
		CX	LV	RQ
2	Cu	371,56 aA1	204,92 aB1	105,84 bC3
	Zn	320,98 bA2	205,43 aB2	162,09 aC2
	Cu multicomponente	242,26 cA2	199,50 aB1	114,25 bC1
	Zn multicomponente	128,62 dA1	141,60 bA1	87,84 bB1
5	Cu	405,43 aA1	254,73 aB2	212,77 aC1
	Zn	217,63 bA3	213,43 bA1	156,10 bB2
	Cu multicomponente	255,46 bA2	193,35 bB1	131,27 cC1
	Zn multicomponente	168,57 cA2	123,20 cB1	79,73 dC1
10	Cu	399,50 aA1	206,77 aB1	203,04 aB1
	Zn	362,55 aA1	237,12 aB1	198,54 aB1
	Cu multicomponente	269,98 bA2	183,42 bB1	119,87 bC1
	Zn multicomponente	185,11 cA2	141,56 cB1	71,67 cC1
20	Cu	366,16 aA1	184,92 aB1	193,03 aB1
	Zn	344,53 aA1	179,04 aB2	105,70 bC3
	Cu multicomponente	312,51 bA1	185,70 aB1	103,18 bC1
	Zn multicomponente	193,14 cA2	129,50 bB1	68,62 bC1

Tabela 14 - Adsorção média observada para a interação entre as soluções mono e multicomponentes de cobre e zinco, os solos e os tempos de contato avaliados (Conclusão).

Tempo (min)	Adsorvato	Adsorção média observada (mg kg ⁻¹)		
		CX	LV	RQ
60	Cu	375,23 aA1	198,37 aB1	160,52 aB2
	Zn	290,96 bA2	188,17 aB2	155,27 aB2
	Cu multicomponente	297,37 bA1	198,61 aB1	115,29 bC1
	Zn multicomponente	180,47 cA2	132,46 bB1	89,07 bC1
120	Cu	394,97 aA1	201,84 aB1	160,72 aC2
	Zn	328,36 bA2	183,85 aB2	11,65 bC3
	Cu multicomponente	329,09 bA1	174,72 aB1	102,05 bC1
	Zn multicomponente	234,67 cA1	129,73 bB1	75,36 bC1
180	Cu	372,66 aA1	230,30 aB1	140,82 aC2
	Zn	320,91 bA2	192,16 aB2	106,49 aC3
	Cu multicomponente	329,56 bA1	192,21 aB1	106,69 aC1
	Zn multicomponente	230,21 cA1	149,34 bB1	92,71 aC1
240	Cu	376,18 aA1	227,48 aB1	159,28 aC2
	Zn	317,04 bA2	225,52 aB1	103,77 bC3
	Cu multicomponente	337,55 bA1	207,18 aB1	137,31 aC1
	Zn multicomponente	235,89 cA1	138,53 bB1	101,57 bB1
1440	Cu	404,52 aA1	296,61 aB1	161,21 aC2
	Zn	315,51 bA2	203,04 bB2	142,25 aC2
	Cu multicomponente	309,47 bA1	232,85 bB1	107,06 bC1
	Zn multicomponente	217,88 cA1	165,85 cB1	50,50 bC1

Cu: cobre em sistema monocomponente; Zn: zinco em sistema monocomponente; Cu multicomponente: cobre em solução multicomponente; Zn multicomponente: zinco em solução multicomponente. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na horizontal, fixando-se o tempo e o adsorvato, não diferem entre si a 5% de probabilidade estatística pelo teste de Scott-Knott. Médias seguidas pela mesma letra minúscula na vertical, fixando-se o tempo e o solo, não diferem entre si a 5% de probabilidade estatística pelo teste de Scott-Knott. Médias seguidas do mesmo algarismo, fixando-se o solo e o adsorvato, não diferem entre si a 5% de probabilidade estatística pelo teste de Scott-Knott.

Fonte: Os autores (2021).

Pela análise da Tabela 14 é possível observar que para o tempo de contato de 2 minutos, o cobre em sistema monocomponente quando em contato com o CX, foi mais adsorvido em relação às demais interações entre solos e soluções. Já para o LV, a adsorção de cobre e zinco monocomponente assim como cobre multicomponente foram estatisticamente semelhantes. O RQ, em contrapartida, adsorveu mais zinco e apresentou, para as demais soluções, a mesma adsorção.

Para o tempo de contato de 10 minutos a adsorção de cobre e zinco monocomponentes foram estatisticamente iguais para o LV e RQ. O mesmo

comportamento foi observado para o tempo de 60 minutos. Já no tempo de contato de 2 minutos, assim como para 20, 120 e 240 minutos, o cobre e zinco monocomponente e cobre multicomponente foram igualmente adsorvidos no LV. No tempo de 180 minutos, para o RQ, houve a mesma quantidade de soluto adsorvido para todos os íons.

É possível verificar também que não houve diferença estatística para o cobre em sistema monocomponente no CX para os tempos de contato avaliados. O mesmo aconteceu para o cobre multicomponente no LV e RQ e para o zinco multicomponente no LV e RQ.

Para o cobre monocomponente no LV, a maior adsorção foi observada para o tempo de 1440 minutos, seguido do tempo de contato de 5 minutos. Já para o mesmo íon citado, porém, no RQ, a maior adsorção foi identificada entre 5 e 20 minutos de contato.

No cobre em sistema multicomponente no CX, os minutos iniciais de contato (2 a 10) foram os que obtiveram menor adsorção. A partir deste tempo a adsorção manteve-se constante.

O zinco monocomponente no CX teve a segunda maior adsorção aos 2 minutos, no entanto, sofreu dessorção aos 5 minutos e atingiu a adsorção máxima aos 10 e 20 minutos. Ainda para este íon, mas no LV, as maiores adsorções ocorrem em 5, 10 e 240 minutos. Já no RQ, a máxima retenção foi no tempo de 10 minutos, seguido das adsorções para 2, 5, 60 e 1440 minutos. O zinco em sistema multicomponente no CX teve a menor adsorção aos 2 minutos e máxima aos 120 minutos, permanecendo constante.

Dentre os tempos de contato que apresentaram diferença estatística significativa entre si, a máxima adsorção aos 1440 minutos foi identificada para o cobre monocomponente no LV e cobre e zinco multicomponente no CX. Para o zinco monocomponente em CX e LV, a variação da adsorção não foi superior a 5% em relação à máxima adsorção obtida. Por outro lado, para o zinco e cobre em sistema monocomponente no RQ, após as 24 horas de contato não foi verificada o equilíbrio, obtendo uma variação de adsorção superior a 5%.

Desta forma, pode-se notar a rapidez com que as máximas adsorções e o equilíbrio de adsorção ocorreram, este último variando de 2 a 20 minutos para a maioria dos ensaios. Wang et al. (2015) explica que este fenômeno está relacionado ao número de sítios de adsorção que estão disponíveis no meio poroso, caracterizando uma primeira fase de rápida adsorção. Em seguida os autores completam que, com a ocupação dos sítios, a velocidade de adsorção reduz, tornando-se menos eficiente. Assim, com o aumento do tempo de contato tem-se maiores chances de obter a máxima interação entre o adsorvente e adsorvato, levando ao equilíbrio de adsorção quando a variação da concentração de íons

adsorvidos não exceder $\pm 5\%$ para um intervalo de 24 horas (SANTOS et al., 2006).

No trabalho de Melo (2012) o autor identificou que o equilíbrio de adsorção para sistemas multicomponentes de cobre e zinco ocorreram em 20 e 15 minutos, respectivamente, após o contato com esferas de sílica funcionalizadas com EDTA, de forma semelhante a este estudo. Assim, pode-se inferir que a rapidez com que o equilíbrio do sistema se dá é uma característica dos íons em estudo.

Melo (2012) observou ainda que o modelo matemático de cinética de adsorção que melhor representou o processo de adsorção foi o de PSO, indicando a ocorrência de adsorção química. Ncibi, Mahjoub e Seffen (2008) destacam que há uma etapa limitante no mecanismo de adsorção da PSO, a qual está relacionado à quimissorção, levando ao compartilhamento ou troca de elétrons entre a superfície adsorvente e o soluto.

Neste trabalho, entretanto, o melhor ajuste foi o de PFO e segundo Qiu et al. (2009), este modelo relaciona-se com a velocidade de adsorção em função da disponibilidade de sítios ativos e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do meio poroso. Masel (1996) ressalta que o modelo de PFO pode avaliar se a adsorção de metais em meios porosos é controlada, principalmente, pela difusão externa e se esta adsorção não se faz dependente da concentração do íon na solução.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo de Freundlich obteve melhor ajuste aos dados observados em sistema monocomponente para o equilíbrio de adsorção; já para o sistema multicomponente, a isoterma de Langmuir multicomponente não se adequou apenas ao cobre no Cambissolo Háplico.

O valor da energia livre de Gibbs indicou que o processo de adsorção foi espontâneo e houve predominância de fisissorção, ocorrendo ligações de baixa energia e alternância de adsorção e dessorção dos íons pelos meios porosos.

Para a cinética, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste. O equilíbrio de adsorção neste ensaio ocorreu nos minutos iniciais de contato (2 a 20 minutos), assim como a máxima adsorção, exceto para o zinco em sistema multicomponente no Cambissolo Háplico, que foi verificada aos 120 minutos. O cobre e zinco em sistema monocomponente no Neossolo Quartzarênico não atingiram o equilíbrio após 24 horas de contato.

O íon adsorvido em maior quantidade pelos meios porosos estudados foi o cobre em sistema monocomponente, já o menos adsorvido foi o zinco em sistema multicomponente. Dentre os solos, o Cambissolo Háplico foi o que apresentou maior capacidade de adsorção devido à sua maior capacidade de troca catiônica e tipo de argila presente, e o Neossolo Quartzarênico, em contrapartida, apesar de ter apresentado maior energia de retenção dos íons, foi o meio poroso que menos adsorveu os íons em razão do menor número de sítios adsorventes, sendo este um solo mais propício à lixiviação e contaminação de águas subterrâneas. O Latossolo Vermelho, apesar do elevado teor de argila, não demonstrou elevada capacidade de adsorção por não possuir argilominerais de elevada atividade.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. **Advances in Catalysis**, v. 21, p. 1–49, 1970.
- ALLEONI, L. R. F. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum - Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729–737, 2005.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. DE; ROCHA, W. S. D. DA. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo Parte II - Aplicações**. 1. ed. Viçosa - Minas Gerais: SBCS, 2009. p. 69–129.
- AMBROSINI, V. G. et al. Impacto do excesso de cobre e zinco no solo sobre videiras e plantas de cobertura. In: **Calagem, adubação e contaminação em solos cultivados com videiras**. Bento Gonçalves/RS: Embrapa uva e vinho, 2016. p. 91–110.
- APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, n. 2–3, p. 135–145, jun. 2006.
- APPEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, abr. 2003.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Elements of Physical Chemistry**. 5. ed. Nova Iorque: Great Britain by Oxford University Press, 2009.
- BARROS, L. S. S. E; AMARAL, L. A. DO; LUCAS JÚNIOR, J. DE. Poder poluente de águas residuárias de suinocultura após utilização de um tratamento integrado. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, v. 40, p. 126–135, 2003.
- BARROS, Y. J. et al. Adsorção de Cu, Zn e P em solos adubados com dejetos animais. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 7, p. 437–447, 10 ago. 2020.
- BASEGGIO, A. V. et al. Estudo dos parâmetros e levantamento das análises do laboratório de solos. **Revista Unoesc & Ciência**, v. 6, p. 65–72, 2015.
- BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547–551, 2010.
- BORGES JÚNIOR, J. C. F.; ANDRADE, C. DE L. T. DE. Transporte de Solutos no Solo. In: **Uso e Manejo de Irrigação**. 1. ed. Brasília, DF3: Embrapa, 2007. p. 152–168.
- BRASIL. **Resolução nº 274, de 29 de novembro de 2000** Brasília Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, , 2000.
- BRASIL. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008** Brasília Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, , 2008.
- BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011** Brasília Ministério do Meio Ambiente, , 2011.
- BRASIL. **Portaria de Consolidação N°5** Brasília Ministério da Saúde, , 2017.

CAMARGO, O. A. DE. **Reações e interações de micronutrientes no solo**. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm>. Acesso em: 30 ago. 2020.

CARDOSO, B. F.; OYAMADA, G. C.; SILVA, C. M. DA. Produção, Tratamento e Uso dos Dejetos Suínos no Brasil. **Desenvolvimento em questão**, n. 32, p. 127–145, 2015.

CARDOSO, V. M. M.; LEMOS, V. P. Simultaneous Adsorption of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) on Clays from Solimões Formation. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, 2014.

CASTRO, A. S. **Avaliação Pontual da degradação e transporte do herbicida glifosato no solo da bacia do Arroio Donato - Pejuçara (RS)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

CETESB. **Fixa de Informação Toxicológica - Zinco**. [s.l.: s.n.].

CETESB. **Fixa de Informação Toxicológica - Cobre**. [s.l.: s.n.].

COELHO, E. F. et al. Fertirrigação. In: **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte: [s.n.]. p. 58–70.

CUNHA, T. J. DA; MENDES, A. M. S.; GIONGO, V. Matéria Orgânica do Solo. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. (Eds.). **Recurso Solo Propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Cubo, 2015. p. 273–290.

DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229–234, maio 2001.

DÍAZ-SÁNCHEZ, J. F. **Modelagem multidimensional de transporte de contaminantes inorgânicos em Solos Tropicais Lateríticos**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2011.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, n. 3, p. 494–506, 2009.

FERREIRA, J. M. et al. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do pb²⁺ por *saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188–1193, out. 2007.

FERREIRA, M. Lei de Coulomb. **Revista de Ciência Elementar**, v. 3, n. 1, 30 mar. 2015.

FERREIRA, M. M. Caracterização física do solo. In: VAN LIER, Q. DE J. (Ed.). **Física do solo**. [s.l.] Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2016. p. 298.

FINKLER, R. et al. **Ciências do Solo e Fertilidade**. [s.l.] SAGAH, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

FRANGUELLI, F. P. **Potencial e cinética de adsorção de cromo hexavalente por fibra de coco in natura (Cocos nucifera)**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2018.

GARCÍA-MIRAGAYA, J.; PAGE, A. L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 9, p. 289–299, 1978.

GAVRILESCU, M. Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation.

Engineering in Life Sciences, v. 5, n. 6, p. 497–526, dez. 2005.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Eds.). . **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. [s.l.] Embrapa Trigo, 2007. p. 39–69.

GILES, C. H. et al. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973–3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, jun. 1974.

GONÇALVES, B. J. A.; FIGUEIREDO, K. C. DE S. Adsorção de ácido acético em carvão ativado para o ensino de adsorção. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 5, p. 0704–0708, 12 dez. 2020.

GONÇALVES, M. S. et al. ADEQUAÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH NA ADSORÇÃO DE CÔBRE EM SOLO ARGILOSO DO SUL DO BRASIL. **HOLOS**, v. 4, p. 37, 22 set. 2013.

HAYES, M. H. B.; SWIFT, R. S. The chemistry of soil organic colloids. In: GREENLAND, D. J.; HAYES, M. H. B. (Eds.). . **The chemistry of soil constituents**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1977. p. 179–320.

HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76, n. 4, p. 822–827, ago. 1998.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, out. 2004.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. **Micronutrientes na fisiologia de plantas- Funções, Absorção e Mobilidade**. [s.l.: s.n.]. v. 118

KUMMER, L. et al. Individual and Competitive Adsorption of Copper, Zinc and Lead in Soils with Contrasting Texture. **Journal of Experimental Agriculture International**, v. 27, n. 1, p. 1–11, 15 out. 2018.

LEPSCH, I. F. **19 Lições de Pedologia**. 1. ed. [s.l.] Oficina de Textos, 2011.

LIMA, L. C. DE C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2013.

LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 3, p. 291–299, mar. 2009.

LINHARES, L. A. et al. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção

- de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303–315, 2010.
- LOPES, A. S. (ED.). **Manual Internacional de Fertilidade do Solo**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1998.
- LOPES, C. M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH**. [s.l.] Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009a.
- LOPES, C. M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação do pH**. [s.l.] Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009b.
- LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002.
- MANOEL FILHO, J. Contaminação das águas subterrâneas. In: **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM Serviço Geológico do Brasil, 2008. p. 812.
- MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. 1. ed. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1996.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. [s.l.] Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1994.
- MEDINA, E. F. et al. SELEÇÃO DE SOLOS DA REGIÃO DE VIÇOSA PARA UTILIZAÇÃO COMO BARREIRA QUÍMICA PARA METAIS PESADOS. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 3, p. 0349–0352, 16 jul. 2018.
- MELLIS, E. V. **Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto**. [s.l.] Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2006.
- MELLO, J. W. V. DE; PEREZ, D. V. Equilíbrio Químico das Reações no Solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo Parte I - Conceitos Básicos**. 1. ed. Viçosa/MG: SBCS, 2009. p. 152–250.
- MELO, D. DE Q. **Remoção de Cu⁺², Cd⁺² e Zn⁺² utilizando esfera de sílica funcionalizadas com EDTA: estudo em batelada e coluna**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2012.
- MENG, J. et al. Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure. **Chemosphere**, v. 180, p. 93–99, ago. 2017.
- MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011**, 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>
- MOREIRA, S. DE A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço de pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2008.
- MORTVEDT, J. J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. **Fertilizer Research**, v. 43, p. 55–61, 1996.
- MUERER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MUERER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 3. revisada ed. Porto Alegre -

Paraná: Evangraf, 2006. p. 117–162.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5582–5589, set. 2008.

NETTO, A.; ANTONINO, A.; COSTA, C. Ensaios de Deslocamento de Líquido Miscível na Determinação dos Parâmetros Hidrodispersivos de um Solo Aluvial. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 11, n. 2, p. 111–122, 2006.

OLIVEIRA, R. A. DE et al. Efeito da aplicação de águas residuárias de suinocultura nas características nutricionais do milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 3, n. 4, p. 357–369, 2004.

OMS. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**. 1. ed. [s.l.] Roca, 1998.

PEJON, O. J.; RODRIGUES, V. G. S. Fase Sólida: Composição Mineral do Solo. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. DE O. (Eds.). **Recurso Solo Propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Cubo, 2015. p. 179–206.

PEREIRA, B. F. F. **Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com chumbo**. [s.l.] Instituto Agrônômico de Campinas, 2005.

PÉREZ, D. V.; CAMPOS, D. V. B. DE; TEIXEIRA, P. C. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. rev ed. [s.l.] Embrapa, 2017.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 15. ed. Piracicaba: Fealq, 2009.

PINTO, L. P. **Bioindicadores de solo cultivadi com pinhão-manso submetido a aplicações de água residuária de suínos**. [s.l.] Universidade do Oeste do Paraná, 2019.

POZZA, A. A. A. et al. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 99–105, 2009.

PRADO, H. DO. Composição e Classificação dos Solos. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. (Eds.). **Recurso Solo Propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Cubo, 2015. p. 149–169.

PROCHNOW, L. I. **Avaliação E Manejo Da Acidez Do Solo**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://www.abracal.com.br/arquivos/documentos/IPNI_Avaliação e Manejo da Acidez do Solo_jun2014-1.pdf](http://www.abracal.com.br/arquivos/documentos/IPNI_Avaliação_e_Manejo_da_Acidez_do_Solo_jun2014-1.pdf)>.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAIJ, B. VAN. **Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes**. 1. ed. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011.

RANDHAWA, N. S.; BROADBENT, F. E. Soil organic matter-metal complexes: 5. Reactions of zinc with model compounds and humic acid. **Soil Science**, v. 99, n. 5, p. 296–

300, 1965.

REICHARDT, K.; TIMM, L. C. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. 3. ed. [s.l.] Manole, 2016.

RESENDE, M. et al. **Pedologia, Base para Distinção de Ambientes**. 6 ampliada ed. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2014.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. 1. ed. Campinas: Embrapa Monitoramento por satélite, 2010.

ROSA, D. M. et al. CORN FERTILIZATION USING SWINE WASTEWATER AND SOIL-WATER ENVIRONMENTAL QUALITY. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 4, p. 801–810, ago. 2017.

RUMJIT, N. P. et al. Kinetic and isotherm studies on adsorptive removal of sulfates by cotton shell derived biochar: Recovery of sulfates from marcasite soil. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 20, p. 100361, maio 2021.

SANTOS, H. G. DOS et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 revisada ed. Brasília, DF: EMBRAPA SOLOS, 2018.

SANTOS, P. R. C. DOS; DAIBERT, J. D. **Análise dos Solos Formação, Classificação e Conservação do Meio Ambiente**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2014.

SANTOS, R. D. DOS. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6 revisada ed. [s.l.] Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013.

SANTOS, L. V. et al. Adsorção de cloreto e potássio em solos tropicais. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 29, p. 101–121, 2006.

SCHREIBER, F. **Volatilização de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e da chuva de regiões orizícolas do Sul do Brasil**. [s.l.] Universidade Federal de Pelotas, 2012.

SENA, M. M. **Adsorção individual, competitiva e estudos cinéticos e termodinâmicos de cobre, chumbo e níquel em solos de uma topossequência do cerrado**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2018.

SHIMAMOTO, G. F. **Modelagem matemática da matéria orgânica do solo em sistema silvopastoril biofertilizado com água residuária da suinocultura**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

SILVA, A. B. C. et al. Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção do corante têxtil Direct Blue de uma solução aquosa. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.

SILVA, F. H. B. B. DA; SILVA, M. S. L.; CAVALCANTI, A. C. **Descrição das principais classes de solos**. [s.l.] Embrapa, 2005.

SILVA, J. C. DA. **Desenvolvimento e capacidade fitoextratora de plantas agrícolas cultivadas em solo com diferentes texturas e teores de cobre**. [s.l.] Universidade de Santa Maria, 2019.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of

cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 370–379, jan. 2009.

SZCZUREK, E. I.; BJORNSSON, C. S.; TAYLOR, C. G. Dietary Zinc Deficiency and Repletion Modulate Metallothionein Immunolocalization and Concentration in Small Intestine and Liver of Rats. **The Journal of Nutrition**, v. 131, n. 8, p. 2132–2138, 1 ago. 2001.

TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C. Mobilidade do zinco e do cobre em Argissolo com aplicação de argila bentonita. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 9, p. 938–945, set. 2012.

TONIETTO, A. E. **Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2006.

VAN GENUCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. Solute Dispersion Coefficients and Retardation Factors. In: **Methods of soil analysis: part 1**. [s.l.] Madison, 1986. p. 1025–1054.

VASCONCELOS, A. **Transporte de Contaminantes em meios porosos saturados e não saturados**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

VEGA, B. J. J. **Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.

VIDAL, M. et al. Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. **Geoderma**, v. 149, n. 3–4, p. 189–198, mar. 2009.

VLČEK, V.; POHANKA, M. Adsorption of Copper in Soil and its Dependence on Physical and Chemical Properties. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 66, n. 1, p. 219–224, 1 set. 2018.

WANG, D. et al. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277–284, fev. 2016.

WANG, P. et al. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 533–544, abr. 2015.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228–238, mar. 1974.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. Principles of contaminant transport in soils. **Elsevier**, 1992.