



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

DANILO BERNARDINO RUIZ

**PROCESSOS DE SORÇÃO DE METAIS EM SOLOS COM  
APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO E CAMA DE  
AVIÁRIO**

---

Londrina  
2020

DANILO BERNARDINO RUIZ

**PROCESSOS DE SORÇÃO DE METAIS EM SOLOS COM  
APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO E CAMA DE  
AVIÁRIO**

Tese para obtenção do título de doutor do Curso de Doutorado Associado em Química da Universidade Estadual de Londrina / Universidade Estadual de Ponta Grossa / Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Josefa Santos Yabe.  
Coorientador: Dr.<sup>a</sup> Graziela Moraes de Cesare Barbosa.

Londrina  
2020

Ruiz, Danilo.

PROCESSOS DE SORÇÃO DE METAIS EM SOLOS COM APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO E CAMA DE AVIÁRIO / Danilo Ruiz. - Londrina, 2020.

98 f. : il.

Orientador: Maria Josefa Yabe.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Inclui bibliografia.

1. mobilidade de íons - Tese. 2. cinética de dessorção - Tese. 3. resíduos animais - Tese. 4. solo - Tese. I. Yabe, Maria Josefa. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

DANILO BERNARDINO RUIZ

**PROCESSOS DE SORÇÃO DE METAIS EM SOLOS COM  
APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO SUÍNO E CAMA DE  
AVIÁRIO**

Tese para obtenção do título de doutor do Curso de Doutorado Associado em Química da Universidade Estadual de Londrina / Universidade Estadual de Ponta Grossa / Universidade Estadual do Centro-Oeste.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Josefa Santos Yabe (Orientadora)  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Pedro Rodolfo S. Vendrame  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Suzana Lucy Nixdorf  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. José Francirlei de Oliveira  
Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná - IDR-  
Paraná

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Gizilene Maria de Carvalho  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 01 de setembro de 2020.

Dedico a Rafael Bernardino Ruiz,  
meu irmão, que pelo destino não pôde estar  
fisicamente presente, mas estará sempre  
em minha memória e em meus  
pensamentos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha orientadora Dr.<sup>a</sup> Maria Josefa por ter aceitado me orientar e também pelos anos de convivência na qual ela se destacou como uma profissional exemplar.

Agradeço também imensamente à Dr.<sup>a</sup> Graziela Moraes pelos anos que me orientou no Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná – IAPAR – EMATER, por ter me ajudado em todos os momentos de decisões a serem tomadas, também pelo companheirismo e pela qualidade de trabalho por ela executado.

Agradeço também a todos os amigos e colegas do laboratório de solos e da área de solo do Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná – IAPAR – EMATER pelo auxílio e momentos de descontração.

Agradeço aos membros do Laboratório de Estudos de Espécies Inorgânicas em Matrizes Ambientais (LEEIMA/UEL).

Agradeço aos meus pais por sua presença em minha vida, pelos ensinamentos por eles prestados.

Agradeço a bolsa recebida pelo projeto IBITIBA (convênio Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná – IAPAR – EMATER/ITAIPU/FAPEAGRO).

RUIZ, Danilo Bernardino. **Processos de sorção de metais em solos com aplicação de dejetos líquido suíno e cama de aviário**. 2020. 98 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2020.

## RESUMO

A qualidade do solo é um fator importante para a produção de alimentos. Dejetos animais, suíno e avícola, têm sido comumente aplicados em solos agrícolas brasileiros para incrementar a quantidade de matéria orgânica e nutrientes aos plantios. Em adição à melhoria da qualidade do solo, vários íons metálicos tóxicos são introduzidos no solo, cuja retenção e mobilização são governadas principalmente por reações de sorção e dessorção com as fases orgânica e mineral do solo. A partir da hipótese de que a adição de dejetos modifica a mobilidade e a disponibilidade de íons metálicos, neste estudo, um solo tropical agrícola foi avaliado quanto à dinâmica de sorção competitiva de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , frente aos efeitos da adição de dejetos sobre a mobilidade a partir da determinação de índices de histerese e fatores de mobilização, e estudos cinéticos. Amostras de solo foram coletadas em um experimento de longa duração (12 anos), no qual doses de dejetos líquido de suíno (DLS) e cama de aviário (CA) foram aplicados em três profundidades. Os tratamentos em que se coletaram as amostras são: T1 – testemunha; TQ – adubação química (mineral) recomendada de acordo com a cultura a ser implantada, T50S/A, T100S/A, T150S/A e T200S/A correspondentes a 50%, 100%, 150% e 200% de N ou P aplicados na forma de DLS (tratamentos S) e CA (tratamentos A). Com as amostras desse experimento de longa duração foram realizados ensaios de sorção/dessorção em batelada e um estudo cinético. Os resultados indicam a seqüência na capacidade de sorção ( $b$ ) dos íons de  $Pb^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$  nos tratamentos com dejetos animal e  $Zn^{2+} \approx Pb^{2+} \approx Cu^{2+} > Ni^{2+}$  no TQ, sendo os maiores valores em  $meq\ kg^{-1}$  para o T200A, 0 – 10 cm ( $Pb^{2+}$ ,  $b=106$ ;  $Cu^{2+}$ ,  $b=82,3$ ;  $Zn^{2+}$ ,  $b=60,1$  e  $Ni^{2+}$ ,  $b=53,9$ ). O aumento nas doses de dejetos animal promove um aumento na quantidade de sítios de sorção, resultando em maiores valores de capacidade máxima de sorção para todos os íons estudados. O experimento cinético foi realizado em colunas de PVC com os tratamentos T1, T100S/A e T200S/A e sorção competitiva. Após 24 h, amostras 100 mL/24 h extraídas com uma bomba peristáltica foram analisadas. A modelagem matemática mostrou cinética de pseudo-segunda ordem, com aumento no tempo e na quantidade de retenção dos íons, associado ao aumento das doses dos dejetos. A aplicação de dejetos no solo promove um aumento na sorção de todos os íons. No entanto, ao longo do tempo se observa mobilidade de nutrientes  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  e retenção do  $Pb^{2+}$ , íon tóxico e indesejável. Os resultados destacam a importância da aplicação de dejetos animal em detrimento à adubação química.

**Palavras-chave:** mobilidade de íons; cinética de dessorção; resíduos animais; adição de resíduos; solo.

RUIZ, Danilo Bernardino. **Metal sorption processes in soil by applying swine and poultry manure**. 2020. 98 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2020.

## ABSTRACT

Soil quality is an important factor in food production. Animal manure has been commonly applied to Brazilian agricultural soils to increase organic matter and nutrients in cropping. In addition to improving soil quality, several toxic metal ions are introduced into the soil. The metal ion retention and mobilization are governed mainly by sorption and desorption reactions with the soil's organic and mineral phases. Based on the hypothesis that the addition of manure modifies the mobility and availability of metal ions, in this study, a tropical agricultural soil was evaluated for the competitive sorption dynamics of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ , considering the effects of adding wastes on mobility from the determination of hysteresis indices and mobilization factors, and kinetic studies. Soil samples were collected in three depths from a long-term experiment (12 years) in which swine manure (SM) and poultry litter (PL) doses were applied. The treatments were: T1 - control; TQ - chemical (mineral) fertilization recommended according to the culture to be implanted, T50S/A, T100S/A, T150S/A, and T200S/A corresponding to 50%, 100%, 150%, and 200% of N or P in the form of SM (S treatment) and PL (A treatment). Batch sorption-desorption tests were carried out in addition to a kinetic study. The results indicated a sequence in the ion sorption capacity ( $b$ ) of  $\text{Pb}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  in the animal waste treatments and  $\text{Zn}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  in the TQ. The highest values in  $\text{meq kg}^{-1}$  were for T200A, 0-10 cm ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $b=106$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $b=82.3$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $b=60.1$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $b=53.9$ ). The increase in animal waste doses promoted an increase in the amount of sorption sites, resulting in higher values of maximum sorption capacity for all studied ions. The kinetic experiment was carried out in PVC columns with T1, T100S/A and T200S/A treatments, and competitive sorption. Each 24 h, 100 mL were extracted with a peristaltic pump and analyzed. The mathematical modeling showed kinetics of pseudo-second order, with an increase in the time and in the ion retention, associated with an increase in the doses of waste. The application of waste without soil promoted an increase in the sorption of all ions. However, over time, mobility of nutrients  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ , and retention of  $\text{Pb}^{2+}$ , a toxic and undesirable ion, are observed. The results highlight the importance of applying animal waste to the detriment of chemical fertilization.

**Keywords:** ion mobility; desorption kinetics; animal waste; waste addition; soil.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Ilustração representativa de um tratamento montado para o estudo de cinética de dessorção .....	32
<b>Figura 2</b> – Isotermas de sorção competitiva para os íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ para o tratamento T200A, na camada de 0 – 10 cm.....	37
<b>Figura 3</b> – Isotermas de sorção competitiva para os íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ para o tratamento T1, na camada de 20 – 40 cm .....	38
<b>Figura 4</b> – Correlações entre capacidade máxima de sorção dos íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ com os tratamentos utilizando DLS e profundidades; a) 0 – 10 cm, b) 10 – 20 cm e c) 20 – 40 cm .....	40
<b>Figura 5</b> – Correlações entre capacidade máxima de sorção dos íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ com os tratamentos utilizando CA e profundidades; a) 0 – 10 cm, b) 10 – 20 cm e c) 20 – 40 cm .....	41
<b>Figura 6</b> – Isotermas de sorção competitiva para os íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ no solo para o tratamento TQ, nas profundidades a) 0 – 10 cm; b) 10 – 20 cm; c) 20 – 40 cm.....	43
<b>Figura 7</b> – Comparação nas capacidades máximas de sorção dos íons para os tratamentos TQ, T100S e T100A nas profundidades a) 0 – 10 cm, b) 10 – 20 cm e c) 20 – 40 cm .....	44
<b>Figura 8</b> – Comportamento cinético de dessorção dos íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ para os tratamentos utilizando DLS; a) T1, b) T100S e c) T200S.....	47
<b>Figura 9</b> – Comportamento cinético de dessorção dos íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ para os tratamentos utilizando CA; a) T1, b) T100A e c) T200A .....	48
<b>Figura 10</b> – Comportamento cinético de dessorção dos íons a) $Pb^{2+}$ , b) $Cu^{2+}$ , c) $Zn^{2+}$ e d) $Ni^{2+}$ comparando os tratamentos utilizando T1, T100S e T200S.....	49
<b>Figura 11</b> – Comportamento cinético de dessorção dos íons a) $Pb^{2+}$ , b) $Cu^{2+}$ , c) $Zn^{2+}$ e d) $Ni^{2+}$ comparando os tratamentos utilizando T1, T100A e T200A .....	50
<b>Figura 12</b> – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Ni^{2+}$ no solo; b) sorção/dessorção para os íons $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons $Ni^{2+}$ , no tratamento T1 e na profundidade 0 – 10 cm .....	64

- Figura 13** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T1 e na profundidade 10 – 20 cm .....65
- Figura 14** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T1 e na profundidade 20 – 40 cm .....66
- Figura 15** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50S e na profundidade 0 – 10 cm .....67
- Figura 16** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50S e na profundidade 10 – 20 cm .....68
- Figura 17** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50S e na profundidade 20 – 40 cm .....69
- Figura 18** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100S e na profundidade 0 – 10 cm .....70
- Figura 19** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100S e na profundidade 10 – 20 cm .....71
- Figura 20** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100S e na profundidade 20 – 40 cm .....72

- Figura 21** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150S e na profundidade 0 – 10 cm ..... 73
- Figura 22** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150S e na profundidade 10 – 20 cm ..... 74
- Figura 23** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150S e na profundidade 20 – 40 cm ..... 75
- Figura 24** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200S e na profundidade 0 – 10 cm ..... 76
- Figura 25** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200S e na profundidade 10 – 20 cm ..... 77
- Figura 26** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200S e na profundidade 20 – 40 cm ..... 78
- Figura 27** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50A e na profundidade 0 – 10 cm..... 79
- Figura 28** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50A e na profundidade 10 – 20 cm..... 80

- Figura 29** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50A e na profundidade 20 – 40 cm.....81
- Figura 30** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100A e na profundidade 0 – 10 cm.....82
- Figura 31** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100A e na profundidade 10 – 20 cm.....83
- Figura 32** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100A e na profundidade 20 – 40 cm.....84
- Figura 33** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150A e na profundidade 0 – 10 cm.....85
- Figura 34** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150A e na profundidade 10 – 20 cm.....86
- Figura 35** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150A e na profundidade 20 – 40 cm.....87
- Figura 36** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200A e na profundidade 0 – 10 cm.....88

- Figura 37** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200A e na profundidade 10 – 20 cm.....89
- Figura 38** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200A e na profundidade 20 – 40 cm.....90
- Figura 39** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento TQ e na profundidade 0 – 10 cm.....91
- Figura 40** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento TQ e na profundidade 10 – 20 cm.....92
- Figura 41** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento TQ e na profundidade 20 – 40 cm.....93

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Características químicas dos dejetos de suínos (base seca, n=10).....	20
<b>Tabela 2</b>	– Características químicas da cama de aviário .....	21
<b>Tabela 3</b>	– Quantidades médias de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb no DLS e CA em mg kg <sup>-1</sup> .....	23
<b>Tabela 4</b>	– Função biológica e toxicidade para plantas e animais de alguns metais. Toxicidade baixa (B), moderada (M) e alta (A) .....	28
<b>Tabela 5</b>	– Atributos granulométricos dos solos e seus respectivos tratamentos e profundidades 0 – 10 cm, 10 – 20 cm e 20 – 40 cm utilizados para os ensaios de sorção/dessorção .....	35
<b>Tabela 6</b>	– Atributos químicos dos solos e seus respectivos tratamentos e profundidades 0 – 10 cm, 10 – 20 cm e 20 – 40 cm utilizados para os ensaios de sorção/dessorção .....	36
<b>Tabela 7</b>	– Elementos quantificados por EDXRF pré-sorção para o T1 e a média dos tratamentos T100A e T100S (Dejetos) .....	37
<b>Tabela 8</b>	– Índice de histerese e fator de mobilização dos íons Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> .....	46
<b>Tabela 9</b>	– Dessorção após 1200 horas (%) para os íons Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> e os respectivos tempos para atingir o pico máximo de dessorção.....	50
<b>Tabela 10</b>	– Parâmetros obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem do estudo cinético de dessorção (valores de k <sub>2</sub> × 10 <sup>-3</sup> g m <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ).....	51
<b>Tabela 11</b>	– Concentração de Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> em mg kg <sup>-1</sup> no solo antes (inicial) e após (final) o estudo cinético de dessorção .....	53

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	17
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	18
2.1	GERAL.....	18
2.2	ESPECÍFICOS .....	18
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1	O DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO.....	19
3.2	A CAMA DE AVIÁRIO .....	21
3.3	A PRESENÇA DOS METAIS NO DLS E CA.....	22
3.4	LATOSSOLOS.....	23
3.5	SORÇÃO E DESSORÇÃO DE METAIS EM DIFERENTES TIPOS DE SOLOS.....	24
3.6	CINÉTICA DE DESSORÇÃO.....	26
3.7	CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E PLANTAS POR METAIS TÓXICOS.....	27
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
4.1	EXPERIMENTO NO CAMPO .....	29
4.2	COLETAS E ANÁLISES DAS AMOSTRAS.....	29
4.3	ENSAIOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO.....	30
4.4	CINÉTICA DE DESSORÇÃO.....	31
4.5	AJUSTE MATEMÁTICO E ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	33
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
5.1	CARACTERIZAÇÃO .....	34
5.2	SORÇÃO.....	37
5.3	CORRELAÇÃO ENTRE CAPACIDADE MÁXIMA DE SORÇÃO × TRATAMENTOS × PROFUNDIDADES.....	39
5.4	COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE SORÇÃO ENTRE TQ × DLS × CA .....	42
5.5	DESSORÇÃO.....	45
5.6	CINÉTICA DE DESSORÇÃO.....	47

5.7	BALANÇO DE MASSAS.....	51
6.	<b>CONCLUSÃO</b> .....	54
7.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	55
8.	<b>ANEXO</b> .....	64
8.1	ISOTERMAS DE SORÇÃO/DESORÇÃO .....	64
8.2	MEMÓRIA DE CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSAS .....	94

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil ocupa há alguns anos uma posição de destaque mundial na produção e no consumo de suínos e aves, gerando uma problemática no tocante à elevada quantidade de dejetos gerados. Sabendo-se das características químicas tanto do dejetos líquido de suínos (DLS), quanto da cama de aviário (CA), nota-se que ambas possuem elevada concentração de nitrogênio, fósforo, potássio e carbono (matéria orgânica), elementos essenciais as plantas. Com isso, uma alternativa para tais dejetos seria sua utilização como adubo orgânico. Contudo, devido à demanda nutricional, as rações ofertadas aos animais contêm nutrientes, incluindo alguns metais que podem ser tóxicos. Embora os dejetos animais usados para fertilização possam conter uma certa quantidade de metais tóxicos, contaminando o solo bem como a cultura plantada naquela estação, a aplicação de DLS em solos têm aumentado os sítios de sorção, deixando os metais menos disponíveis para as plantas, evitando a contaminação. No entanto, outros micronutrientes essenciais às plantas como cobre e zinco, também podem ficar sorvidos e menos disponíveis. A hipótese de que íons potencialmente tóxicos se mobilizam com velocidades diferentes no solo após a aplicação de dejetos orgânicos, além de conhecer quanto tempo leva para um metal desorver e se tornar disponível para a planta é de extrema importância para estudos de contaminação ambiental e nutrição vegetal. Desta forma, estudos de sorção e desorção de metais importantes em resíduos animais podem ser conduzidos para estabelecer quantidades seguras de aplicação no solo, considerando parâmetros de capacidade máxima de sorção e de cinética de desorção, para evitar a contaminação do solo e do lençol freático. Os íons metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  foram escolhidos neste estudo por ocorrerem em elevada concentração nos dejetos animais. Íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  são essenciais às plantas e ocorrem nas maiores concentrações, enquanto  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  apresentam toxicidade, sendo o  $Ni^{2+}$  pouco estudado.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar a mobilidade e disponibilidade de metais potencialmente tóxicos em solos a partir da aplicação de dosagens de dejetos líquido suíno e cama de aviário como adubação, por estudos cinéticos de dessorção.

### **2.1 Específicos**

- Construir isotermas de sorção e de dessorção para metais tóxicos em solos que recebem dejetos de animais;
- Aplicar modelos matemáticos para o ajuste das isotermas de sorção e de dessorção, e estabelecer parâmetros ajustáveis quanto à capacidade máxima de sorção, energia de interação metal-solo e índices de histerese;
- Estabelecer parâmetros de mobilidade a partir de modelos cinéticos de metais tóxicos em solo que recebe dejetos líquido suíno e cama de aviário.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA**

#### **3.1 O dejetos líquido de suíno**

A importância de trabalhar com o dejetos líquido de suíno (DLS) se baseia na grande produção de suínos no Brasil. Até o início da década de 1950 a produção de suínos no Brasil era feita de modo rudimentar. Após esse período, ocorreu grande mudança por conta da tecnologia, acelerando o desenvolvimento na produção animal. Por outro lado, a descoberta de novos antibióticos e as fontes inorgânicas de minerais introduzidas na alimentação animal colaboraram para a transformação da mentalidade dos produtores rurais de suínos (GUIVANTE e MIRANDA, 2004). A partir de década de 1970, passaram a representar enorme preocupação devido à grande quantidade com que foram produzidos e lançados no solo sem os devidos cuidados, transformando-se em fonte poluidora dos mananciais de água (OLIVEIRA, 2002; OLIVEIRA, 2003; OLIVEIRA, 2004). A capacidade poluente dos dejetos de suínos, em termos comparativos, é muito superior à de outras espécies. Considerando o conceito de equivalente populacional, o descarte em média gerado por um suíno equivale a 3,5 pessoas (LINDNER, 1999). Atualmente o Brasil apresenta o 4º rebanho mundial, sendo superado apenas pela China, União Européia e Estados Unidos (ABPA, 2014). No entanto, essa elevada produção animal gera um problema no tocante ao descarte dos dejetos produzidos pelos animais (OLIVEIRA, 2004).

Os dejetos suínos são compostos de fezes, urina, água não aproveitada pelos animais nos bebedouros, restos de ração, pêlos, poeiras e outros materiais advindos do processo criatório (KONZEN, 1983). Entre os principais elementos presentes nesses dejetos estão nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) (Tabela 1). Sendo assim, o uso dos dejetos como fonte de nutrientes em culturas comerciais, além de representar uma forma de descarte, é sem dúvida uma alternativa que pode diminuir o custo de produção e incrementar os lucros da atividade suinícola (CHASE e DUFFY, 1991).

Os adubos orgânicos têm sido utilizados para melhorar as propriedades físicas e químicas do solo, o estabelecimento de microrganismos benéficos e o aumento da matéria orgânica, além de ser fonte de nutrientes ao solo (SILVA et. al., 2005b).

A suinocultura é típica de pequena propriedade no Brasil. No entanto, gera uma quantidade elevada de resíduos que podem ser aproveitados na agricultura. Alguns estudos têm comparado doses únicas e elevadas com doses baixas em aplicação de longo

termo de dejetos. Evans et. al. (1977) observaram incrementos na produtividade de grãos de milho com a aplicação de 636 Mg ha<sup>-1</sup> de dejetos de suínos (base úmida) nos Estados Unidos. Além disso, ao utilizarem doses baixas, 30 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de dejetos líquidos de suínos (180 a 200 kg de N ha<sup>-1</sup>) durante períodos de 5 anos em milho para silagem, também observaram melhoria na produtividade.

**Tabela 1** – Características químicas dos dejetos de suínos (base seca, n=10)

<b>Parâmetros</b>	<b>DLS</b>
pH	<b>7,90</b>
N total	<b>24,90</b>
C total	<b>91,00</b>
P total	<b>15,45</b>
K total	<b>35,70</b>

N total, C total, P total e K total em g kg<sup>-1</sup>

O Instituto Agrônomo do Paraná vem realizando estudos desde 1989, com os primeiros resultados de Oliveira e Parizotto (1994), sobre as características do esterco de suínos em latossolo roxo, mostrando ainda aumento no rendimento de grãos de soja e milho em cerca de 25 e 40%, respectivamente, comparado com testemunha (sem esterco).

O fato dos dejetos de suínos possuírem nutrientes em quantidades desproporcionais dificulta a utilização de referenciais para a recomendação de doses e a disposição de dejetos líquidos de suínos sucessivamente ao longo dos anos nas mesmas áreas, pode causar sérios problemas com contaminação de águas subsuperficiais e superficiais com nitrato e fósforo (BASSO, 2003). Outro problema é a possibilidade de contaminação do solo e da água devido à alta concentração de íons metálicos tóxicos como Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, nos dejetos líquidos de suínos, provindos, especialmente de suplementos minerais adicionados à ração (L'HERROUX et. al. 1997; GRÄBER et. al. 2005). Para contornar esse problema torna-se necessário que os agricultores façam uso do DLS de forma a manter a boa produtividade das culturas, sem contaminar o solo.

### 3.2 A cama de aviário

A cama aviária (CA) é definida como o produto da mistura de excrementos de aves, penas, fragmentos de material sólido e orgânico utilizados sobre os pisos dos aviários, acrescidos da ração desperdiçada dos comedouros (ALVES, 1991). É considerada uma boa fonte de nutrientes, especialmente de nitrogênio, e quando manejada adequadamente, pode suprir, parcial ou totalmente, o fertilizante químico como observado na Tabela 2. Além disso, seu uso adiciona matéria orgânica ao solo melhorando os atributos físicos; aumenta a capacidade de retenção de água, reduz a erosão, melhora a aeração e cria um ambiente mais adequado para o desenvolvimento da flora microbiana do solo (BLUM et al., 2003).

**Tabela 2** – Características químicas da cama de aviário

Parâmetros	CA
N	28,8
P	33,9
K	26,5
C	243,0

N total, C total, P total e K total em g kg<sup>-1</sup>

Menezes et al. (2003) reforçam que resíduos orgânicos, como a cama de frango, são considerados insumos de baixo custo e de alto retorno econômico para a agropecuária, além do retorno direto da atividade. É uma das alternativas de maior receptividade pelos agricultores, por estar disponível nas propriedades a um baixo custo, podendo viabilizar a adubação em culturas comerciais (COSTA et al., 2009). Os resíduos de CA quando adequadamente manejados, aumentam o rendimento de grãos, a fertilidade do solo, diminuem o potencial poluidor, tornando-se um importante fator agregador de valor, por serem um recurso disponível nas propriedades (CHOUDHARY et al., 1996).

### 3.3 A presença de metais no DLS e CA

Suínos e aves têm necessidade nutricional de certa quantidade de elementos inorgânicos, incluindo cobre (Cu), zinco (Zn) entre outros (NRC, 1998), ofertados nas rações animais. O Cobre tem como papel essencial a síntese da hemoglobina, bem como síntese e ativação de muitas enzimas necessárias ao metabolismo de suínos e aves, além de ajudar na prevenção de anemia, pois a deficiência de Cu pode levar a uma baixa mobilização do ferro no organismo (MATTIAS, 2006). Também há casos comprovados da ocorrência de ruptura da aorta e hipertrofia cardíaca. Os sintomas clínicos de deficiência de cobre se dão pela fraqueza, perda de apetite e redução do crescimento dos suínos e aves (ANDRIGUETTO et. al., 2002). O Zn, um dos microelementos essenciais ao desenvolvimento dos suínos e aves, é constituinte de muitas metaloenzimas, incluindo DNA e RNA sintase e transferase e enzimas digestivas, e é associado ao hormônio insulina. Possui também um papel importante no metabolismo de proteínas, carboidratos e lipídeos, e vitaminas como a vitamina A, p.e., mantendo-a em concentrações normais no sangue. É um componente específico da anidrase carbônica, uma enzima que atua no equilíbrio ácido-base do organismo e no processo de calcificação (ANDRIGUETTO et. al., 2002). O níquel (Ni) foi identificado há pouco tempo como elemento essencial ao desenvolvimento dos animais, sendo considerado um constituinte normal do organismo animal (ANDRIGUETTO et al., 2002). Mesmo o Chumbo (Pb) não sendo um elemento essencial de acordo com o National Research Council (NRC, 1998), a adição de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb à dieta proporcionou um aumento de 16% no crescimento de ratos. No entanto, ao aumentar a adição para  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , houve perda de 33% na taxa de crescimento. A partir de 1984 testes com suplementação de Pb em ratos e suínos foram desenvolvidos e mostraram que doses inferiores a  $30 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  proporcionaram sintomas de deficiência (NRC, 19998).

Sabendo da importância nutricional, doses de metais passaram a ser incorporadas às rações animais. As quantidades de cobre adicionadas as rações são na ordem de  $6 \text{ mg kg}^{-1}$  para leitões; nos demais estágios de crescimento as quantidades são proporcionalmente superiores. A quantidade de cobre necessária ainda não foi definida, sendo aceito mundialmente que níveis em torno de 6 a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  sejam suficientes para todas as classes de suínos. Quantidades similares são propostas por Oliveira (2003). Contudo, nota-se um ganho de peso e eficiência alimentar ao elevar os níveis de cobre utilizados nas rações. Valores de até  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  demonstraram eficácia na melhoria do

desempenho dos animais. No entanto, nestes níveis é necessária uma suplementação de outros elementos em quantidades maiores para o balanceamento nutricional da dieta, como ferro e zinco. Os indícios de toxicidade se apresentam sob forma de atraso no crescimento, anemia, úlceras no esôfago e partes do estômago e aumento da sensibilidade em relação a infecções (ANDRIGUETTO et. al., 2002; Carson, 1992).

A quantidade de zinco requerida pelo suíno é produzida por inúmeros fatores, como a proporção de outros elementos na dieta, origem e forma de aplicação, além de níveis protéicos. Para o NRC (1998), os teores de zinco requeridos pelos suínos são variáveis, desde 15 mg kg<sup>-1</sup> para leitões, até 50 mg kg<sup>-1</sup> para suínos em crescimento, sendo que para suínos em produção os níveis não são bem conhecidos (MATTIAS, 2006).

A inserção de metais na ração promove sua presença nos dejetos como observado por Mattias et. al. (2006) e demonstrado na Tabela 3.

**Tabela 3** – Quantidades médias de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb no DLS e CA em mg kg<sup>-1</sup> (MATTIAS et. al 2006)

<b>Parâmetros</b>	<b>DLS</b>	<b>CA</b>
Cu	424	347
Zn	759	253
Ni	7,61	45,3
Pb	4,76	20,5

### **3.4 Latossolos**

São solos minerais argilosos ou muito argilosos com alto teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e solos de textura média com uma grande quantidade Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são classificados como Latossolo vermelho distroférico (EMBRAPA, 1982). São muito profundos, bem drenados, friáveis ou muito friáveis, de textura argilosa ou muito argilosa e média. Os solos mais oxídicos, de textura argilosa ou muito argilosa, possuem baixa densidade aparente, de 0,84 g a 1,03 g cm<sup>-3</sup>, e porosidade muito alta ou alta. Possuem excelentes condições físicas, as quais, aliadas ao relevo plano ou suavemente ondulado onde ocorrem, favorecem sua utilização

nas mais diversas culturas climaticamente adaptadas à região (EMBRAPA, 1982). Esses solos, por serem ácidos e distróficos requerem correção de acidez e adubação.

Os solos argilosos e muito argilosos têm melhor aptidão agrícola que os de textura média, tendo em vista que esses últimos são mais pobres e podem ser degradados mais facilmente por compactação e erosão, quando é feito uso inadequado de equipamentos agrícolas, como, por exemplo, freqüente preparo do solo com implementos muito pesados, como a grade aradora, ou aração e gradagem no sentido do declive (EMBRAPA, 1982). São solos minerais, com B latossólico, de textura argilosa ou média, ricos em sexquíóxidos, profundos, com seqüência de horizontes A-B-C, sendo a espessura de A+B superior a 3 metros, muito porosos e permeáveis e acentuadamente drenados (EMBRAPA, 1982). Exceto entre os horizontes A e B, apresentam pequena diferenciação de horizontes. A espessura do horizonte A varia normalmente entre 10 e 60 cm, cor predominante brunoavermelhado-escura; apresenta textura média, estrutura fraca média granular e grão simples. O horizonte B apresenta espessura superior a 250 cm, cor vermelho-escura, estrutura ultra-pequena granular com aspecto de maciça porosa a blocos subangulares. A textura é argilosa, variando de macio a ligeiramente duro quando seco, de friável a muito friável quando úmido e pegajoso a muito pegajoso quando úmido.

São características marcantes desse solo os baixos teores de silte, a baixa relação silte/argila e a absoluta ou virtual ausência de minerais primários facilmente intemperizáveis. O gradiente textural é baixo, evidenciando a distribuição de argila relativamente uniforme no perfil. São solos de alta fertilidade natural, com altos teores de ferro (EMBRAPA, 1982).

### **3.5 Sorção e dessorção de metais tóxicos em diferentes tipos de solo**

A concentração dos elementos-traço na solução do solo e, conseqüentemente, sua mobilidade e biodisponibilidade são principalmente controladas por reações de sorção e dessorção na superfície dos colóides do solo (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). A sorção é geralmente quantificada pela função de distribuição que representa uma medida da partição do contaminante entre as fases sólidas e líquidas do sistema. A quantidade de soluto sorvida pelos sólidos é uma função da sua concentração na solução (D'AGOSTINHO e FLUES, 2006; FALONE e VIEIRA, 2004). As isotermas de sorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico sorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio. As

equações de Langmuir e Freundlich têm sido utilizadas com frequência para descrever a sorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo (DIAS et. al., 2001). Segundo Corrêa et. al. (2008) e Mouta et. al. (2008) a sorção de químicos no solo tem sido melhor descrita pela isoterma de sorção de Freundlich, sendo a expressão mais comumente utilizada em situações de contaminação de águas subterrâneas. No entanto, a complexidade da interação do íon metálico com uma superfície complexa como o solo exige a aplicação de modelos mais robustos, como o modelo duplo de Freundlich-Langmuir para o ajuste de isotermas de sorção.

O modelo de Freundlich-Langmuir, Eq (1), foi desenvolvido para aprimorar as limitações do modelo de Freundlich e de Langmuir, e descreve diferentes tipos de interação entre o sorvente e o sorvato, com sítios que possuem diferentes afinidades, sendo conhecido também como modelo de Sips (SELIM, 1992).

$$C_{s\ o\ r} = \sum_{i=1}^J \frac{b_i (K_i C_e)^{n_i}}{1 + (K_i C_e)^{n_i}} \quad (1)$$

O modelo duplo de Freundlich-Langmuir extrapola algumas limitações dos modelos de Langmuir e de Freundlich e descreve as interações na ligação do sorvente com o sorvato, considerando diferentes afinidades dos sítios. Sendo  $K_1$  e  $K_2$  (L meq<sup>-1</sup>) energias de interação associadas à constante de equilíbrio,  $b_1$  e  $b_2$  (meq kg<sup>-1</sup>) as capacidades máximas de sorção determinadas pelos sítios da superfície do material em um sistema ideal em monocamada e  $n_1$  e  $n_2$  parâmetros adimensionais, que informam sobre a heterogeneidade dos sítios de sorção e indicam a afinidade do solo pelo soluto. Os índices 1 e 2 são atribuídos a dois tipos diferentes de sítios sortivos (SELIM, 1992).

O solo pode ser definido como uma mistura de materiais inorgânicos e orgânicos, formados a partir de uma série de processos operantes na superfície terrestre que ocasionam a decomposição de rochas e minerais primários, devido à ação de agentes atmosféricos, físicos, químicos e biológicos. Este conjunto de processos é denominado intemperismo (HUNT,1972). Em um solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida (formada por minerais e pela matéria orgânica), a líquida (solução do solo) e a gasosa (ar do solo). Os minerais da fase sólida são classificados de acordo com o diâmetro de suas partículas em: areia, silte e argila. Segundo Atkins (1994), um colóide é um sistema de duas fases no qual partículas menores que 5 mm encontram-se dispersas em

outra substância. Deste modo, os colóides do solo são formados pela interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida. Os principais componentes da fração dispersa coloidal dos solos são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansivos e oxo-hidróxidos de ferro e alumínio). Os minerais da fração silte menores que 5 mm também compõem a interface coloidal do sistema, mas pouco influem nos fenômenos de sorção do solo.

Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor sorção do metal. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são principalmente unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que formam estruturas negativamente carregadas (SCHNITZER, 1969).

O estudo da química de metais tóxicos é importante, inclusive, devido ao fato da sorção de Cu, Zn, Pb e Ni ocorrer de maneira competitiva pelos mesmos sítios de sorção nas partículas orgânicas e minerais (WANG e HARRELL, 2005). A maior ou menor mobilidade dos metais será influenciada pelos atributos do solo, como teor e tipo de argila (MOREIRA, 2008), pH (NAIDU et. al., 1998), capacidade de troca de cátions (CTC) (HOODA e ALLOWAY, 1998), teor de matéria orgânica (WANG e HARRELL, 2005), dentre outros, que governarão as reações de sorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (NASCIMENTO e XING, 2006).

### **3.6 Cinética de dessorção**

A fertilidade e a toxicidade do solo está em grande parte ligada à disponibilidade de elementos nutricionais para as plantas, tornando-se essencial realizar estudos para determinar o tempo de disponibilização de um elemento a partir de estudos cinéticos de dessorção.

O estudo cinético em solos e sedimentos é de grande complexidade devido à heterogeneidade dos componentes da fase sólida, constituída de materiais inorgânicos e orgânicos de reatividades distintas. Os modelos cinéticos são capazes de descrever o comportamento de espécies químicas em matrizes ambientais. Diferentes modelos têm sido empregados para estabelecer um tempo de equilíbrio em processos de retenção máxima. A sorção e a dessorção de íons metálicos pode ser prevista por modelos já estabelecidos, como as equações de primeira e segunda ordem. As expressões são obtidas por equações integradas, seguindo a lei de ação das massas (TABATABAI et al., 2005). Existem fatores que influenciam na ordem da reação, como p.e. força iônica, temperatura

e pH. Uma vez que esses parâmetros são mantidos constantes, as equações de primeira e segunda ordem são denominadas pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A reação de pseudo-primeira ordem está associada à ocupação de um tipo de sítio sortivo. Posteriormente, foi estabelecido um modelo relacionado a dois tipos de sítios de sorção com energias distintas, denominado pseudo-segunda ordem (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2006).

Um parâmetro fundamental obtido por modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem é o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), que descreve o decaimento exponencial de metade da quantidade de matéria por intervalo de tempo. No entanto, pode ser empregado na avaliação do transporte e destino de contaminantes no ambiente (THIBODEAUX; MACKAY, 2010).

A escolha do modelo cinético a ser utilizado vai depender da afinidade de interação sorvato/sorvente e dos mecanismos envolvidos (QIU et al., 2009). O emprego de um modelo permite determinar a taxa de sorção/dessorção (constante de velocidade) e tempo de meia-vida, e portanto, avaliar o risco ambiental por intervalo de tempo.

### **3.7 Contaminação de solos e plantas por metais tóxicos**

A poluição dos solos por metais tóxicos representa um aspecto que se reflete tanto no ciclo geoquímico, quanto na qualidade ambiental. A ocorrência natural de metais tóxicos em solos depende do material de origem e dos processos de formação do solo. A quantidade de metais tóxicos em solos e sedimentos depende da composição e da proporção dos componentes da fase sólida (COSTA, 2014). Nos últimos anos, a poluição do solo por metais tem chamado a atenção no âmbito mundial, pois passou a constituir uma ameaça constante à vida do planeta. Reconhece-se em todas as nações que o problema causado por metais tóxicos representa também sérios riscos à saúde humana (BORGES, 2007). A Tabela 4 apresenta as informações biológicas de alguns metais, bem com a toxicidade com relação a plantas e mamíferos.

**Tabela 4** – Função biológica e toxicidade para plantas e animais de alguns metais. Toxicidade baixa (B), moderada (M) e alta (A) (GUILHERME e MARCHI, 2009)

Elemento	Função Biológica	Toxicidade Relativa	
		Plantas	Mamíferos
Cu	Cofator em enzimas		
	redox e no transporte de O <sub>2</sub>	M, A	M
Ni	Encontrado em enzima urease	M, A	M
Pb	Nenhuma conhecida	M	A
Zn	Cofator em enzimas	B, M	B, M

A toxicidade se constitui na capacidade de uma substância química produzir efeito nocivo quando interage com um organismo vivo. A toxicidade de uma substância depende da dose e/ou do sistema biológico. Os metais tóxicos inseridos nos compartimentos ambientais têm trazido problemas de ordem ambiental, afetando especialmente os sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, devido à falta de tratamento prévio correto de dejetos suínos (GUILHERME e MARCHI, 2009). Ainda, os metais permanecem no solo por muito tempo e se espalham para os lençóis freáticos com rapidez, propiciando danos à natureza e ao homem, quando bebe a água contaminada ou se alimenta com produtos que receberam adubação contendo metais tóxicos.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Experimento no campo**

As amostras de solo para montagem do experimento de sorção/dessorção e cinética de dessorção foram coletadas de um experimento conduzido no Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná – IAPAR – EMATER desde 2008, em um solo representativo da região Norte do estado do Paraná, classificado como Latossolo Vermelho (SANTOS et al., 2013). No experimento são realizadas rotações de culturas no verão (soja/milho) e no inverno (aveia/trigo). Delineamento experimental de blocos casualizados com quatro repetições em parcelas de 50 m<sup>2</sup> (10 m × 5 m). Doses de dejetos líquido de suíno (DLS) e cama de aviário (CA) têm sido aplicadas antes do plantio da safra de verão e de inverno. A distribuição do DLS e do CA é calculada de acordo com a exigência da cultura em nitrogênio ou fósforo. As doses são aplicadas duas vezes ao ano, antes do plantio da safra de verão e de inverno. A análise química do DLS e CA é realizada antes de cada plantio para a realização do cálculo das doses, de acordo com a exigência de nitrogênio ou fósforo da cultura. Quando a cultura a ser implantada é milho, as doses dos dejetos são calculadas para aplicação de 150 kg de N ha<sup>-1</sup>, e quando a cultura é soja, as doses são calculadas para aplicação de 300 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>. As doses utilizadas tem sido: T1 – testemunha; TQ – adubação química (mineral) recomendada de acordo com a cultura a ser implantada, conforme valores mencionados acima; T50, T100, T150 e T200 correspondentes a 50%, 100%, 150% e 200% de N ou P aplicados na forma de DLS (tratamentos S) e CA (tratamentos A), relativos ao tratamento mineral (TQ).

### **4.2 Coletas e análises das amostras**

As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0 – 10; 10 – 20 e 20 – 40 cm em todos os tratamentos do experimento. Para caracterização das amostras foram realizadas análises granulométricas e químicas em amostras de solo de cada tratamento, além de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX, Shimadzu 720) pré-sorção para amostras dos tratamentos T1, T100A e T100S. A quantificação dos elementos químicos fósforo (P), carbono (C), alumínio (Al), H+Al, cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K), além de pH no solo foi realizada com base nas metodologias de Pavan et. al. (1992).

O pH do solo foi determinado em água, na qual se mede a acidez ativa do solo. Para isso, 25 mL de água destilada foram adicionados a 10 g de solo em um Becker de 100 mL. A suspensão foi agitada manualmente e deixada em repouso por 1 h. O pH foi determinado em um potenciômetro calibrado com as soluções padrão pH 4,00 e 7,00.

A solução proposta por Mehlich (1953) para a avaliação da disponibilidade de P, K e de outros nutrientes, Mehlich1, foi utilizada para a quantificação de fósforo, realizada por espectrometria de absorção molecular (colorimetria-COL), com a reação de molibdato de amônio e o fosfato na solução, formando um complexo fosfomolibdico. A solução de 1,2,4 amino-naftolsulfônica foi utilizada como solução redutora, conferindo coloração azul ao extrato. A cor da solução aumenta com a concentração de P extraído (TEDESCO et al., 1995). A forma de P determinada por essa técnica é o ortofosfato.

Para análise de cálcio, magnésio e potássio, 20 mL de  $\text{BaCl}_2$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados a 1,0 g de solo. A suspensão foi agitada por 2 h em agitador mecânico, centrifugada a 5000 rpm (112g) e o sobrenadante foi mantido para posterior quantificação dos cátions trocáveis  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , por espectrometria ótica de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-EOS, Perkin Elmer Optima 8300).

A metodologia da análise e o cálculo para a determinação da concentração de carbono no solo foi realizada em triplicata com 0,5 g de solo seco e passado na peneira de malha 0,5 mm; o solo foi transferido para um erlenmeyer de 500 mL. Exatamente 10 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1N foram adicionados e, rapidamente, 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. O frasco foi agitado por um período aproximado de 1 min para proporcionar a mistura do solo com os reagentes. A mistura foi deixada em repouso pelo tempo aproximado de 40 min. Cerca de 150 mL de água destilada foram adicionados e a solução foi filtrada em membrana de filtração qualitativa, utilizando-se bomba de vácuo para acelerar o processo; 50 mL de água destilada foram adicionados para a completa remoção da solução. Em seguida, foram adicionados 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% e 1,0 mL do indicador difenilamina à solução, e realizada a titulação com  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  0,5 N até a passagem da cor violeta para verde. Neste ponto, o excesso de dicromato é totalmente consumido pela reação.

### **4.3 Ensaio de sorção e dessorção**

Ensaio de sorção/dessorção foram realizados em batelada utilizando os íons Chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), Zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) em sistema competitivo em amostras de solo oriundas do experimento de campo citado acima.

Para os ensaios de sorção, 10 mL de solução de cada íon metálico em concentrações variando de 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10,0 meq L<sup>-1</sup> foram adicionados a 1,000 g de amostra de solo de cada tratamento e de cada profundidade em tubos separados. A concentração inicial real das soluções em cada ponto da curva foi determinada por ICP-OES. O pH de cada amostra foi medido previamente e os tubos foram mantidos sob agitação lenta (30 rpm) por 24 horas e temperatura constante (20°C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas e o pH foi medido novamente para verificar se houve sorção dos íons metálicos.

Após atingir o equilíbrio, as amostras foram filtradas em membranas de 40 µm e a determinação da concentração em equilíbrio (C<sub>eq</sub>) foi realizada por ICP-OES. Por diferença com a concentração inicial (C<sub>i</sub>), a concentração sorvida (C<sub>sor</sub>) foi calculada para cada íon metálico na isoterma, considerando a relação massa da amostra/volume de solução.

Foram realizados ensaios de dessorção sequencial a partir das amostras do ponto de maior concentração da sorção de cada metal. Foi retirada metade do volume da solução após o equilíbrio (24 h de agitação e temperatura constante) e adicionado o mesmo volume de uma solução de CaSO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> para aumentar gradativamente a força iônica. O processo foi repetido por 10 vezes. A cada retirada de volume, a amostra foi quantificada por ICP-OES para os íons de interesse. O pH foi determinado antes e após cada etapa da dessorção.

#### **4.4 Cinética de dessorção**

As amostras de solo para montagem do experimento de cinética de dessorção foram oriundas do mesmo experimento de longa duração. Contudo, os tratamentos utilizados foram: T1 – testemunha; T100 e T200 correspondentes a 100% e 200% de N ou P aplicados na forma de DLS e CA, relativos ao tratamento mineral. As amostras indeformadas foram coletadas nas profundidades de 0 – 10; 10 – 20 e 20 – 40 cm.

O solo coletado foi adicionado em tubos de policloreto de vinila (PVC) de 40 cm, respeitando as devidas profundidades coletadas, totalizando 1 kg de solo, com um frasco coletor na parte inferior do tubo, conforme a Figura 1, deixando o solo em capacidade de campo. Após a montagem dos tubos, foram adicionados na superfície de cada tubo, 100 mL de uma solução de 10 meq L<sup>-1</sup> contendo os íons Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>. O experimento ficou em repouso por 24 horas para que houvesse a sorção dos íons no solo.

Passadas as 24 horas, foi ligada uma bomba peristáltica, com um canal ligado em cada tubo, gotejando água destilada a uma velocidade de  $100 \text{ mL dia}^{-1}$ ; a cada 24 horas era retirada a solução do frasco coletor e realizada quantificação dos íons por ICP-OES.

O experimento ficou em funcionamento por 1200 horas (50 dias) para a obtenção dos modelos cinéticos de dessorção. Ao final desse período, o solo que estava no tubo foi retirado e cortado em porções de 0 – 10; 10 – 20 e 20 – 40 cm para analisar a concentração dos íons retidos com base nas metodologias de Pavan et. al. (1992).

Para as análises de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram pesados 5,000 g de solo e adicionados 50 mL de uma solução de Mehlich-1. Após agitação por 1 hora (100 rpm), as amostras foram centrifugadas e filtradas em membranas de  $40 \mu\text{m}$ . Foi realizada a quantificação dos íons por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 8300). Essa análise foi realizada antes e após o experimento de cinética de dessorção para o estabelecimento do balanço de massas.

**Figura 1** – Ilustração representativa de um tratamento montado para o estudo de cinética de dessorção



#### **4.5 Ajuste matemático e análise estatística**

Os resultados geraram isotermas de sorção e dessorção que foram ajustadas pelo modelo duplo de Freundlich-Langmuir (F-L). Os resultados foram submetidos a análise de variância e Teste de Tukey, considerando 5% de probabilidade para verificar o efeito dos tratamentos e das profundidades em relação à capacidade máxima de sorção dos metais.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização

Os resultados das análises granulométricas, dos atributos químicos do solo e elementos característicos estão apresentados nas Tabelas 5 a 7. Os atributos físicos e químicos estão de acordo com as características de um Latossolo Vermelho (LV), como descrito por Santos et al. (2013). O solo está em um estágio avançado de intemperismo, com capacidade de troca catiônica (V) variando de 41 a 67 mg kg<sup>-1</sup> na fração argila. É importante observar a baixa razão silte/argila, característica deste tipo de solo. A baixa saturação de base, aproximadamente 8 vezes menor que a V, se deve à condição ácida do solo, classificado como muito fortemente ácido (pH 4,6), de acordo com USDA (2020), o que requer correção da acidez. O elevado valor para alumínio trocável (4,78 a 7,38 mg kg<sup>-1</sup>) também se relaciona à acidez do solo. Embora o carbono orgânico não tenha sido muito elevado (1,25 a 2,30 %), o fósforo disponível (2,88 a 73,3 mg kg<sup>-1</sup>) foi elevado, apontando uma boa condição do solo.

**Tabela 5** – Atributos granulométricos dos solos e seus respectivos tratamentos e profundidades 0 – 10 cm, 10 – 20 cm e 20 – 40 cm utilizados para os ensaios de sorção/dessorção

<b>Tratamento</b>	<b>Argila</b>	<b>Silte</b>	<b>Areia</b>
	------(%)-----		
0 – 10 cm			
T1	70,4	11,4	18,2
TQ	71,3	13,2	15,5
T50S	70,9	12,7	16,4
T100S	73,5	12,0	14,5
T150S	69,8	11,9	18,3
T200S	73,5	10,4	16,1
T50A	70,7	12,3	17,0
T100A	70,0	11,3	18,7
T150A	73,2	12,4	14,4
T200A	71,1	12,5	16,4
10 – 20 cm			
T1	71,0	12,2	16,8
TQ	72,8	11,4	15,8
T50S	67,3	12,5	20,2
T100S	68,9	11,3	19,8
T150S	69,1	12,4	18,5
T200S	69,8	11,6	18,6
T50A	71,6	12,4	16,0
T100A	72,7	10,4	16,9
T150A	73,1	12,3	14,6
T200A	69,4	11,6	19,0
20 – 40 cm			
T1	71,4	11,3	17,3
TQ	69,7	12,5	17,8
T50S	66,2	12,0	21,8
T100S	71,1	11,8	17,1
T150S	68,4	12,7	18,9
T200S	72,3	10,3	17,4
T50A	69,9	11,1	19,0
T100A	73,5	12,4	14,1
T150A	70,3	11,9	17,8
T200A	70,8	12,3	16,9

**Tabela 6** – Atributos químicos dos solos e seus respectivos tratamentos e profundidades 0 – 10 cm, 10 – 20 cm e 20 – 40 cm utilizados para os ensaios de sorção/dessorção

Trat.	P	C	pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	S	T	V
0 – 10 cm											
T1	9,00	19,22	4,90	0,04	6,09	3,90	1,84	0,27	6,01	12,10	49,53
TQ	37,08	19,59	4,60	0,31	7,38	3,21	1,34	0,61	5,16	12,54	41,01
T50S	29,60	20,82	4,83	0,12	6,45	3,93	1,79	0,35	6,07	12,52	48,37
T100S	35,80	21,39	4,80	0,11	6,56	3,97	1,83	0,55	6,35	12,91	48,89
T150S	57,50	22,78	4,78	0,12	6,94	3,89	1,78	0,66	6,33	13,27	47,65
T200S	73,78	21,49	4,95	0,05	6,34	4,74	2,02	0,67	7,43	13,77	53,77
T50A	12,05	19,73	5,10	0,02	5,55	4,47	1,85	0,60	6,91	12,46	55,39
T100A	31,13	20,30	5,38	0,00	5,06	5,34	2,10	0,73	8,17	13,23	61,52
T150A	39,93	19,68	5,33	0,00	5,26	5,37	2,10	0,84	8,31	13,56	61,18
T200A	73,30	21,64	5,58	0,00	4,88	6,55	2,38	0,96	9,88	14,76	66,90
10 – 20 cm											
T1	8,40	17,95	4,95	0,04	5,99	3,82	1,81	0,20	5,82	11,81	49,22
TQ	20,38	16,90	4,65	0,24	6,96	3,16	1,32	0,47	4,94	11,90	41,25
T50S	19,45	17,43	4,83	0,11	6,32	3,77	1,73	0,25	5,75	12,07	47,29
T100S	22,15	17,60	4,83	0,11	6,21	3,61	1,67	0,44	5,72	11,93	47,67
T150S	36,05	18,84	4,78	0,16	6,81	3,51	1,60	0,54	5,65	12,46	45,20
T200S	54,20	20,07	4,95	0,06	6,34	4,56	1,98	0,62	7,15	13,49	52,55
T50A	6,53	15,81	4,88	0,09	5,87	3,43	1,51	0,36	5,30	11,17	47,39
T100A	11,95	16,04	5,13	0,01	5,15	3,88	1,64	0,48	6,00	11,15	53,77
T150A	17,00	16,72	5,10	0,01	5,45	4,26	1,73	0,59	6,58	12,02	54,64
T200A	31,78	16,19	5,40	0,00	4,87	4,95	1,94	0,77	7,66	12,53	61,10
20 – 40 cm											
T1	3,10	13,50	5,00	0,03	5,66	3,13	1,64	0,12	4,88	10,54	45,92
TQ	5,85	13,42	4,85	0,10	6,09	3,04	1,49	0,22	4,74	10,83	43,63
T50S	4,88	12,67	4,98	0,04	5,76	2,94	1,62	0,12	4,67	10,43	44,72
T100S	8,43	13,21	4,85	0,10	6,11	2,74	1,44	0,26	4,44	10,54	41,98
T150S	7,58	13,08	4,98	0,04	5,87	3,28	1,64	0,29	5,21	11,08	47,00
T200S	12,78	14,46	4,95	0,07	5,88	3,50	1,84	0,27	5,61	11,48	48,47
T50A	3,10	12,73	5,10	0,01	5,35	3,42	1,64	0,19	5,25	10,60	49,45
T100A	2,88	12,38	5,13	0,02	5,37	3,36	1,65	0,20	5,21	10,58	49,30
T150A	4,68	12,64	5,10	0,01	5,26	3,61	1,70	0,25	5,55	10,81	51,17
T200A	11,58	12,50	5,38	0,00	4,78	4,01	1,84	0,44	6,29	11,07	56,78

S – Soma de Bases (Ca + Mg + K); T – Saturação por Bases (S + (H+Al)); V – Proporção da troca catiônica ocupada por Bases. P (mg dm<sup>-3</sup>); C (g dm<sup>-3</sup>); Al, H+Al, Ca, Mg, K, S e T (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>); T (%).

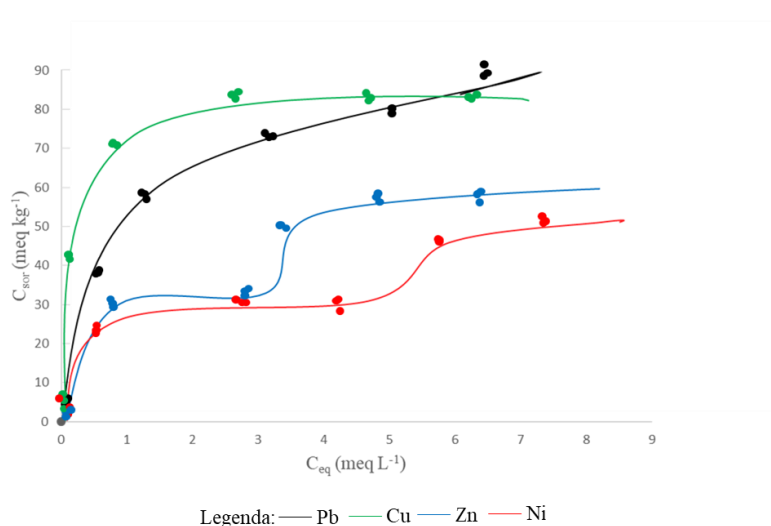
**Tabela 7** – Elementos quantificados por EDXRF pré-sorção para o T1 e a média dos tratamentos T100A e T100S (Dejetos)

Trat.	Fe	Al	Si	Ti	Ba	Tm	Mn	Zr	Ca
	------(%)-----								
T1	72,93	11,57	6,21	4,45	2,19	1,14	0,58	0,34	0,27
Dejetos	70,92	11,35	7,29	4,46	2,52	1,73	0,95	0,44	0,27

## 5.2 Sorção

Os dados da sorção competitiva permitiram observar a sequência de sorção  $Pb^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$  para praticamente todos os tratamentos e todas as profundidades, como exemplificado na Figura 2. Nas isotermas de sorção competitiva para o tratamento T200A, na camada 0 – 10 cm, observa-se os maiores valores de capacidade máxima de sorção ( $b_1 + b_2$ ) ( $Pb^{2+}$ ,  $b=106$  meq  $kg^{-1}$ ;  $Cu^{2+}$ ,  $b=82,3$  meq  $kg^{-1}$ ;  $Zn^{2+}$ ,  $b=60,1$  meq  $kg^{-1}$  e  $Ni^{2+}$ ,  $b=53,9$  meq  $kg^{-1}$ ).

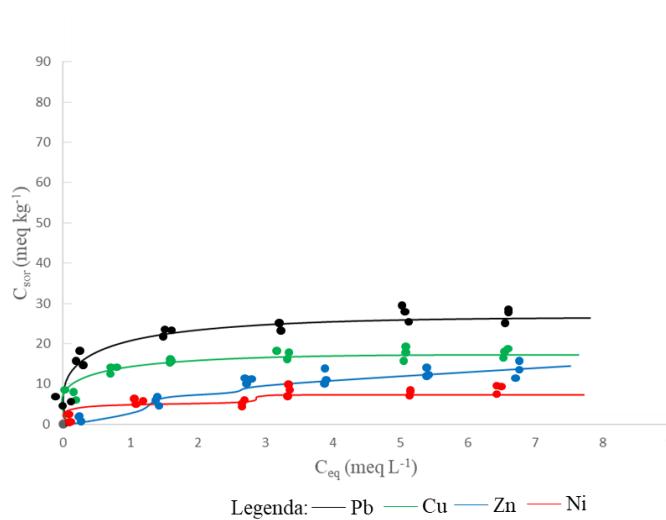
**Figura 2** – Isotermas de sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  para o tratamento T200A, na camada de 0 – 10 cm



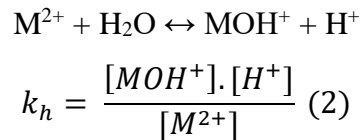
A sequência na capacidade máxima de sorção da Figura 2 também foi observada no tratamento T1, no qual não há aplicação de dejetos. O T1 na profundidade de 20 – 40 cm apresentado na Figura 3, destaca os menores valores de capacidade máxima de sorção ( $Pb^{2+}$ ,  $b=28,2$  meq  $kg^{-1}$ ;  $Cu^{2+}$ ,  $b=18,3$  meq  $kg^{-1}$ ;  $Zn^{2+}$ ,  $b=14,7$  meq  $kg^{-1}$  e  $Ni^{2+}$ ,  $b=7,4$  meq  $kg^{-1}$ ). As isotermas para todas as profundidades estão apresentadas em ANEXO 1.

Uma característica comum observada para todos os tratamentos e todas as profundidades está no formato das curvas de sorção, o que sugere interação específica para os íons  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  e não específica para os íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ ;  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  apresentam formato exponencial contínuo, enquanto  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  apresentam dois patamares, caracterizando dois tipos de sítios de interação.

**Figura 3** – Isotermas de sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  para o tratamento T1, na camada de 20 – 40 cm.



A sequência na capacidade máxima de sorção e o formato característico das curvas podem ser explicados pelas propriedades dos metais como eletronegatividade, dureza de Pearson e constantes de hidrólise, conhecidas por afetar a sorção (HUHEEY et al., 1993; MCBRIDE, 1994; SAHA et. al., 2002; FLOGEAC et. al., 2007). Neste contexto, metais com maior constante de hidrólise,  $K_h$  (Eq. 2), são sorvidos de forma específica em uma maior extensão (ALLOWAY, 1995).



De acordo com Stumm (1992) há uma tendência de íons metálicos interagirem quimicamente com a superfície dentro de uma faixa de pH, para formar hidróxido-espécies. Os primeiros valores de  $pK_h$  para os metais estudados  $Pb(7.7)$ ,  $Cu(7.7)$ ,  $Zn(9.2)$  e  $Ni(9.4)$  (SRIVASTAVA et. al., 2005), são consistentes com a sequência da capacidade máxima

de sorção ( $Pb^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ ), considerando que as reações de superfície são reações de hidrólise. Em função da configuração eletrônica e a possibilidade de formação de ligações  $\pi$  com os orbitais d, o  $Ni^{2+}$  pode ser considerado o íon mais mole dentre os íons estudados, e conseqüentemente com possibilidade de interação não-específica. As interações mais fortes com o centro duro  $OH^-$  são para os íons  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ .

As interações de  $Cu^{2+}$  segundo Guilherme & Anderson (1998) e  $Pb^{2+}$  (PIERANGELI et al., 2001) com os colóides dos solos são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais. A sorção específica envolve a troca de metais com ligantes presentes na superfície dos colóides, formando ligações covalentes.

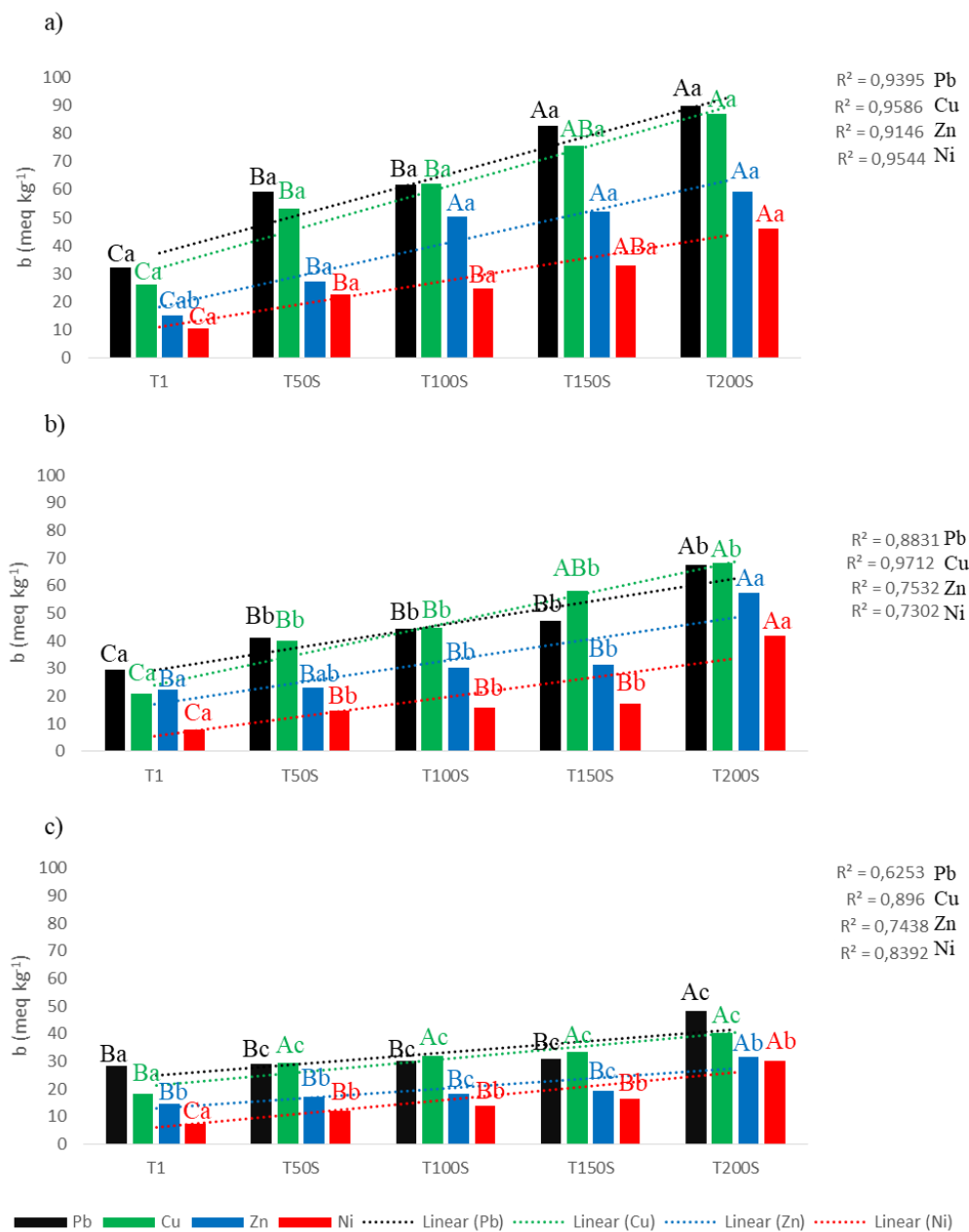
Os resultados corroboram com o estudo de Gomes et al. (2001), indicando  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  como os mais fortemente retidos em estudos competitivos. McBride et. al. (1994) relatam que a maior tendência para hidrolisar e a maior eletronegatividade de  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  ajudam a explicar sua maior afinidade com os solos.

Um dos fatores que explica o comportamento competitivo dos metais é o tipo de interação metal-superfície do solo, sendo a retenção de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  mais dependente de interações eletrostáticas, o que confere com o formato da curva de sorção, com os sítios de troca de fase sólida e a retenção de  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  mais dependente de interações covalentes com as estruturas dos minerais (LOPES, 2009).

### **5.3 Correlação entre capacidade máxima de sorção × tratamentos × profundidades**

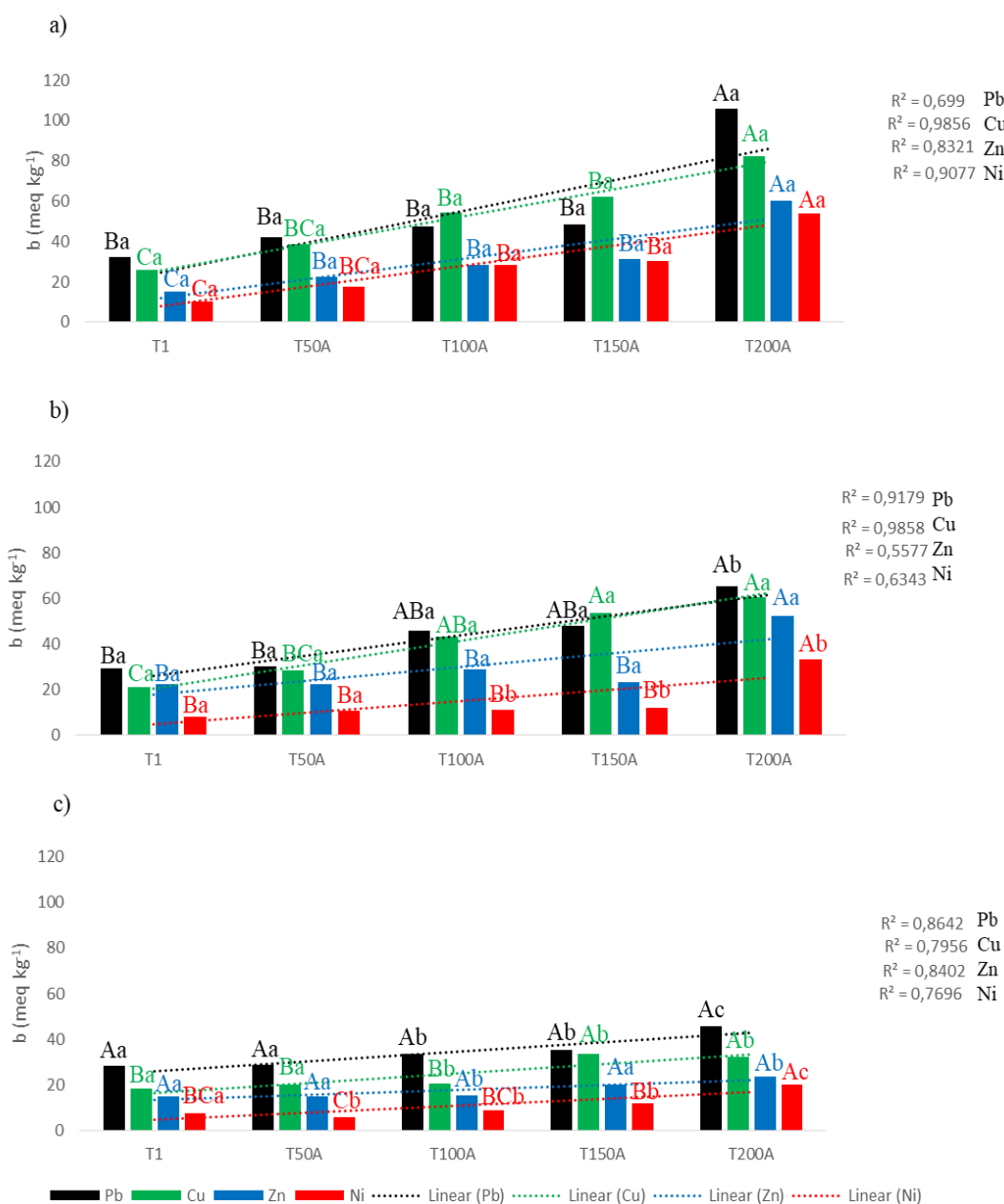
À medida que foram aumentando as doses, tanto para o DLS, quanto para o CA, foi observado um aumento nas capacidades máximas de sorção para todos metais. Por outro lado, quanto maior a profundidade, menores foram as capacidades máximas de sorção (Figuras 10 a 39, em ANEXO 1). A partir disso, foram geradas as correlações apresentadas na Figura 4 para o DLS e na Figura 5 para o CA.

**Figura 4** – Correlações entre capacidade máxima de sorção dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  com os tratamentos utilizando DLS e profundidades; a) 0 – 10 cm, b) 10 – 20 cm e c) 20 – 40 cm



Letras maiúsculas representam as diferenças nas capacidades máximas de sorção de cada metal, nas mesmas profundidades, diferenciando os tratamentos; letras minúsculas representam as diferenças nas capacidades máximas de sorção de cada metal, nos mesmos tratamentos, diferenciando as profundidades.

**Figura 5** – Correlações entre capacidade máxima de sorção dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  com os tratamentos utilizando CA e profundidades; a) 0 – 10 cm, b) 10 – 20 cm e c) 20 – 40 cm



Letras maiúsculas representam as diferenças nas capacidades máximas de sorção de cada metal, nas mesmas profundidades, diferenciando os tratamentos; letras minúsculas representam as diferenças nas capacidades máximas de sorção de cada metal, nos mesmos tratamentos, diferenciando as profundidades.

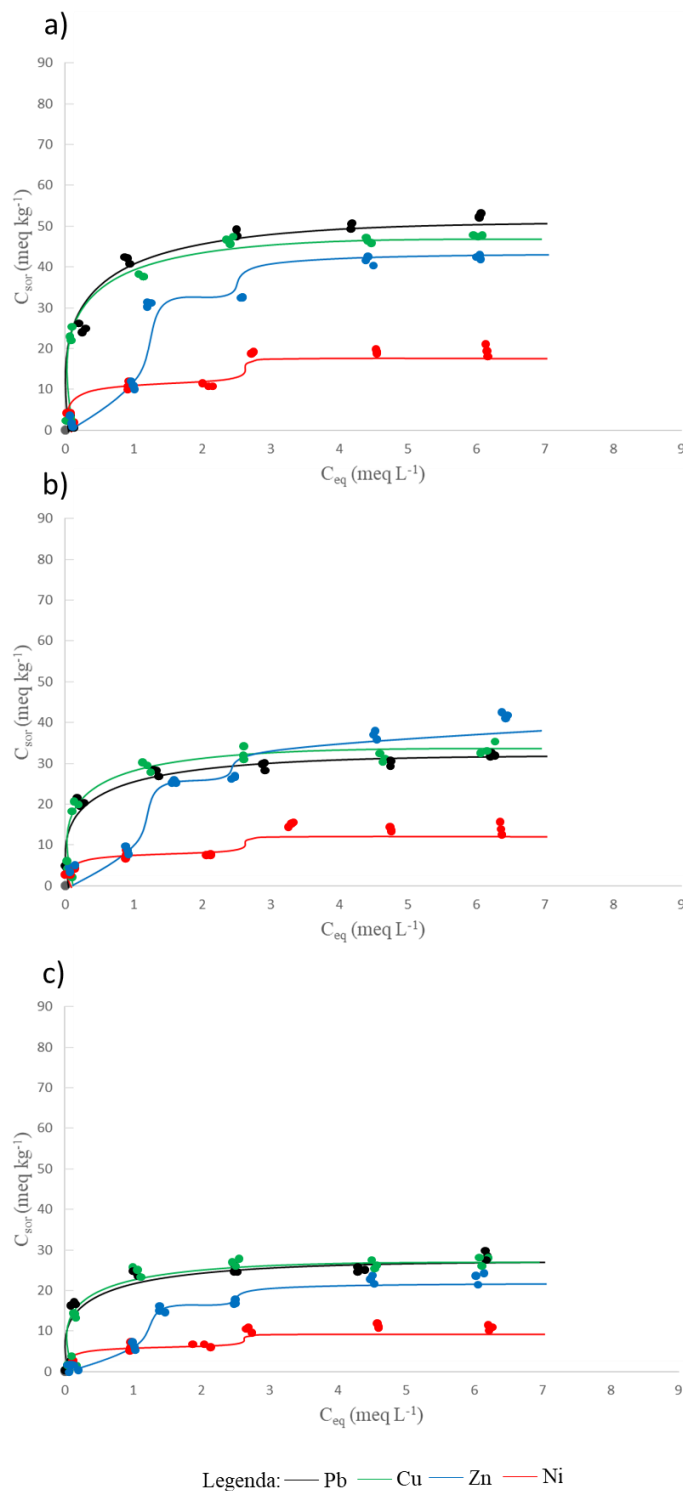
O aumento na capacidade máxima de sorção dos metais era esperado, porque a adição do dejetto promove um aumento nos sítios de sorção com a adição da matéria orgânica, de acordo com a hipótese inicialmente estabelecida. Segundo Alloway (1995), apesar da ligação entre metal e a matéria orgânica parecer uma troca iônica entre  $H^+$  de

grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. Conforme a natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam um grau de sorção maior ou menor para o íon metálico. Na matéria orgânica do solo, os grupos são em sua maioria unidades funcionais carboxílicas e fenólicas nas quais, geralmente, formam-se estruturas negativamente carregadas (MCBRIDE, 1994). A matéria orgânica no solo pode formar quelatos com metais ou servir como um forte sorvente na fração húmus (WASAY et. al. 1998), estabelecendo a interação específica.

#### **5.4 Comparação da capacidade máxima de sorção entre TQ × DLS × CA**

No tratamento TQ, no qual a capacidade máxima de sorção dos íons  $Zn^{2+}$  se igualou ou sobressaiu aos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , dependendo da profundidade, foi uma exceção, como observado na Figura 6. Na época a cultura implantada era soja, sendo os cálculos da aplicação da adubação química e dos dejetos baseados em nutrientes fosfatados. Como no tratamento TQ não há incorporação de matéria orgânica como nos tratamentos com dejetos animais, há portanto uma diminuição de sítios de sorção preferenciais de  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , restando sítios provenientes do ânion fosfato em maior quantidade. A diferença na capacidade máxima de sorção pode ser explicada então pela correlação sugerida por Couto et al. (1992), que se baseia em uma relação indireta entre sorção de  $Zn^{2+}$  e de fosfato. Deve-se destacar que Nascimento (2001) também encontrou correlação indireta entre P e a capacidade máxima de  $Zn^{2+}$  sorvido.

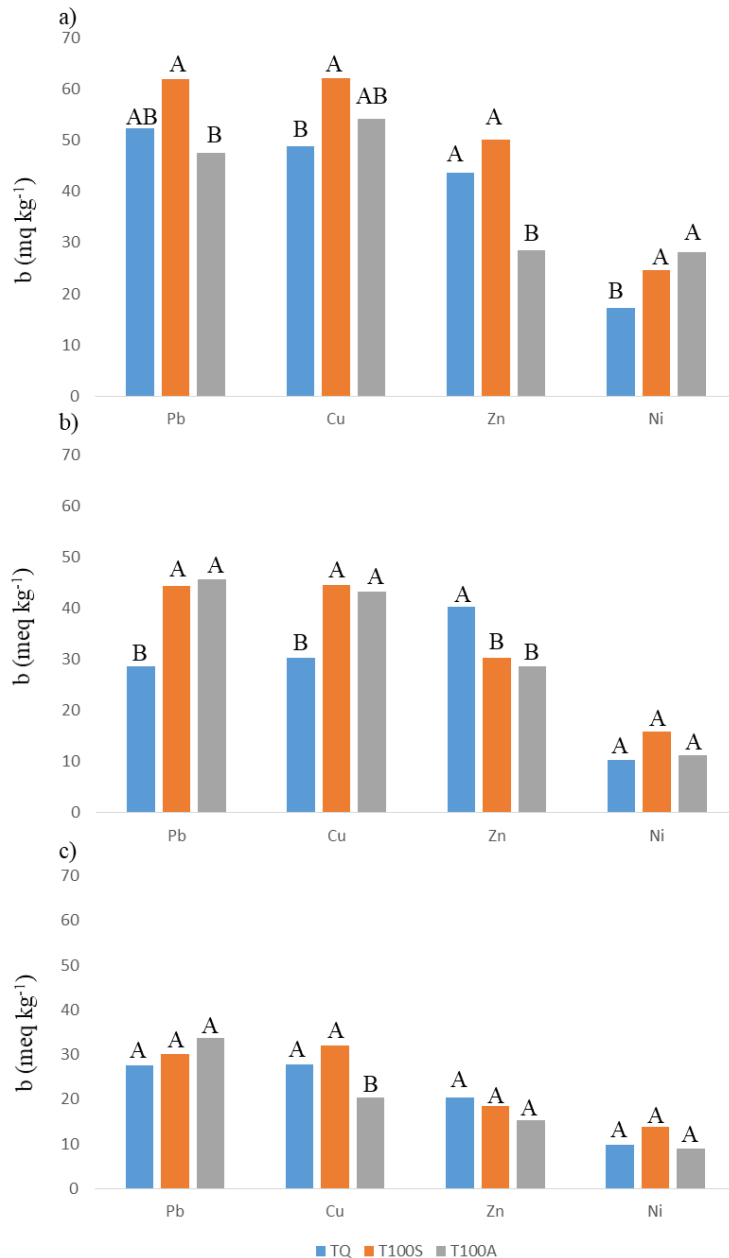
**Figura 6** – Isotermas de sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo para o tratamento TQ, nas profundidades a) 0 – 10 cm; b) 10 – 20 cm; c) 20 – 40 cm



Foi feita então uma comparação entre os tratamentos TQ, T100S e T100A, por se aproximarem quanto à proporção de adubação, para verificar as diferenças nas

capacidades máximas de sorção dos íons metálicos nas diferentes profundidades (Figura 7).

**Figura 7** – Comparação nas capacidades máximas de sorção dos íons para os tratamentos TQ, T100S e T100A nas profundidades a) 0 – 10 cm, b) 10 – 20 cm e c) 20 – 40 cm



Letras maiúsculas representam as diferenças entre os tratamentos para um mesmo metal, nas mesmas profundidades.

Podemos observar que nas camadas 0 – 10 cm e 10 – 20 cm, o tratamento TQ apresenta os menores valores para todos metais, com exceção do Zn<sup>2+</sup>, comprovando que o TQ altera a seqüência da capacidade máxima de sorção, promovendo maior sorção de

íons  $Zn^{2+}$ . O TQ apresenta os maiores valores de sorção para  $Zn^{2+}$  em comparação aos T100A e T100S.  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  apresentam os menores valores de sorção, comprando os tratamentos, provavelmente devido à competição com os íon  $Zn^{2+}$ .  $Ni^{2+}$  não apresentou diferença entre os tratamentos.

## 5.5 Dessorção

A quantidade de íons sorvidos após a dessorção sequencial foi calculada por balanço de massas. Índices de histerese foram calculados pela diferença da integral das áreas sob as isotermas de sorção e de dessorção, e os fatores de mobilização (FM) consideraram a integral de uma área ideal para uma suposta ausência de dessorção (Figuras 10 a 39 em ANEXO). Comportamento histerético positivo, com a isoterma de dessorção acima da isoterma de sorção, significa não-dessorção; e comportamento histerético negativo, com a isoterma de dessorção abaixo da isoterma de sorção, significa dessorção. Isoterma de dessorção se sobrepondo à de sorção, significa comportamento não-histerético. Os ensaios de dessorção apresentaram índices de histerese (HI) negativos para todos os íons, demonstrando que os tratamentos estudados promovem a mobilização destes íons tóxicos no ambiente. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Para os íons  $Pb^{2+}$ , o fator de mobilização variou de 0,117 (T150A, camada 10 – 20 cm) a 0,382 (T50S, camada 0 – 10 cm). Com relação aos íons  $Cu^{2+}$ , o FM ficou entre 0,115 (T200A, camada 0 – 10 cm) e 0,273 (T1, camada 20 – 40 cm). Para  $Zn^{2+}$ , a faixa de variação foi de 0,102 (T200A, camada 10 – 20 cm) a 0,682 (TQ, camada 10 – 20 cm), enquanto íons  $Ni^{2+}$  tiveram FM de 0,111 (T100A, camada 20 – 40 cm) a 0,828 (T200S, camada 20 – 40 cm). Desta forma, pode-se inferir íons  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  como os menos móveis e portanto mais retidos, com interação de esfera interna, e íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  como os mais móveis, em complexação de esfera externa.

Os baixos índices de histerese e fatores de mobilização demonstram a baixa mobilidade para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . O  $Zn^{2+}$  também apresentou comportamento de retenção nos sítios de maior energia pós-dessorção, mas em menor proporção que  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , com índice de histerese e fator de mobilização maiores. No entanto, os íons  $Ni^{2+}$  apresentaram mobilidade bem mais elevada, destacando-se o maior número de sítios relacionados à menor energia de interação na dessorção, com HI e FM bem mais elevados.

**Tabela 8** – Índice de histerese e fator de mobilização dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ 

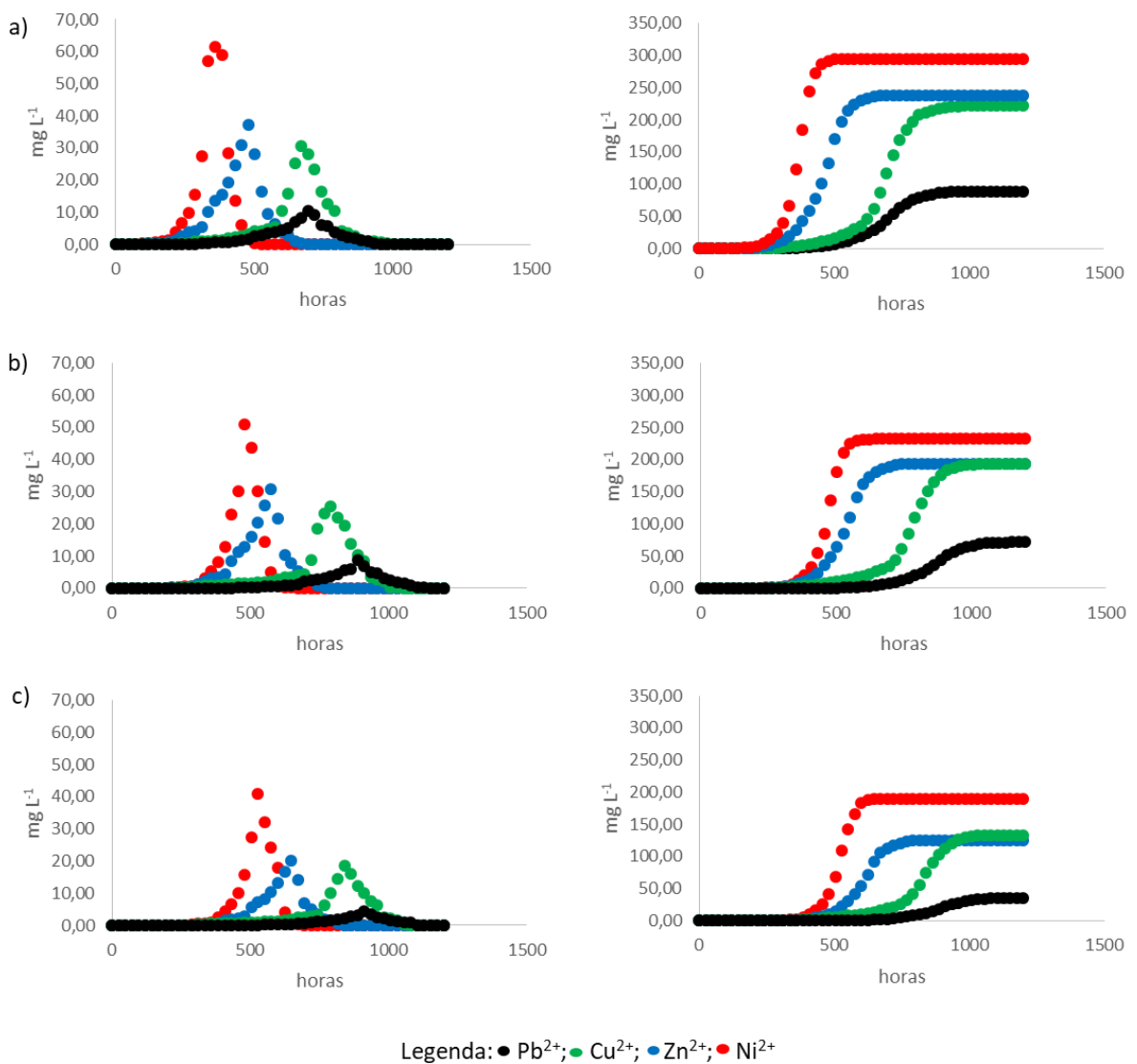
Tratamento	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$
	HI				FM			
0 – 10 cm								
T1	-0,045	-0,078	-0,173	-0,489	0,167	0,171	0,231	0,331
TQ	-0,052	-0,039	-0,781	-0,115	0,156	0,152	0,636	0,212
T50S	-0,042	-0,235	-0,179	-0,128	0,143	0,221	0,167	0,145
T100S	-0,067	-0,021	-0,283	-0,091	0,153	0,166	0,210	0,172
T150S	-0,167	-0,011	-0,563	-0,821	0,201	0,155	0,441	0,721
T200S	-0,049	-0,361	-0,006	-0,072	0,131	0,242	0,127	0,162
T50A	-0,023	-0,099	-0,002	-0,010	0,161	0,172	0,133	0,122
T100A	-0,059	-0,032	-0,008	-0,210	0,172	0,164	0,120	0,310
T150A	-0,024	-0,246	-0,071	-0,162	0,160	0,199	0,157	0,182
T200A	-0,032	-0,006	-0,148	-0,771	0,130	0,115	0,220	0,771
10 – 20 cm								
T1	-0,321	-0,038	-0,452	-0,077	0,275	0,129	0,551	0,113
TQ	-0,381	-0,031	-0,771	-0,567	0,232	0,138	0,682	0,479
T50S	-0,051	-0,044	-0,025	-0,082	0,142	0,136	0,129	0,173
T100S	-0,061	-0,055	-0,172	-0,004	0,163	0,177	0,200	0,110
T150S	-0,027	-0,025	-0,441	-0,551	0,137	0,120	0,502	0,611
T200S	-0,094	-0,221	-0,069	-0,477	0,152	0,231	0,164	0,521
T50A	-0,068	-0,040	-0,012	-0,006	0,141	0,150	0,119	0,144
T100A	-0,091	-0,033	-0,453	-0,097	0,191	0,159	0,398	0,179
T150A	-0,026	-0,029	-0,118	-0,112	0,117	0,121	0,207	0,213
T200A	-0,063	-0,031	-0,003	-0,501	0,140	0,139	0,102	0,703
20 – 40 cm								
T1	-0,082	-0,331	-0,023	-0,367	0,204	0,273	0,149	0,382
TQ	-0,051	-0,117	-0,443	-0,341	0,132	0,118	0,404	0,391
T50S	-0,424	-0,009	-0,035	-0,583	0,382	0,123	0,160	0,559
T100S	-0,041	-0,074	-0,082	-0,015	0,149	0,192	0,183	0,152
T150S	-0,079	-0,045	-0,031	-0,169	0,182	0,145	0,170	0,213
T200S	-0,121	-0,098	-0,007	-0,732	0,195	0,192	0,104	0,828
T50A	-0,039	-0,042	-0,011	-0,009	0,142	0,135	0,121	0,120
T100A	-0,019	-0,267	-0,305	-0,011	0,133	0,205	0,300	0,111
T150A	-0,056	-0,029	-0,096	-0,198	0,143	0,128	0,191	0,204
T200A	-0,032	-0,103	-0,015	-0,221	0,131	0,197	0,153	0,234

Mais uma vez observa-se que os parâmetros como constante de hidrólise, caráter intermediário ou mole de Pearson, configuração eletrônica, entre outros, promovem a mobilização de todos os íons, acentuando este comportamento para íons  $Ni^{2+}$ , e estabelecendo um elevado risco ambiental.

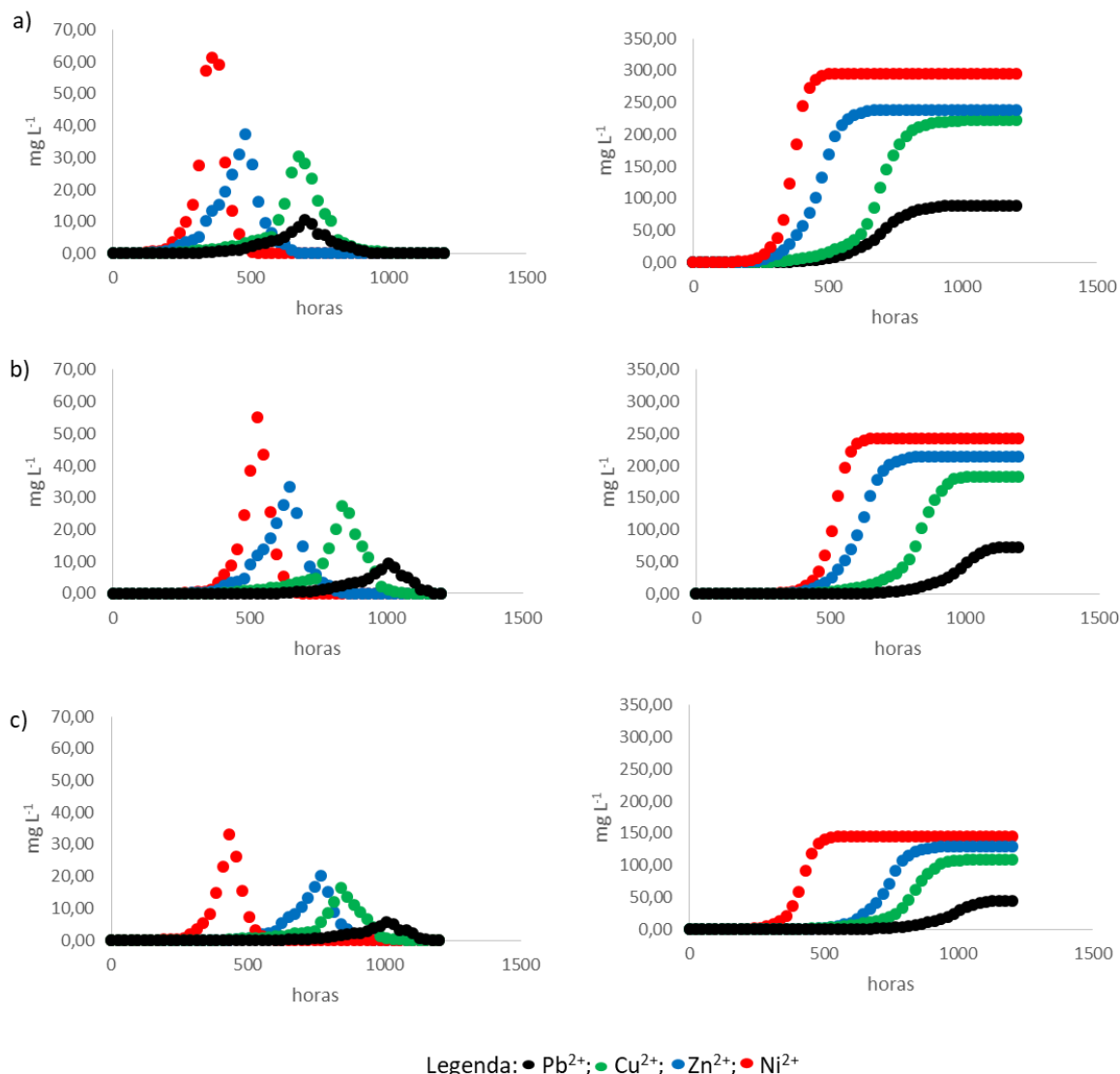
## 5.6 Cinética de dessorção

O perfil de saída do íons metálicos estudados pode ser analisado nas Figuras 8 (DLS) e 9 (CA). É possível observar que para ambos tratamentos o primeiro íon metálico que dessorve é o  $\text{Ni}^{2+}$ , seguido de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e por último  $\text{Pb}^{2+}$ , ficando o  $\text{Pb}^{2+}$  praticamente retido no solo. Esses resultados são consistentes com os dados de sorção e dessorção observados nas seções 5.2 e 5.5.

**Figura 8** – Comportamento cinético de dessorção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  para os tratamentos utilizando DLS; a) T1, b) T100S e c) T200S



**Figura 9** – Comportamento cinético de dessorção dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  para os tratamentos utilizando CA; a) T1, b) T100A e c) T200A

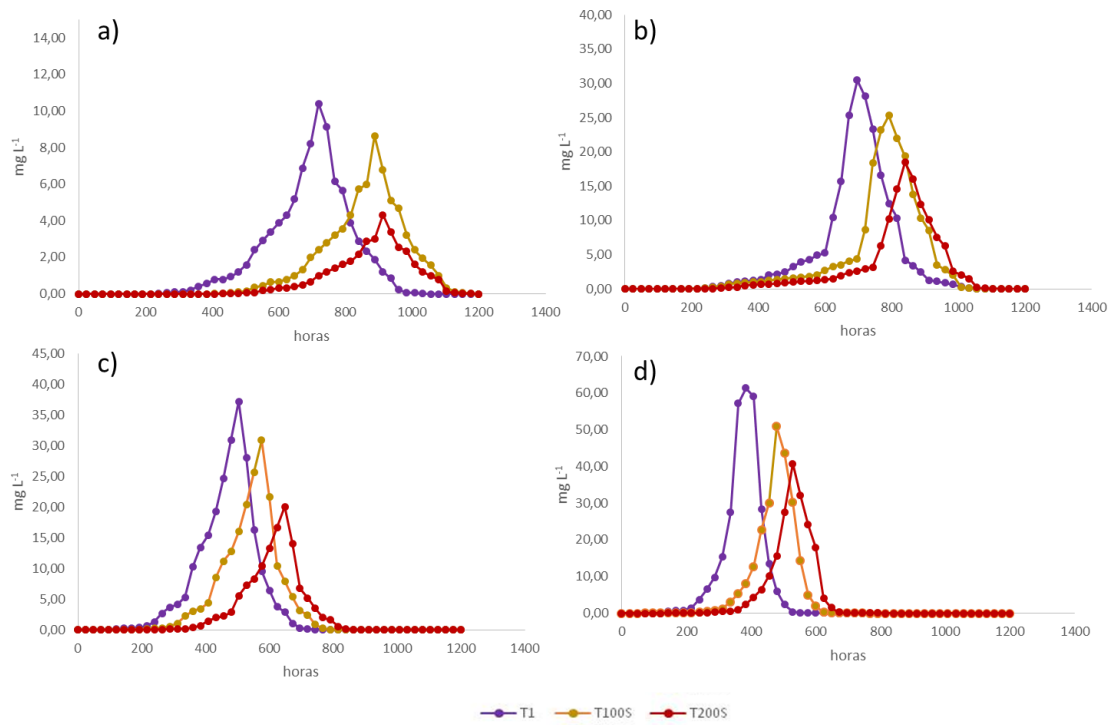


Para o tratamento T1, sem adição de dejetos, houve dessorção de 92% de  $Ni^{2+}$ , cuja concentração máxima dessorvida se deu após 384 h. Com relação ao  $Zn^{2+}$ , 88% do que foi adicionado acabou dessorvendo e o pico máximo ocorreu com 504 h. Para o  $Cu^{2+}$ , 70% da concentração inicialmente adicionada dessorveu e o máximo foi atingido após 696 h de experimento. O  $Pb^{2+}$  apresentou um elevado grau de retenção. Apenas 8% do adicionado dessorveu e o máximo de concentração observado foi após 720 h.

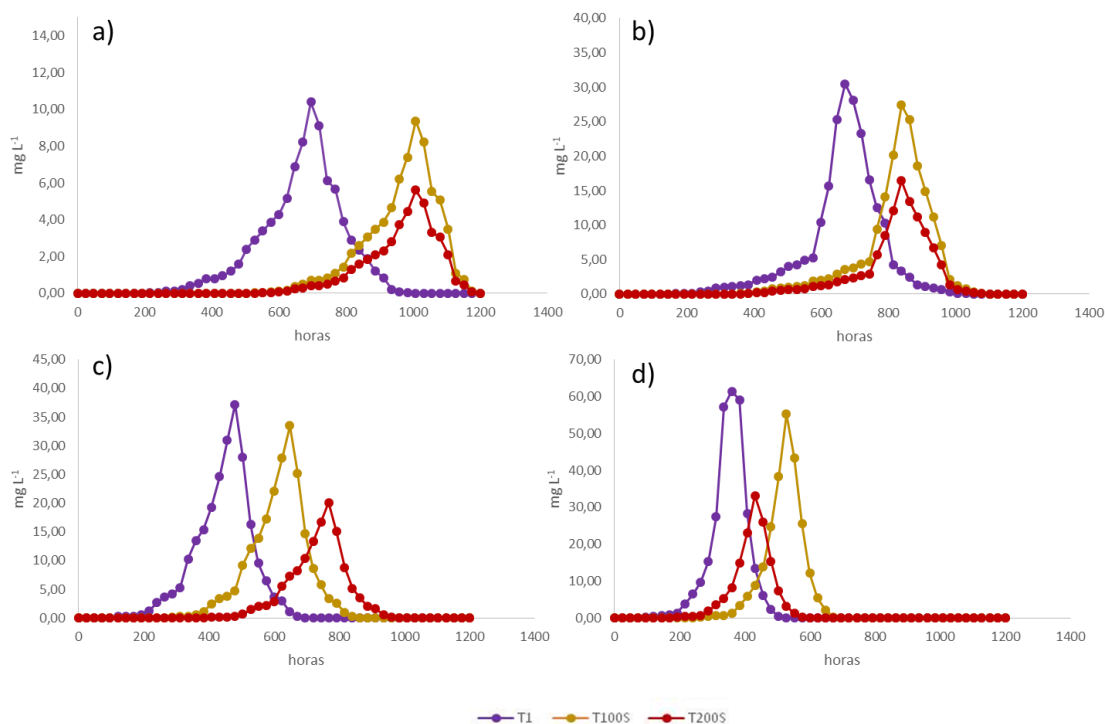
Para os tratamentos utilizando dejetos, foi observada uma diminuição nas porcentagens dessorvidas para todos os metais, e portanto maior retenção no solo, um comportamento já observado nos ensaios de sorção e dessorção por batelada. Quanto maior a dose, maior a taxa de retenção (%). Também constatou-se aumento no tempo de

retenção dos metais, sendo o equilíbrio atingido em um tempo maior para todos os casos. A mudança quanto a porcentagem retida e o tempo de retenção com a aplicação de dejetos fica mais evidente quando se analisa cada metal de maneira isolada, comparando os diferentes tratamentos (Figuras 10 e 11).

**Figura 10** – Comportamento cinético de dessorção dos íons a)  $Pb^{2+}$ , b)  $Cu^{2+}$ , c)  $Zn^{2+}$  e d)  $Ni^{2+}$  comparando os tratamentos utilizando T1, T100S e T200S



**Figura 11** – Comportamento cinético de dessorção dos íons a)  $Pb^{2+}$ , b)  $Cu^{2+}$ , c)  $Zn^{2+}$  e d)  $Ni^{2+}$  comparando os tratamentos utilizando T1, T100A e T200A



É possível observar que a adição de dejetos promoveu um aumento no tempo de retenção de todos os metais e o aumento na dose dos dejetos promove também um aumento na porcentagem retida de cada metal (Tabela 9).

**Tabela 9** – Dessorção após 1200 horas (%) para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  e os respectivos tempos para atingir o pico máximo de dessorção

Trat.	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$
	% de dessorção				Tempo equilíbrio (h)			
<b>T1</b>	8,4	70,4	87,7	91,8	912	960	672	504
<b>T100S</b>	6,8	61,2	71,1	72,2	1056	984	720	600
<b>T200S</b>	3,3	42,3	46,2	59,2	1032	1008	840	672
<b>T100A</b>	6,9	58,3	79,0	75,5	1104	960	792	648
<b>T200A</b>	4,1	34,4	47,4	45,3	1128	984	912	552

A partir da quantificação da concentração dos íons metálicos na fase líquida de cada tempo da sorção/dessorção fracionada, foi possível indicar quais os íons mais móveis nos tratamentos, e posteriormente aplicar a modelagem matemática ao comportamento de dessorção.

Os dados do estudo cinético foram ajustados com equações cinéticas lineares e não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e em seguida o melhor modelo com capacidade para a previsão dos parâmetros ajustáveis foi selecionado (Tabela 10). Entre os modelos, são apresentados apenas os ajustes de pseudo-segunda ordem, Eq. (3), sendo o que resultou em maiores valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

na qual  $t$  é o tempo de retenção do íon metálico no solo,  $k_2$  a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e  $q_e$  a quantidade dos íons metálicos sorvidos.

**Tabela 10** – Parâmetros obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem do estudo cinético de dessorção (valores de  $k_2 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

Tratamento	$\text{Pb}^{2+}$		$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}$	
	$k_2$	$R^2$	$k_2$	$R^2$	$k_2$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
T1	1,23	0,9456	2,01	0,9234	3,56	0,9243	7,14	0,9452
T100S	1,01	0,9244	1,75	0,9533	3,04	0,9542	6,75	0,9488
T200S	0,88	0,9345	1,15	0,9782	2,89	0,8748	6,44	0,9743
T100A	0,93	0,8934	1,33	0,9238	3,25	0,9333	7,11	0,9321
T200A	0,85	0,9123	1,03	0,8834	3,12	0,9572	6,83	0,9877

Os resultados de  $k_2$  a partir do modelo de pseudo-segunda ordem seguem a seqüência  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ . Uma correlação indireta é observada entre os valores de  $k_2$  e  $t$ , sendo que menores valores de  $k_2$  promovem um maior tempo de retenção. Os resultados mostram íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  como mais retidos e íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  como mais móveis ao longo do experimento.

## 5.7 Balanço de massas

A partir dos dados da cinética de dessorção, levando em conta a porcentagem de dessorção e da concentração de cada íon retido após o estudo cinético de dessorção (Tabela 11), pôde-se fazer um balanço de massas.

Aspectos considerados no balanço de massas:

- A quantidade total adicionada do metal, ou que ficou retida no solo, ou que desorveu;
- Como a leitura de cinética de desorção foi realizada a cada 100 mL, em valores absolutos, divide-se o total por 10;
- Como o experimento foi montado utilizando 1 kg de solo, a concentração do metal no solo em  $\text{mg kg}^{-1}$  é igual à massa contida do metal no solo.

Portanto, a equação geral do balanço de massas resulta:

$$\sum[M]_{\text{solo inicial}} + \text{massa } M_{\text{adicionado}} = (\sum[M]_{\text{solo final}} - \sum[M]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de desorção}}}{10}$$

sendo  $\sum[M]$  a somatória (0 – 10 cm, 10 – 20 cm e 20 – 40 cm) da concentração do íon metálico, massa  $M$  a quantidade do íon adicionado e  $\sum_{\text{cinética de desorção}}$  a somatória das concentrações resultantes em solução do experimento de cinética.  $(\sum[M]_{\text{solo final}} - \sum[M]_{\text{solo inicial}})$  é quantidade de íon retida no solo. A tabela 11 mostra os valores de concentração dos íons antes de iniciar e após terminar o estudo cinético de desorção.

Levando em consideração todas as profundidades para cada tratamento, as concentrações reais dos metais adicionados foram ( $\text{meq L}^{-1}$ ;  $\text{mg L}^{-1}$ ):  $\text{Pb}^{2+}$  (10,15;1054,15),  $\text{Cu}^{2+}$  (9,92;315,32)  $\text{Zn}^{2+}$  (8,30;271,52) e  $\text{Ni}^{2+}$  (10,95;321,46). Como foram adicionados 100 mL da solução, em valores absolutos de massa de cada metal adicionado:  $\text{Pb}^{2+} = 105,41 \text{ mg}$ ,  $\text{Cu}^{2+} = 31,53 \text{ mg}$ ,  $\text{Zn}^{2+} = 27,15 \text{ mg}$  e  $\text{Ni}^{2+} = 32,14 \text{ mg}$ . Apresentado uma memória de cálculo no ANEXO 2.

**Tabela 11** – Concentração de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em  $mg\ kg^{-1}$  no solo antes (inicial) e após (final) o estudo cinético de dessorção

Trat.	$Pb^{2+}_i$	$Cu^{2+}_i$	$Zn^{2+}_i$	$Ni^{2+}_i$	$Pb^{2+}_f$	$Cu^{2+}_f$	$Zn^{2+}_f$	$Ni^{2+}_f$
0 – 10 cm								
<b>T1</b>	1,42	27,83	2,88	0,37	69,00	55,07	5,40	0,61
<b>T100S</b>	1,57	29,04	19,31	0,35	70,54	58,12	26,98	1,02
<b>T200S</b>	1,69	32,62	35,36	0,44	73,25	66,62	53,07	1,67
<b>T100A</b>	1,50	28,12	21,34	0,31	70,23	56,85	32,41	0,98
<b>T200A</b>	1,62	30,21	39,42	0,40	72,06	64,58	58,38	1,95
10 – 20 cm								
<b>T1</b>	1,54	25,54	2,62	0,26	19,06	53,01	5,51	0,97
<b>T100S</b>	1,56	25,45	4,43	0,27	20,11	54,49	16,36	2,54
<b>T200S</b>	1,38	27,73	9,02	0,30	20,75	61,93	30,09	4,15
<b>T100A</b>	1,41	26,14	5,01	0,23	20,02	55,07	17,29	2,09
<b>T200A</b>	1,57	28,44	8,22	0,35	21,77	62,27	30,87	4,92
20 – 40 cm								
<b>T1</b>	1,41	26,01	2,81	0,29	10,06	53,09	6,26	1,36
<b>T100S</b>	1,42	25,91	5,36	0,13	10,24	55,04	17,77	5,09
<b>T200S</b>	1,39	28,03	8,17	0,22	10,57	62,03	30,87	7,69
<b>T100A</b>	1,33	25,10	4,91	0,10	10,13	54,45	17,89	4,18
<b>T200A</b>	1,40	27,39	8,02	0,21	10,50	61,21	32,08	9,96

Legenda: i – inicial (antes do experimento de cinética de dessorção); f – final (após o experimento de cinética de dessorção).

Os valores de erros encontrados no balanço de massas de todos íons ficou entre 1,1% e 8,8%, comprovando que o metal adicionado ao solo, ou foi dessorvido ou ficou retido no solo ao final do experimento.

## 6. CONCLUSÃO

Os estudos de sorção e dessorção realizados demonstraram mobilização de todos os íons, com destaque para zinco e principalmente níquel. Chumbo e cobre têm maior probabilidade de permanecerem retidos no solo, com consequências para a qualidade na produção alimentar e ambiental a longo prazo.

A ausência de grupos funcionais orgânicos no TQ inverteu a sequência na capacidade de sorção dos íons  $Pb^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$  nos tratamentos com dejetos animal para  $Zn^{2+} \approx Pb^{2+} \approx Cu^{2+} > Ni^{2+}$  no TQ, demonstrando a importância da aplicação de dejetos animal em detrimento à adubação química. Embora o  $Zn^{2+}$  apareça como altamente sorvido no TQ, o índice de histerese (IH) e o fator de mobilização (FM) elevados destacam sua elevada mobilidade como um fator de disponibilidade nutricional para plantas.

O aumento nas doses de dejetos líquido de suíno e cama de aviário promoveu um aumento nos sítios de sorção, resultando em maiores valores de capacidade máxima de sorção para todos os metais estudados. A adição de dejetos de animais promoveu um aumento no tempo de retenção de todos os íons. Da hipótese lançada sobre a modificação na mobilidade de um íon pela adição de dejetos animais, como o de suínos e aves, ficou demonstrada uma maior retenção de metais na medida que se aumenta as doses dos dejetos. Contudo, o experimento cinético demonstrou mobilidade e disponibilização de íons essenciais às plantas, como  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , e retenção do íon tóxico  $Pb^{2+}$ , para o qual se quer evitar mobilização e consequente aumento de risco ambiental.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABPA - Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína. **Mercado Externo de Carne Suína.** Disponível em: <<http://www.abipecs.org.br/pt/estatisticas/mercado-externo.html>> Acesso em: 17 outubro de 2016.

ALLOWAY, B. **Heavy Metals in Soils**, 1st Edition. Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1995.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution.** 2 ed. London: Chapman & Hall, 395 p., 1997.

ALTIN, O.; ÖZBELGE, H.Ö.; DOĞU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-claymineral interactions. **J. Colloid Interface Sci.**, 130:130-140, 1998.

ALVES, A. A. **Fontes alternativas de cama de frangos para alimentação de ruminantes.** 1991. Dissertação de Mestrado em Zootecnia, Universidade Federal do Ceará - UFC. Fortaleza, 1991.

ANDRIGUETTO, J. M.; PERLY, L.; MINARDI, I.; GEMAEL, A.; FLEMMING, J. S.; SOUZA, G. A. de; BONA FILHO, A. **Nutrição animal: as bases e os fundamentos da nutrição animal.** v. 2, 395p. São Paulo: Ed. Nobel. 2002.

ATKINS, P. W.; **Physical Chemistry;** Oxford University Press; Oxford, 1994.

BASSO, C. J. **Perdas de nitrogênio e fósforo com aplicação no solo de dejetos líquidos de suínos.** Tese de Doutorado. Curso de Pós - graduação e m Agronomia. UFSM, Santa Maria 125 f. 2003.

BLUM LEB; AMARANTE CVT; GÜTTLER G; ET al. Produção de moranga e pepino em solo com incorporação de cama aviária e casca de pinus. **Horticultura Brasileira**, v. 21, p. 627-631, 2003.

BORGES, R. **Aplicação de resíduos URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn.** 2007. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo). Mestrado, Área de Concentração em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CARSON, T. L. Toxic Minerals, Chemicals, Plants and Gases. In: LEMAN et al. **Diseases of Swine.** 17. ed.. London: Ed. Wolfe, 1992, 1021 p.

CHASE, C., M.; DUFFY, W. Lotz. 1991. Economic Impact of Varying Swine Manure Application Rates on Continuous Corn. **Journal of Soil and Water Conservation.** 46:460- 464.

CHOUHDARY, M.; BAILEY, L. D.; GRANT, C. A. Review of the use of swine manure in crop production: effects on yield and composition and on soil and water quality. **Waste Management and Reserch,** London. v.14, p.581-595, 1996.

CORRÊA, J. C.; BÜLL, L. T.; PAGANINI, W. S.; GUERRINI, I. A. Disponibilidade de metais pesados em latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** v.43, n.3, p.411-419, 2008.

COSTA, A. M. da et al. Potencial de recuperação física de um latossolo vermelho, sob pastagem degradada, influenciado pela aplicação de cama de frango. **Ciência agrotecnológica.** v.33, p.1991-1998, 2009.

COSTA, S. (Org.). **Metais pesados em solos:** ocorrências. Disponível em: <<http://scienceblogs.com.br/geofagos/2008/07/metais-pesados-em-solosocorrencia.php>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

COUTO, C.; NOVAIS, R.F.; TEIXEIRA, J.L; BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L. Níveis críticos de zinco no solo e na planta para o crescimento de milho em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. **R. Bras. Ci. Solo,** 16:79-87, 1992.

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, v.29, n.4, p.657-661, 2006.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE MINAS GERAIS - Departamento de Recursos Naturais Renováveis. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do Triângulo Mineiro**. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS/EPAMIG - DRNR, 1982. 526p.

EVANS, S.D.; GOODRICH, P.R.; MUNTER, R.C. Effects of solid and liquid beef manure and liquid hog manure on soil characteristics and on growth, yield and decomposition of corn. **Journal Environmental Quality**, v.6, p.361-368, 1977.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v.27, n.6, p.849-854, 2004.

FLOGEAC, K.; GUILON, E.; APLINCOURT, M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies. **Geoderma** 139, 180–189. 2007.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Sci Soc. Am. J.**, 65:1115-1121, 2001.

GRÄBER, I.; HANSEN, J. F.; OLESEN, S. E.; PETERSEN, J.; ØSTERGAARD, H. S.; KROGH, L. 2005. Accumulation of Copper and Zinc in Danish Agricultural Soils in Intensive Pig Production Areas. **Danish Journal of Geography**, 105(2):15-22.

GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E. A., ed. **Adsorption of metals by geomedia: Variables, mechanisms, and model applications**. San Diego, Academic Press, 1998. p.209-228.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. **Os metais pesados no solo**. São Paulo: DBO Agrotecnologia, 2009, p. 20-21.

GUIVANTE, J. S.; MIRANDA, C. R. (Org.). **Desafios para o desenvolvimento sustentável da suinocultura: uma abordagem multidisciplinar**. Chapecó - SC: Editora Argos, 2004.

HOODA, P. S.; ALLOWAY, B. J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils. **Geoderma**, v. 84, n. 01, p. 121-134, 1998.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 4th Edition. Harper Collins, New York, USA, 1993.

HUNT, C. B.; **Geology of Soils: Their Evolution, Classification, and Uses**. W. H. Freeman & Co. San Francisco, 1972.

JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, p. 65-79, 1997.

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

KONZEN, E. A. **Manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Circular técnica, n. 6. Concordia-SC, EMBRAPA-CNPSA, 1983.

L'HERROUX, L.; ROUX, L. E. S.; APPRIOU, P.; MARTINEZ, J. 1997. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). **Environmental Pollution**, 97 (1-2), 119-130.

LINDNER, E. A. **Diagnóstico da suinocultura e avicultura em Santa Catarina**. Florianópolis: FIESC-IEL, 1999 1 CD-ROM.

LOPES, C. M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação do pH**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba – SP: USP. 57 a 68p., 2009.

MATIAS, J. L.; MOREIRA, I. C. L.; CERETTA, C. A.; POCOJESJI, E.; GIROTTO, E.; TRENTIN, E. E. **Lixiviação de cobre, zinco e manganês no solo sob aplicação de dejetos líquidos de suínos**. FERTIBIO 2004, 19 a 23 jul., Lages-SC, CD-ROM. p. 4, 2004.

MATTIAS, J. L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. 2006.150 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação de Ciências do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

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

MENEZES, et al. In: Aproveitamento de resíduos orgânicos para a produção de grãos em sistema de plantio direto e avaliação do impacto ambiental. **Revista Plantio Direto**, p.30–35, 2003.

MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A. In: Meurer, E.J **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 73-99, 2006.

MOREIRA, C. S. *et al.* Nickel adsorption in two Oxisols and an Alfisol as affected by pH, nature of the electrolyte, and ionic strength of soil solution. **Journal of Soils and Sediments**, v. 08, n. 06, p. 442-451, 2008.

MOUTA, E. R.; MELO, W. J.; SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção de selênio em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n.32, p.1033-1041, 2008.

NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 20, n. 01, p. 5-9, 1998.

NASCIMENTO, C. W. A. **Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos.** (Tese de Doutorado) Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. 60p., 2001.

NASCIMENTO, C. W. A.; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 03, p. 299-311, 2006.

NRC - National Research Council. **Nutrient Requirements of Swine: 10th Revised Edition.** Washington, DC: The National Academies Press, 1998.

OLIVEIRA, E; PARAZOTTO, M.L.V. **Características e uso fertilizante do esterco de suíno.** Londrina, IAPAR, 1994. 24p. (IAPAR. Circular, 83).

OLIVEIRA, P. A. V. Programas eficientes de controle de dejetos na suinocultura. **In: Congresso Latino Americano de Suinocultura**, 1. 2002, Foz do Iguaçu. Anais. Concordia: Embrapa suínos e aves, 2002, p. 143-158.

OLIVEIRA, P. A. V. Impacto ambiental causado pela suinocultura. **In: Congresso Internacional de Zootecnia**, V. Congresso Nacional de Zootecnia, XII, 2003, Uberaba. Anais. Uberaba-MG: ZOOTEC, p.143-161, 2003.

OLIVEIRA, P. A. V. **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas.** Concordia: Embrapa suínos e aves, 2004.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F. M.; ZEMPULSKI, H. da C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade.** Londrina, Iapar, (Circular, 76), 1992.

PEDROTTI, A.; MELLO JÚNIOR, A. V. **Avanços em ciência do solo: a física do solo na produção agrícola e qualidade ambiental**, UFS, Aracajú, Brasil, 2009.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesq. Agropec. Bras.**, 36:1077-1084, 2001.

POMBO, L. C. A. Sorção de cádmio em solos do Estado do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, 19:19-24, 1995.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-c.; ZHANG, Q.-j.; ZHANG, W.-m.; ZHANG, Q.-x. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, Springer, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 33, p. 16514–16525, 2006.

SAHA, U.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminium- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 66, 117–128, 2002.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H.C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; OLIVEIRA, J. B. de; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. (Ed.). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3 ed. Brasília: Embrapa, 353p., 2013.

SCHNITZER, M.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1969**, 33, 75.

SELIM, H. Modeling the transport and retention of organic nonlinear equilibrium or kinetic reactivity of SO<sub>4</sub> in soils. **Advances in Agronomy**, v. 47, p. 331-384, 1992.

SILVA, E.C.; FERREIRA, S.M.; SILVA, G.P. et al. Épocas e formas de aplicação de nitrogênio no milho sob plantio direto em solo de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, n.5, p.725-733, 2005b.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 277 p., 1989.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **J. Colloid Interface Sci.** 290, 28–38, 2005.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. John Wiley and Sons, New York. 428 pp., 1992.

TABATABAI, M. A.; SPARKS, D. L.; AL-AMOODI, L.; DICK, W. et al. **Chemical processes in soils**. USA: Soil Science Society of America Inc., 2005.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 147p. (Boletim Técnico, 5).

THIBODEAUX, L. J.; MACKAY, D. **Handbook of chemical mass transport in the environment**. USA: CRC Press, 2010.

USDA, United States Department of Agriculture. Available in: <<http://www.usda.gov>>  
Accessed on: July 29, 2020.

WANG, J. J.; HARRELL, D. L. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. **Soil Science Society America Journal**, v. 69, n. 04, p. 1036-1046, 2005.

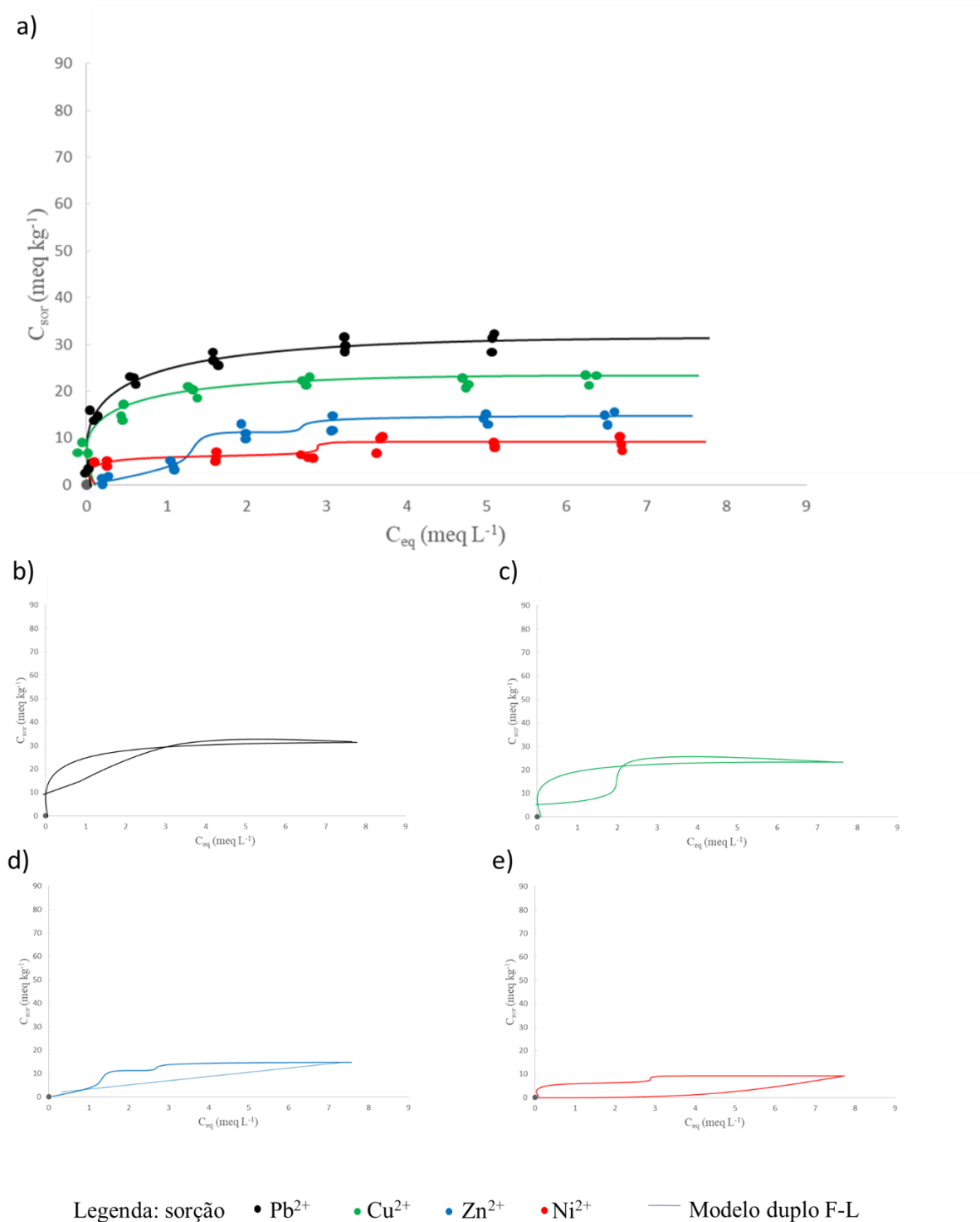
WASAY, S. A.; BARRINGTON, S. F.; TOKUNAGA, S. Remediation of soils polluted by heavy metal using salts of organic acids and of soils polluted by heavy metal using salts of organic acids and chelating agents. **Environmental Technology**, v. 19, n.3, p. 369-380, 1998.

YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 505 p., 1997.

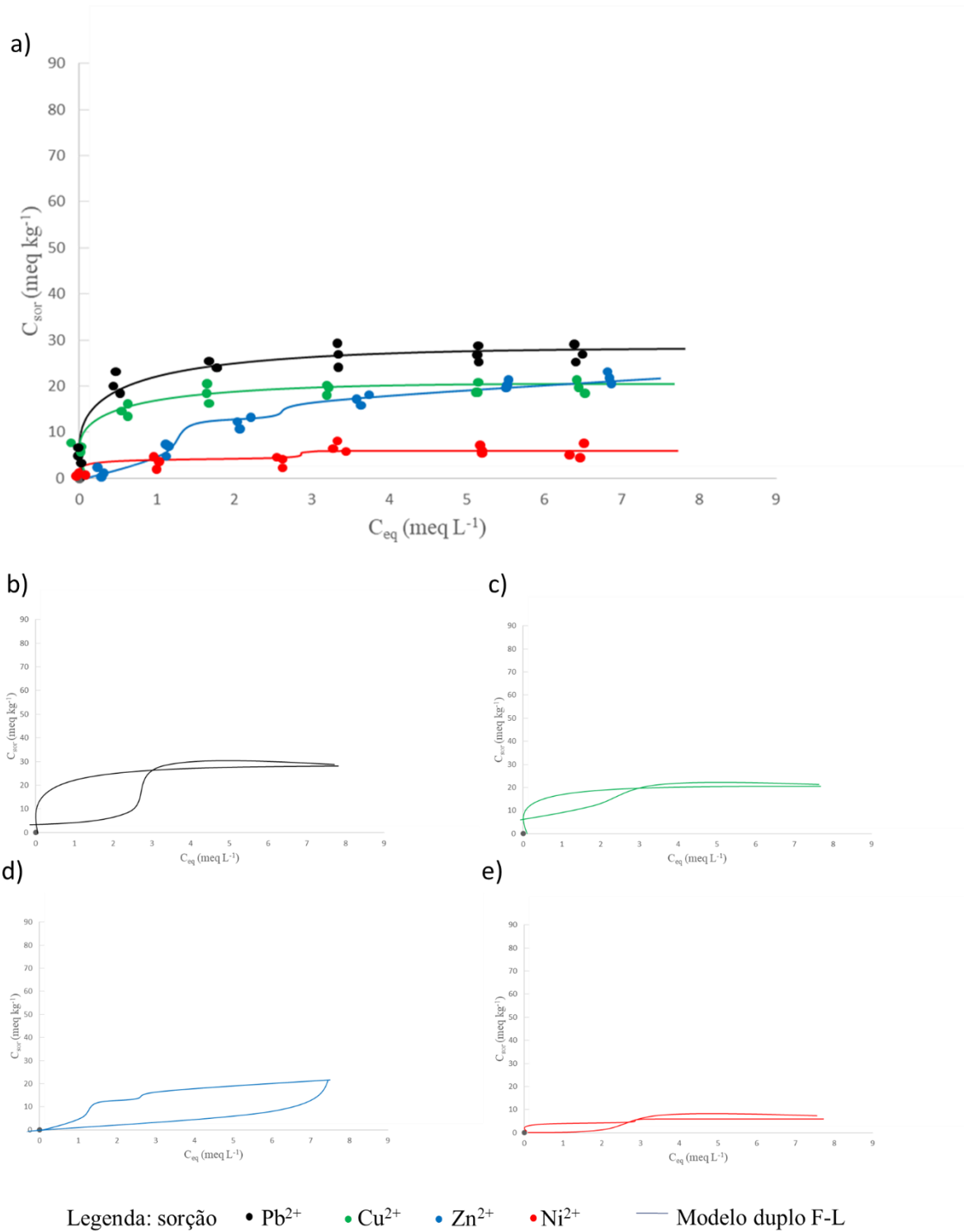
## 8. ANEXOS

### 8.1 Isotermas de Sorção/Dessorção

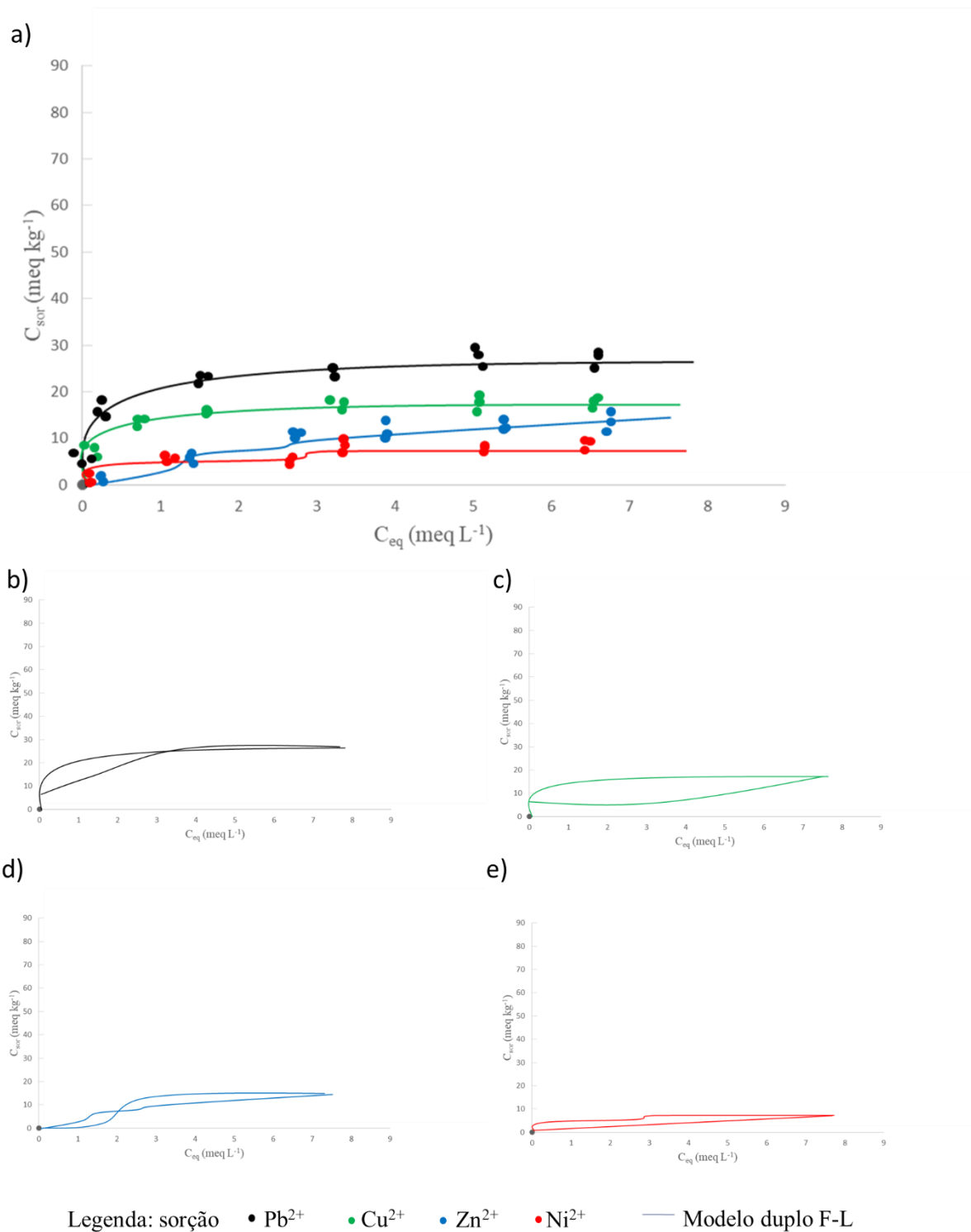
**Figura 12** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T1 e na profundidade 0 – 10 cm



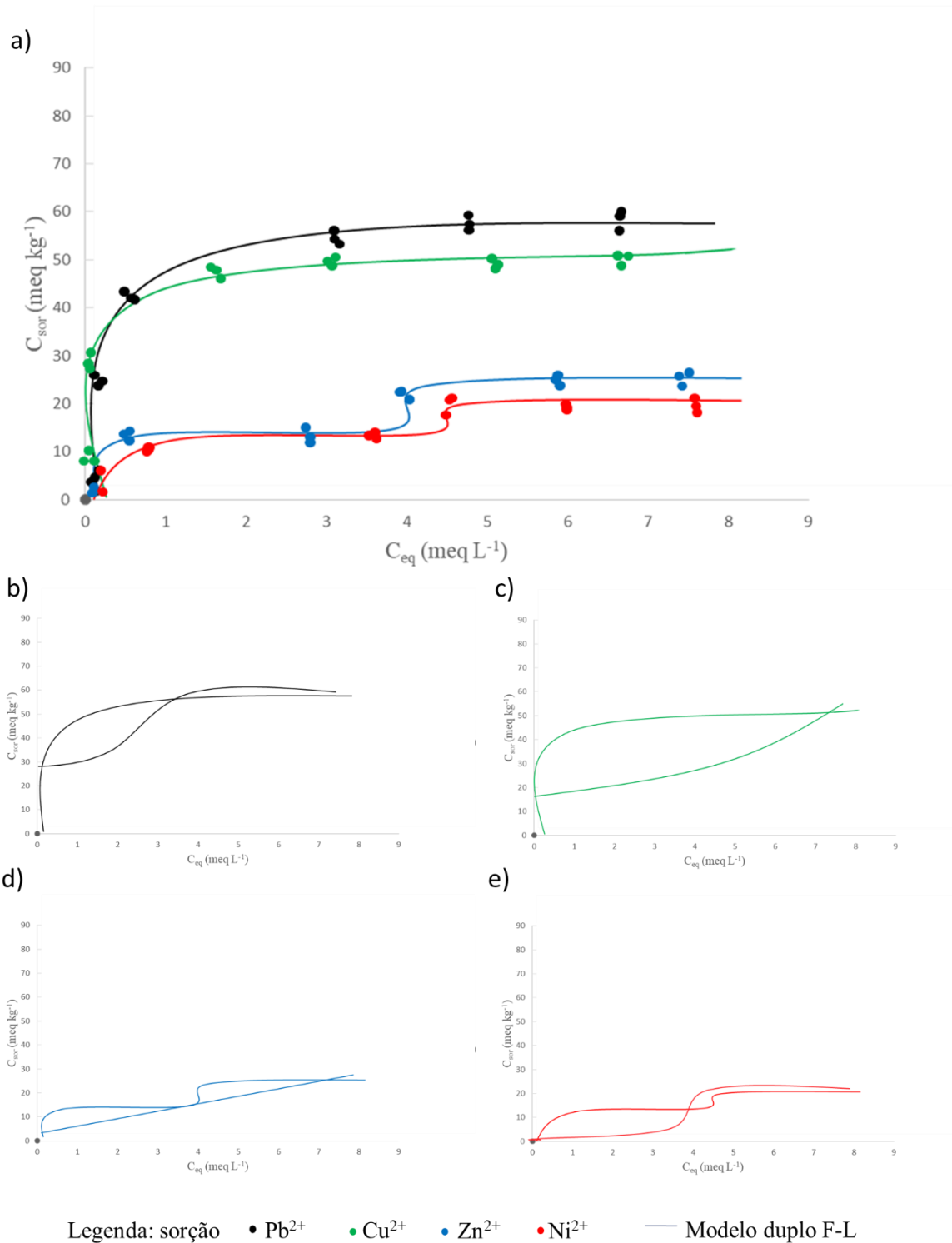
**Figura 13** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T1 e na profundidade 10 – 20 cm



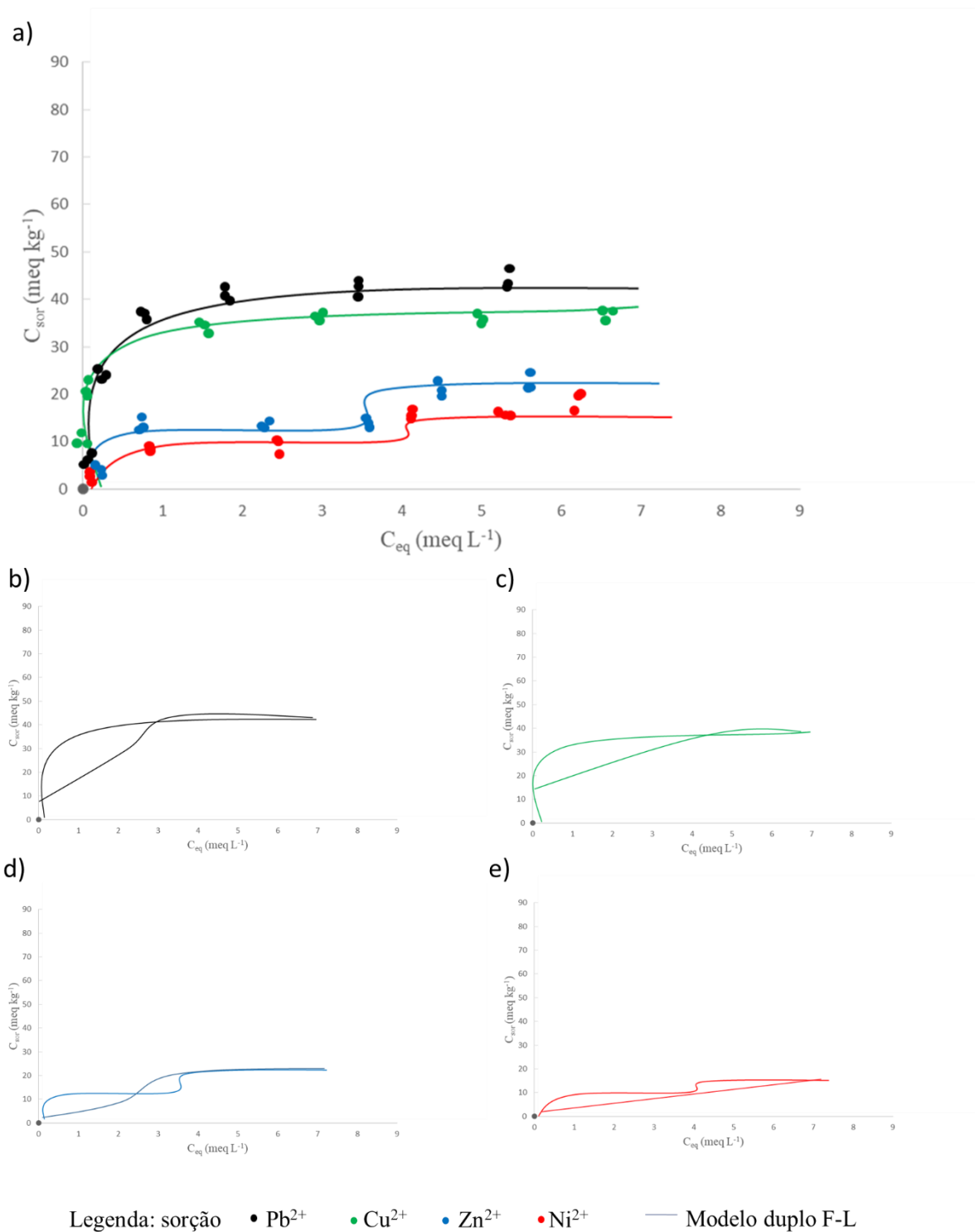
**Figura 14** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T1 e na profundidade 20 – 40 cm



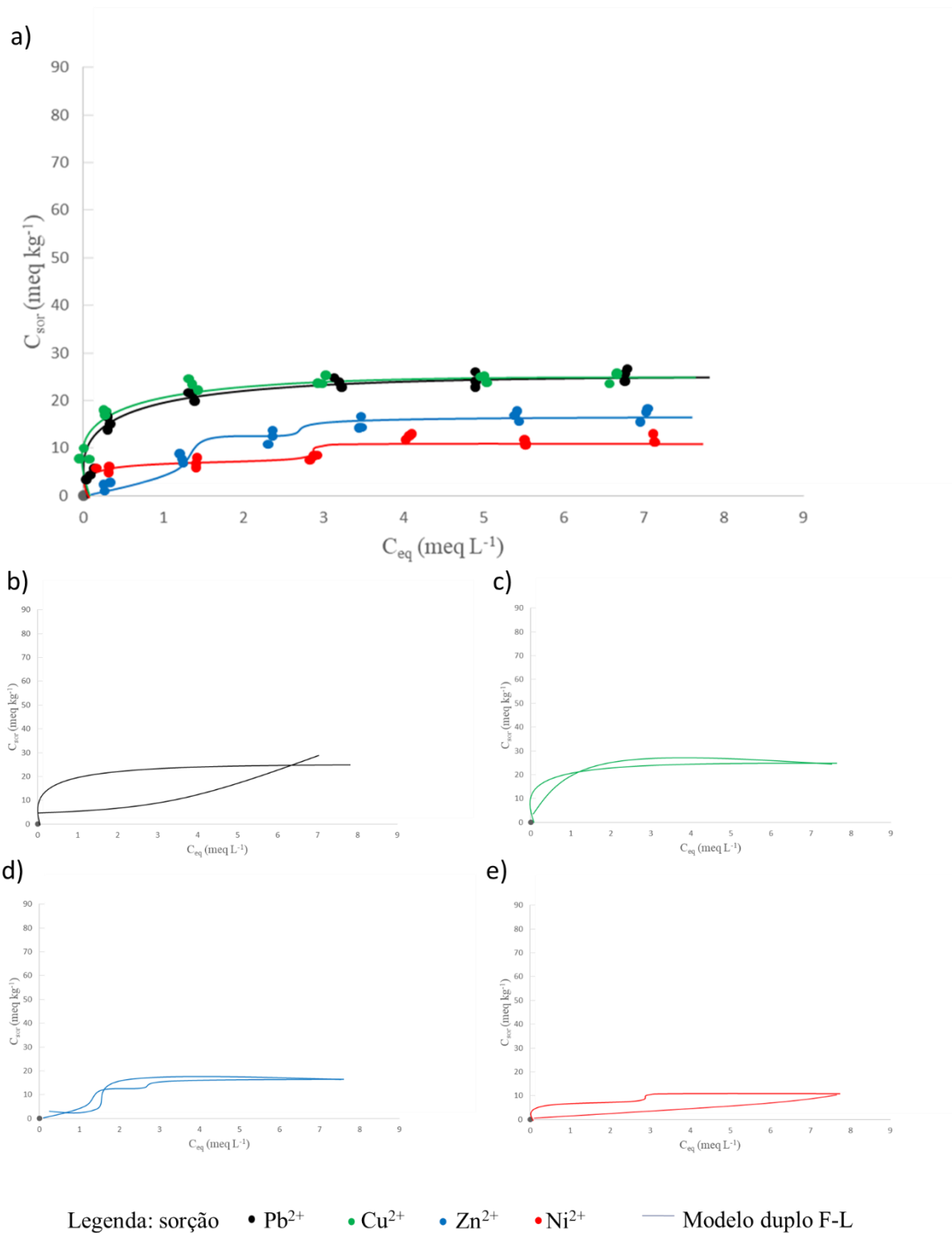
**Figura 15** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50S e na profundidade 0 – 10 cm



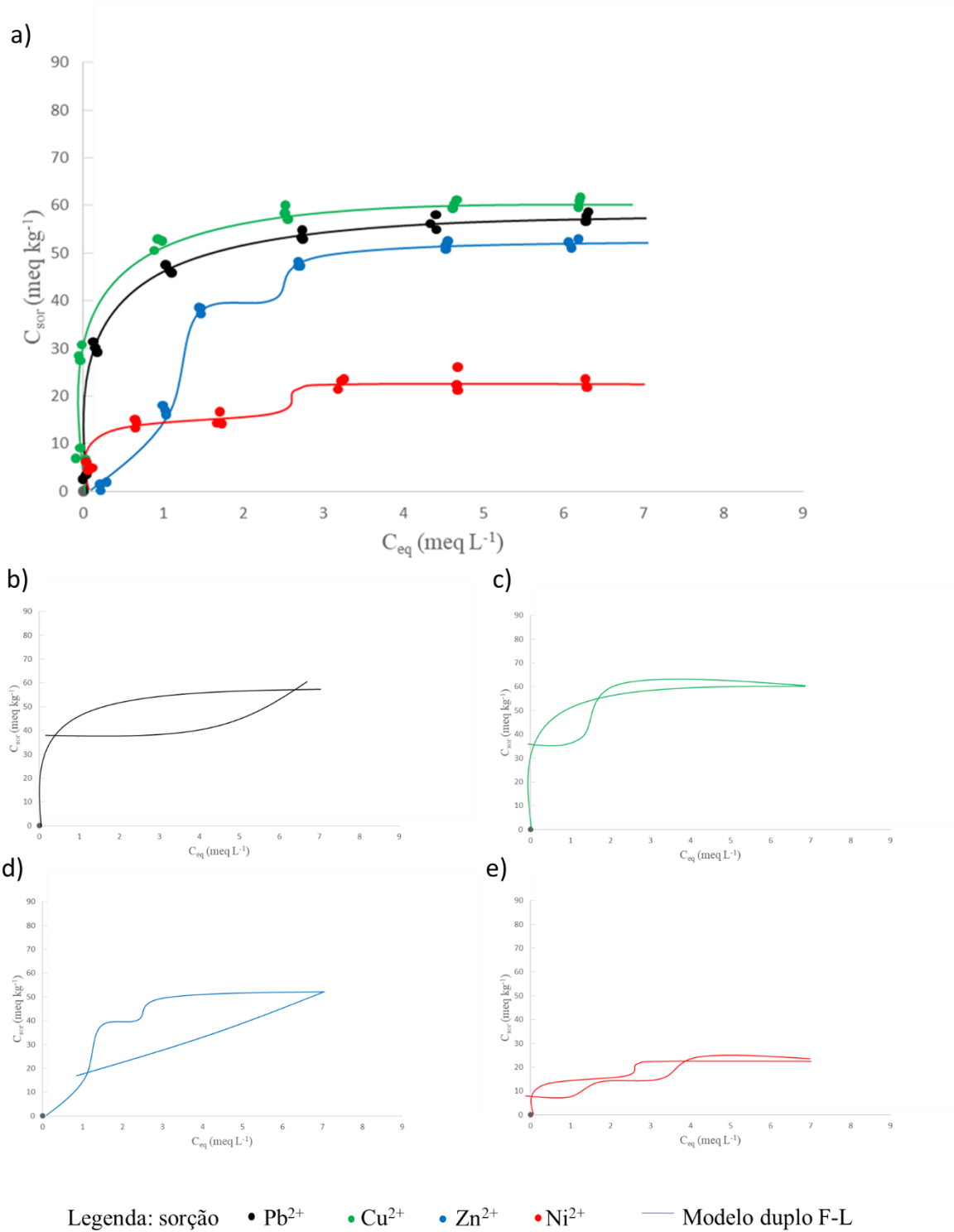
**Figura 16** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50S e na profundidade 10 – 20 cm



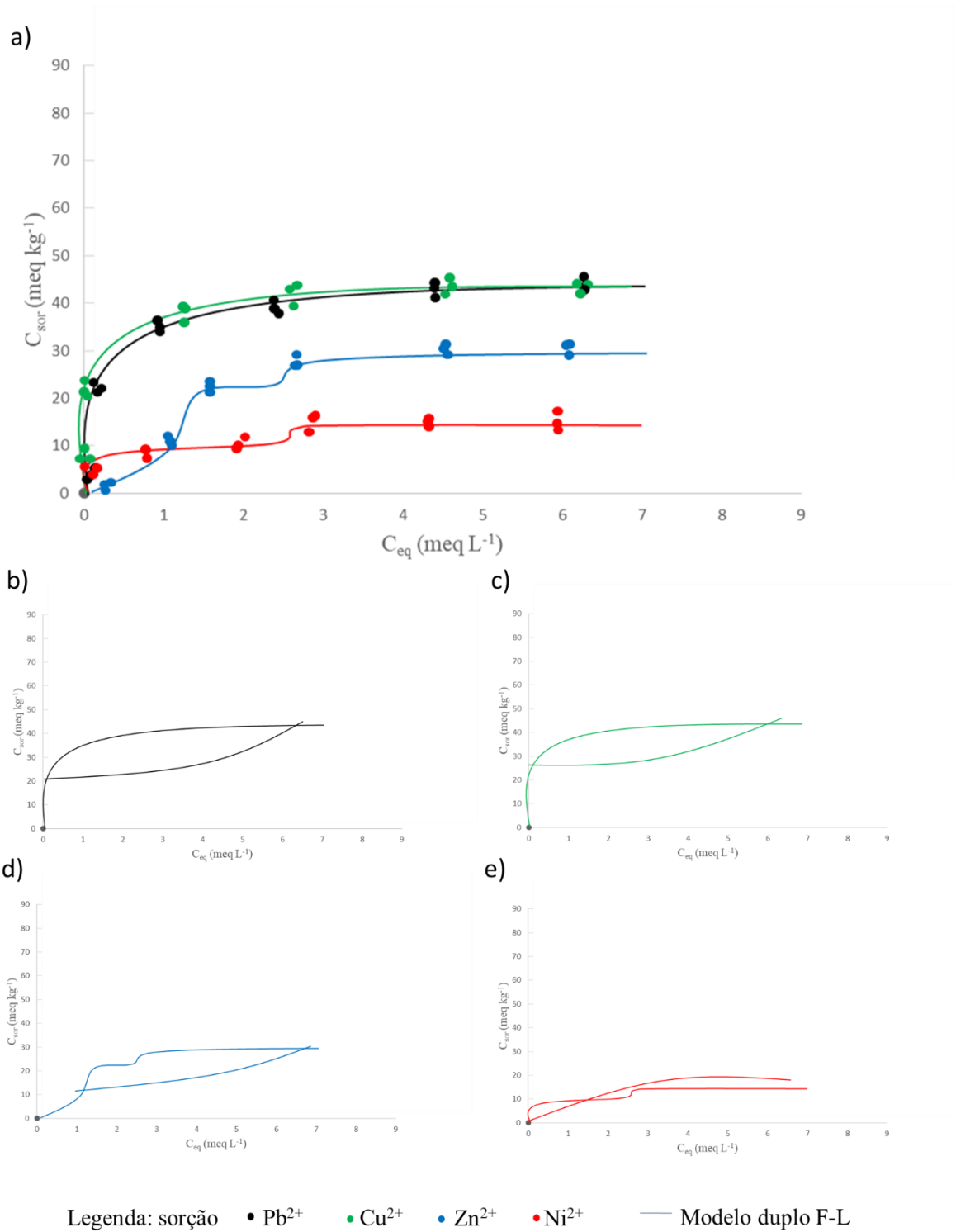
**Figura 17** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50S e na profundidade 20 – 40 cm



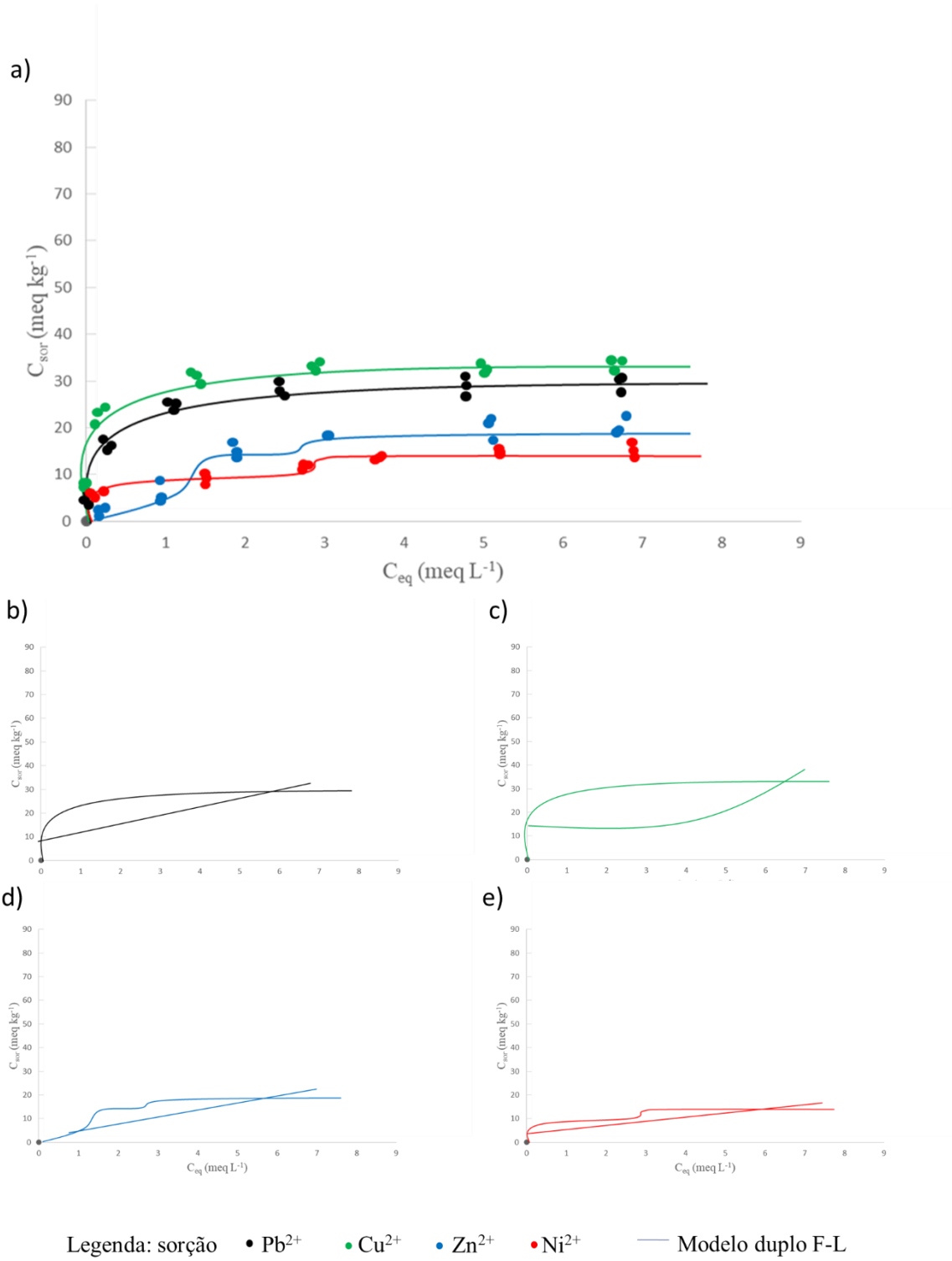
**Figura 18** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100S e na profundidade 0 – 10 cm



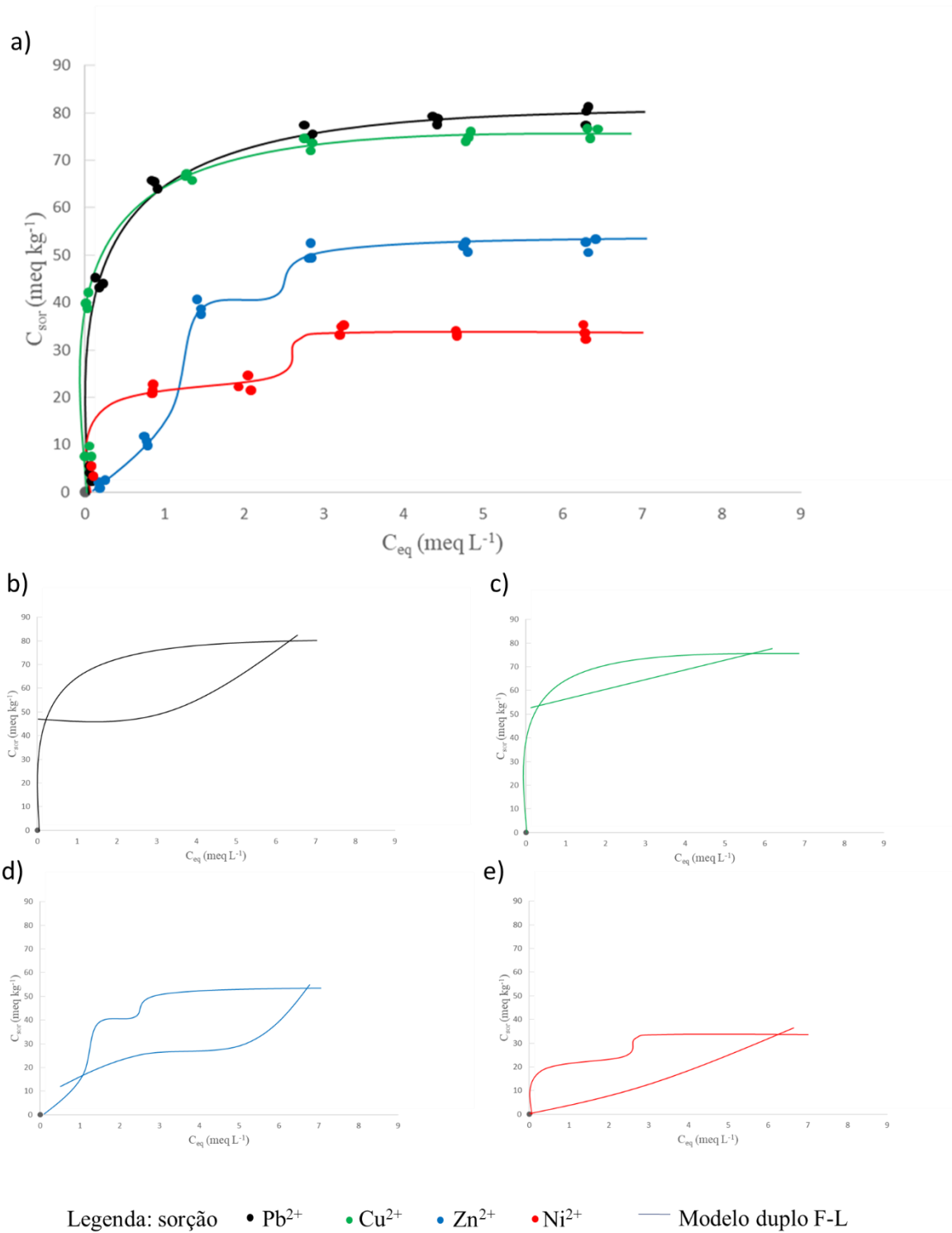
**Figura 19** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100S e na profundidade 10 – 20 cm



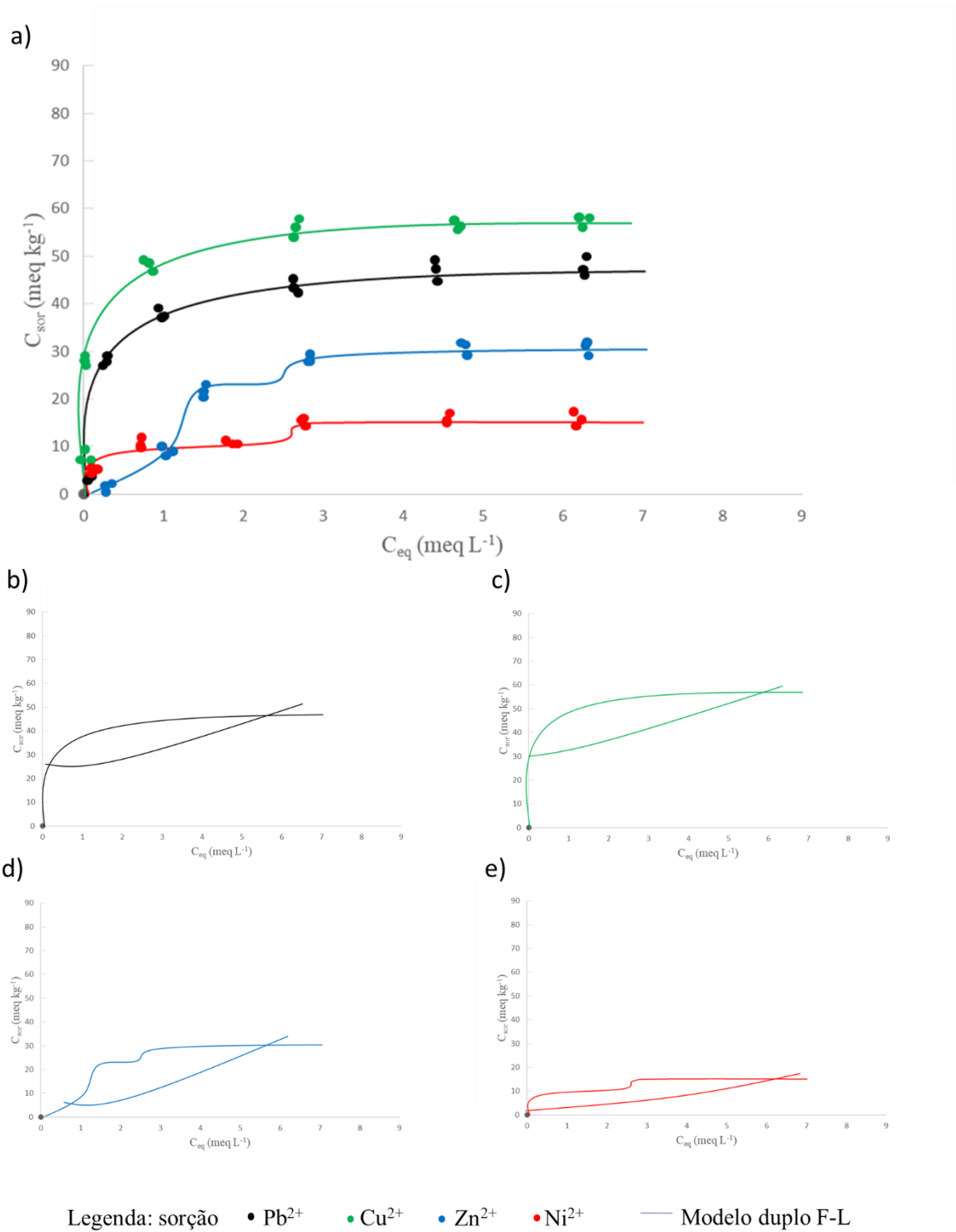
**Figura 20** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100S e na profundidade 20 – 40 cm



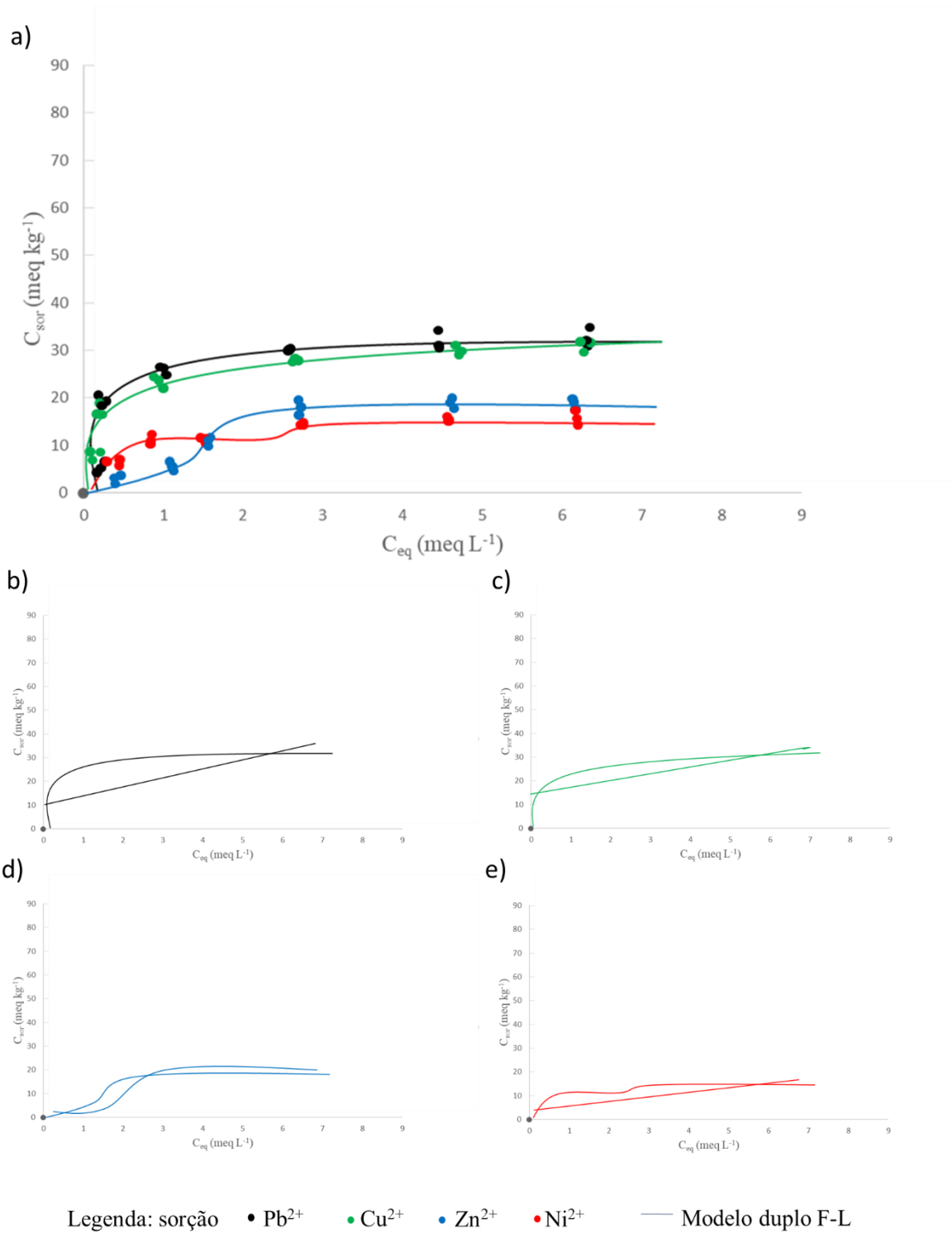
**Figura 21** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150S e na profundidade 0 – 10 cm



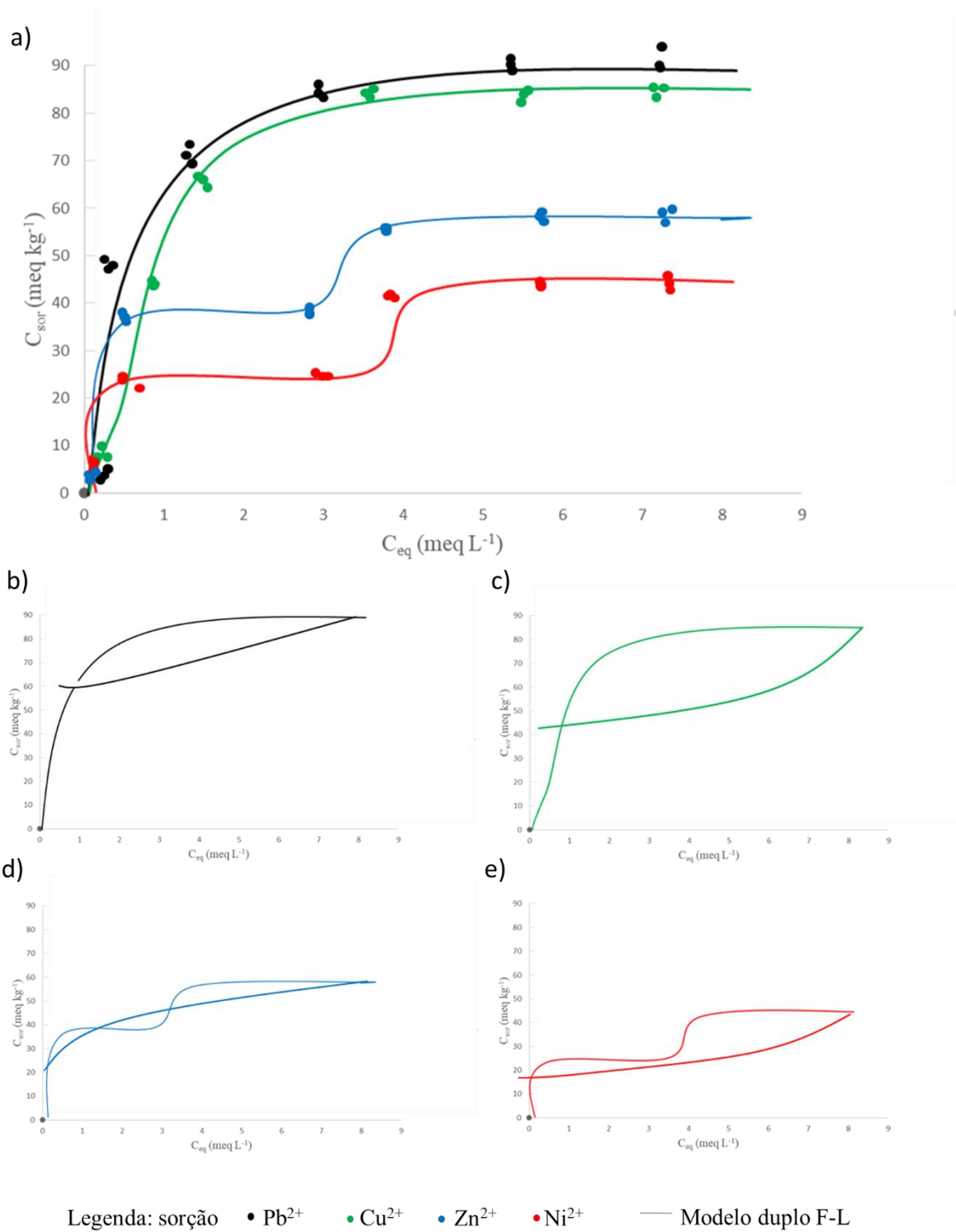
**Figura 22** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150S e na profundidade 10 – 20 cm



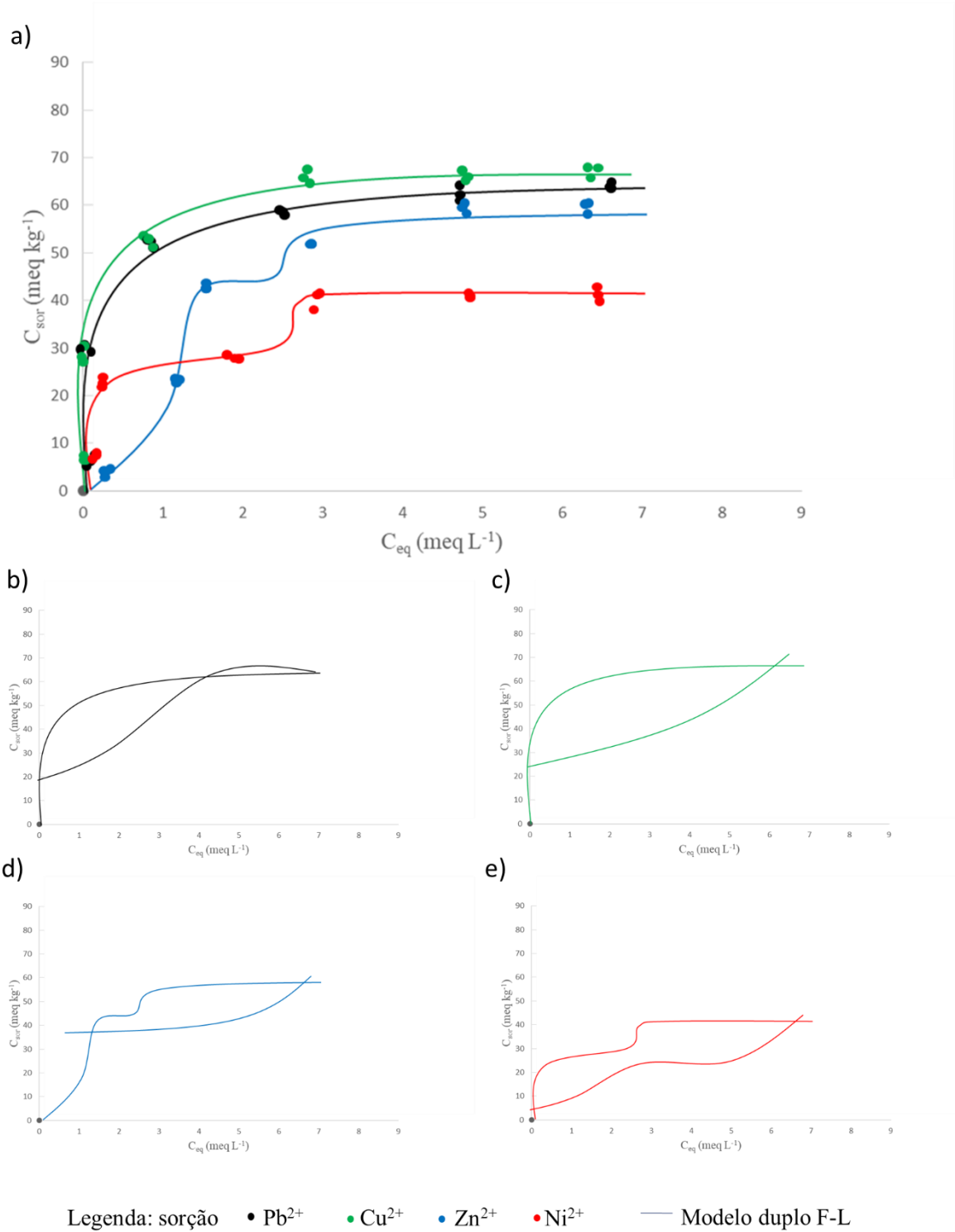
**Figura 23** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150S e na profundidade 20 – 40 cm



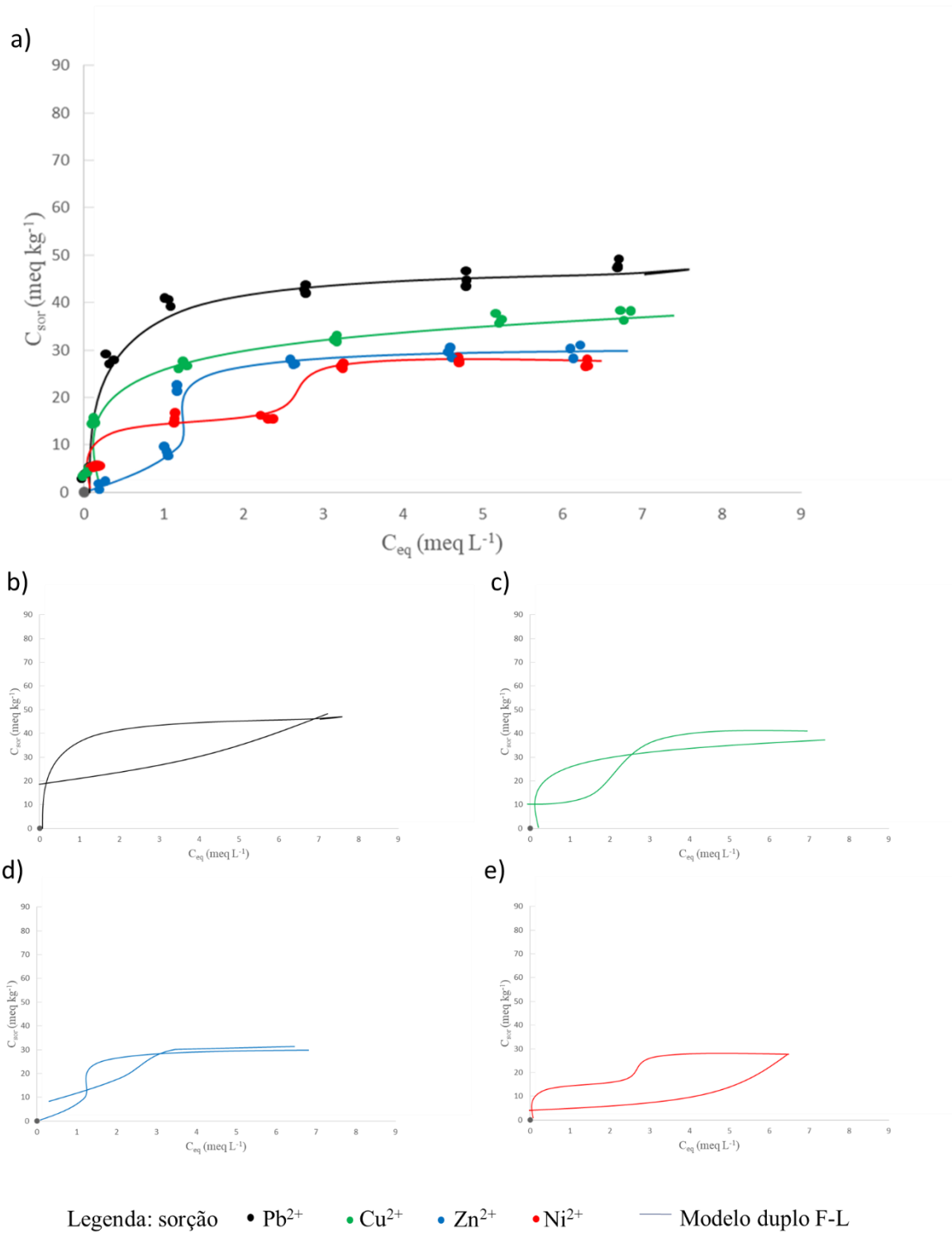
**Figura 24** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200S e na profundidade 0 – 10 cm



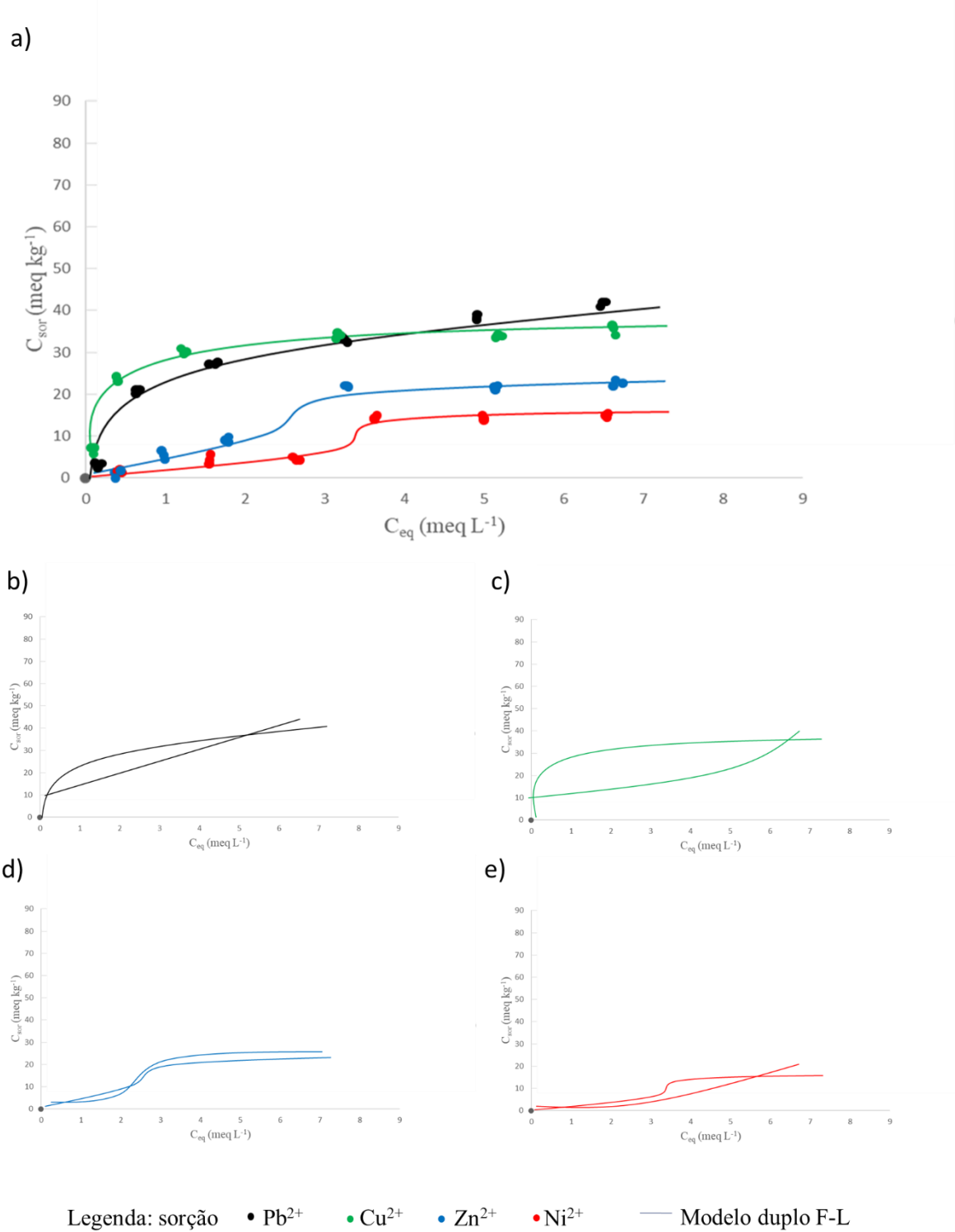
**Figura 25** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200S e na profundidade 10 – 20 cm



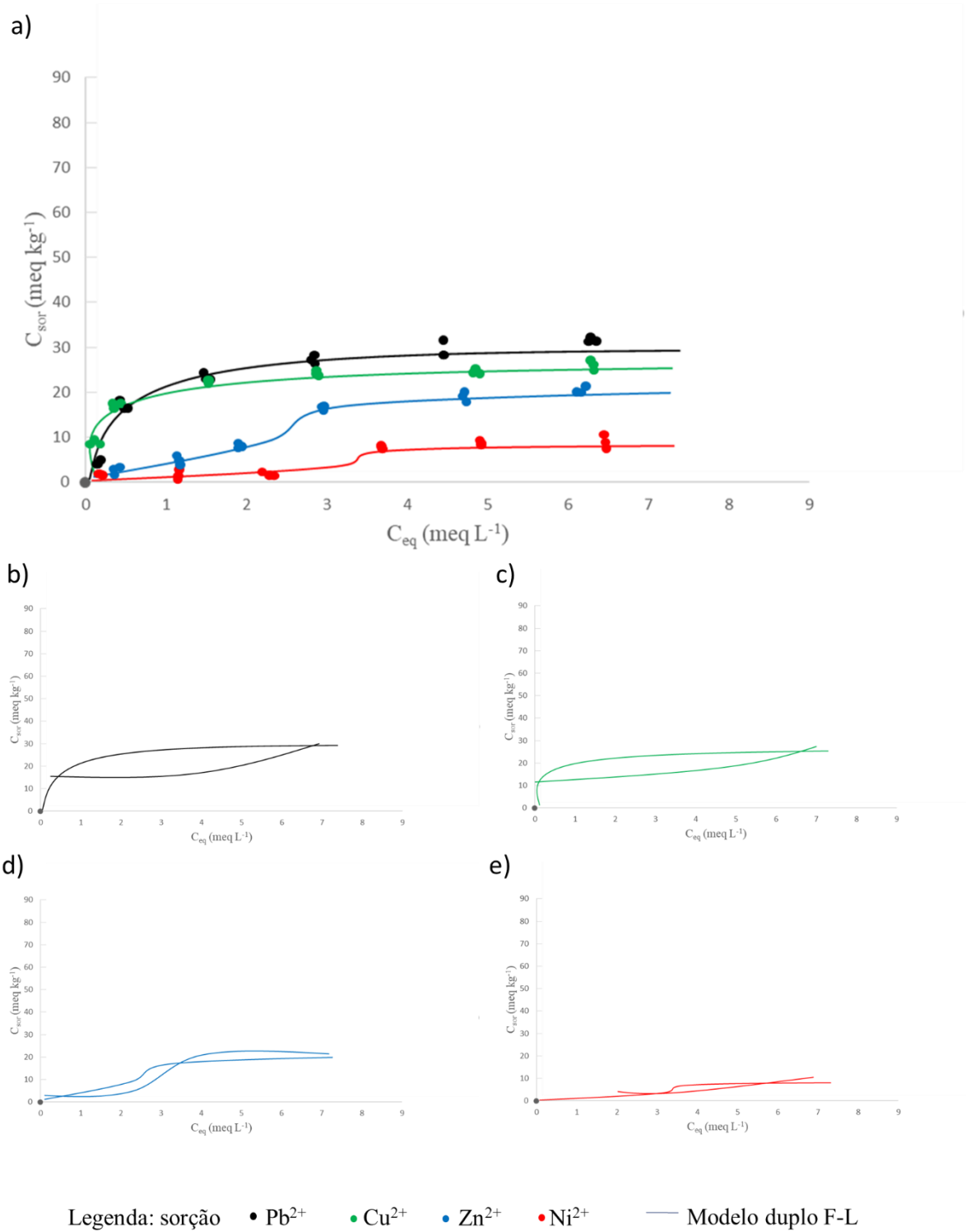
**Figura 26** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200S e na profundidade 20 – 40 cm



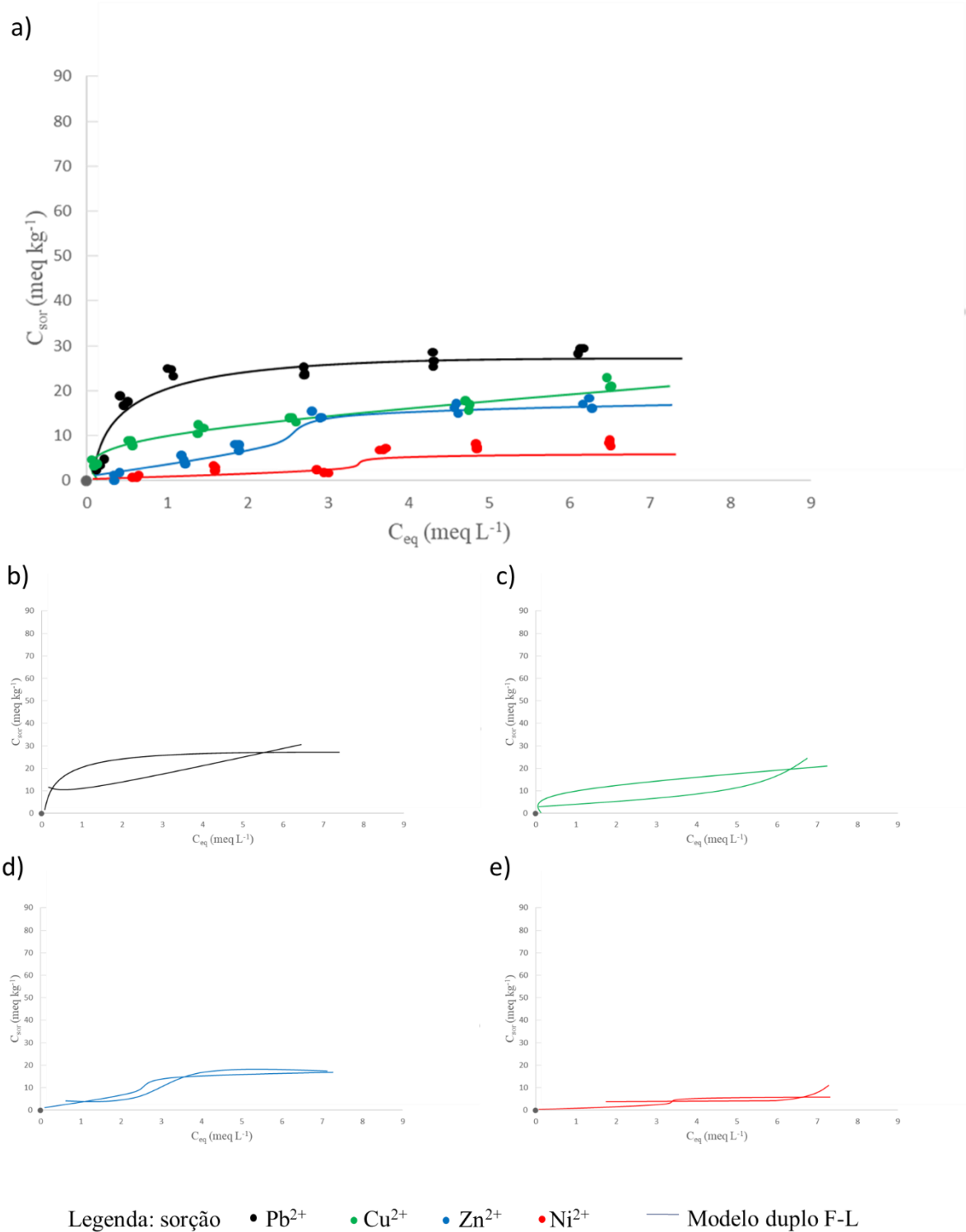
**Figura 27** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50A e na profundidade 0 – 10 cm



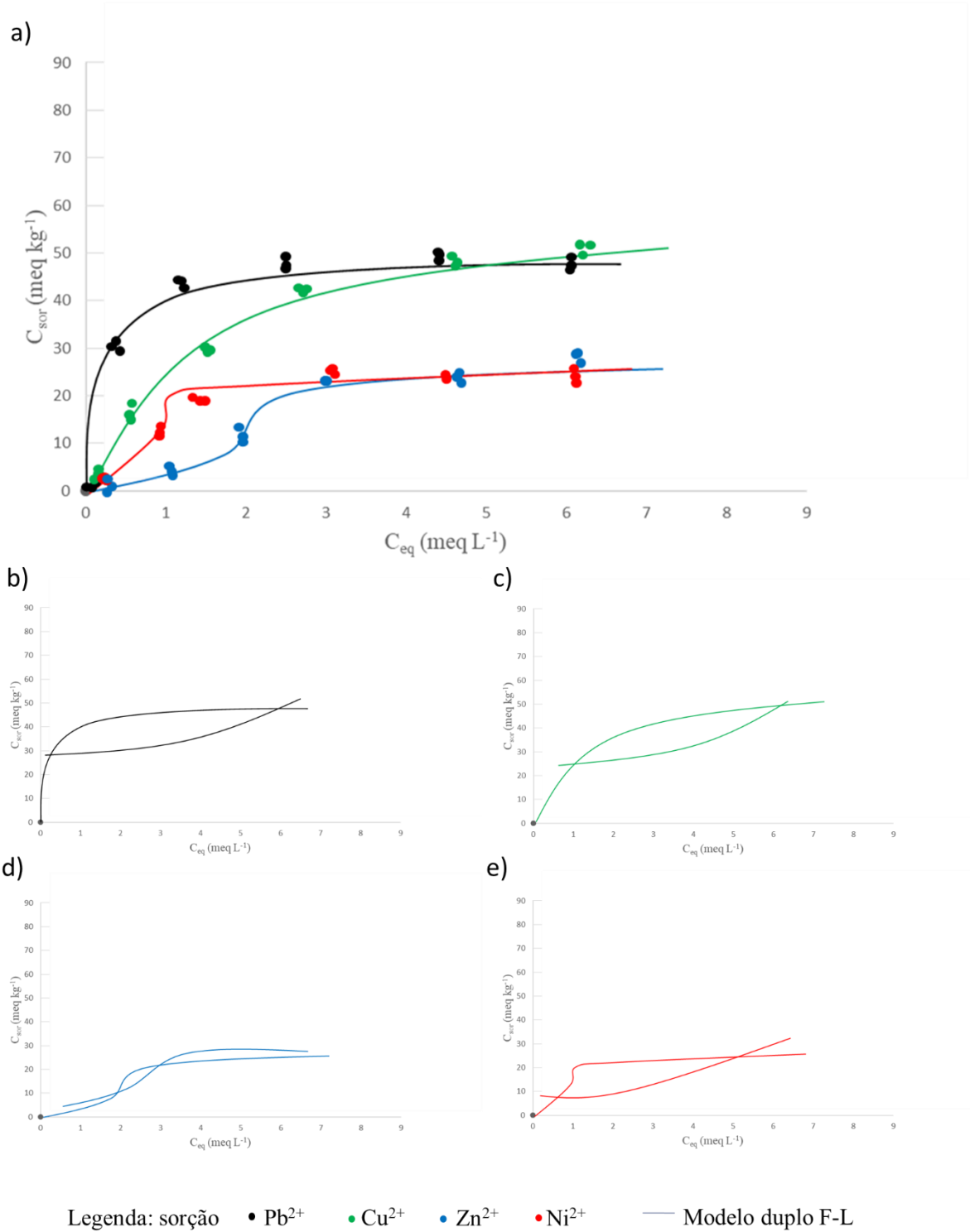
**Figura 28** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50A e na profundidade 10 – 20 cm



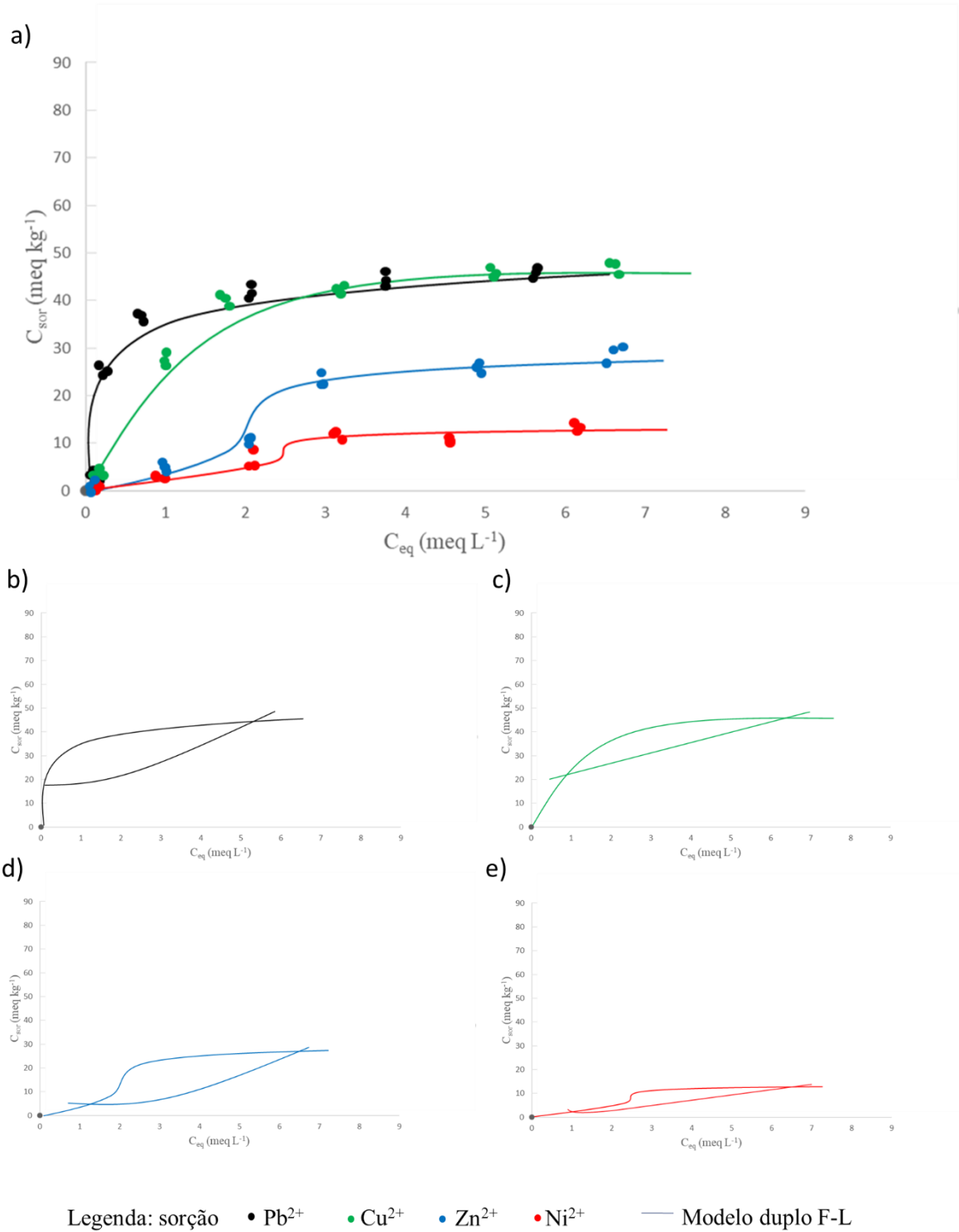
**Figura 29** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T50A e na profundidade 20 – 40 cm



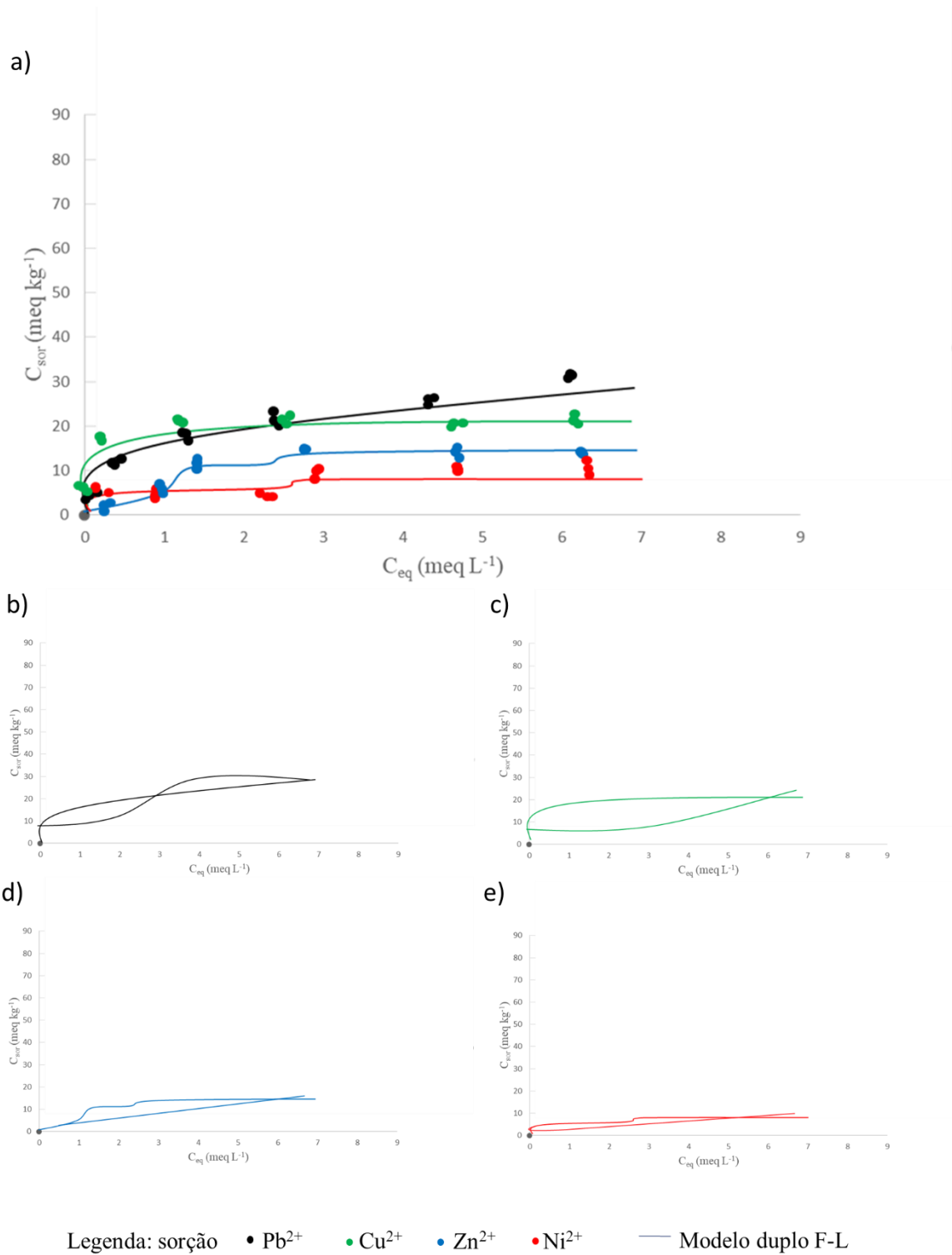
**Figura 30** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100A e na profundidade 0 – 10 cm



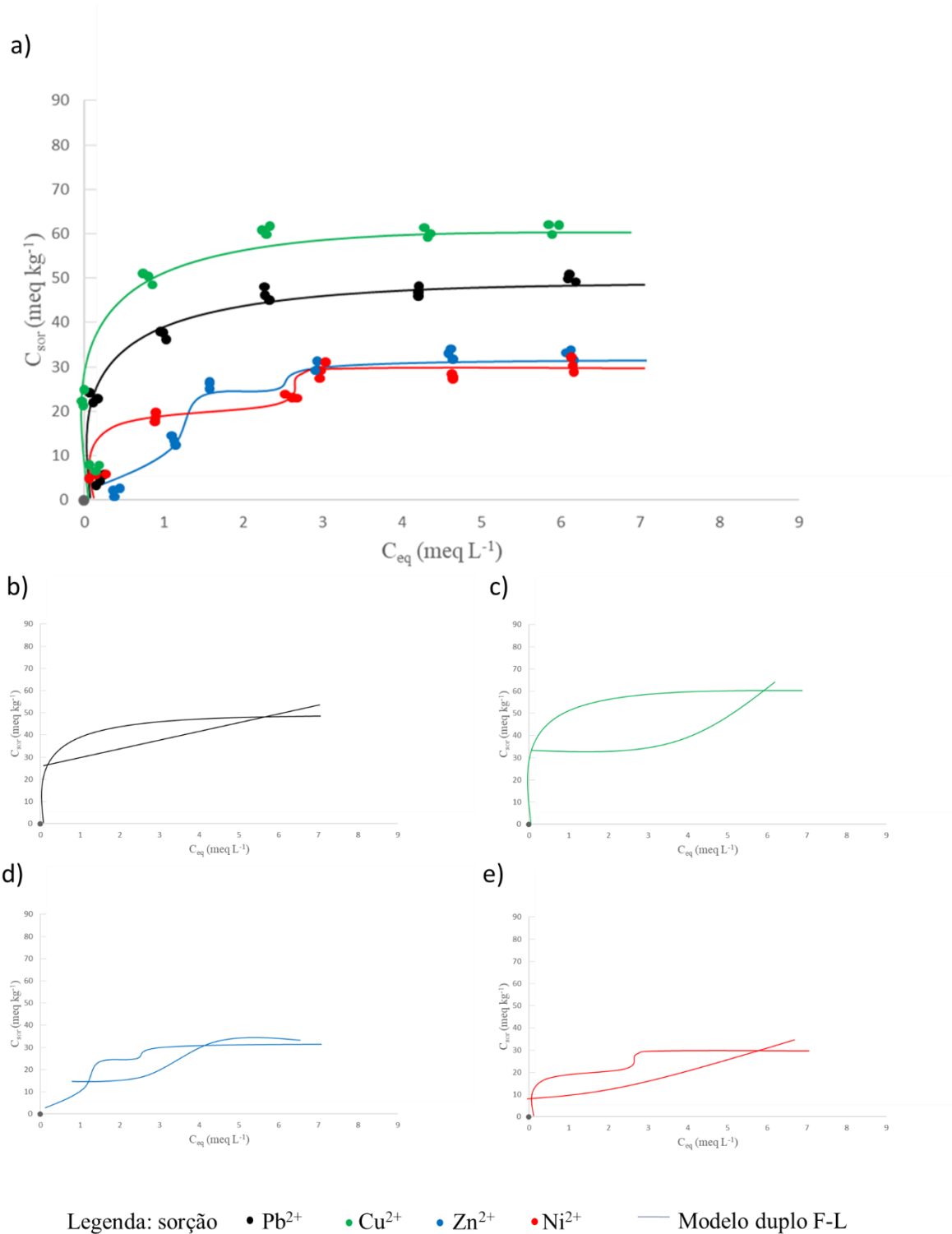
**Figura 31** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100A e na profundidade 10 – 20 cm



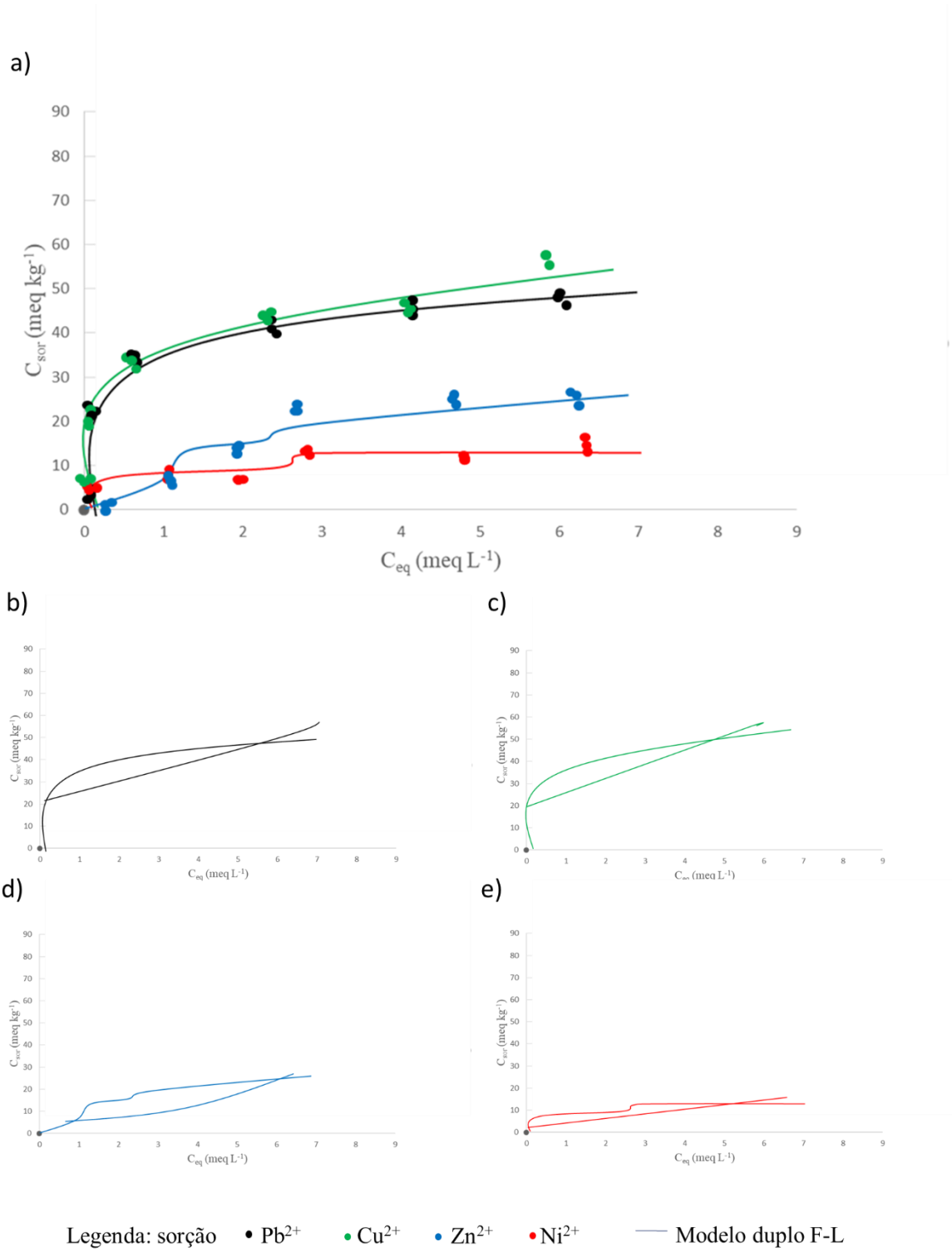
**Figura 32** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T100A e na profundidade 20 – 40 cm



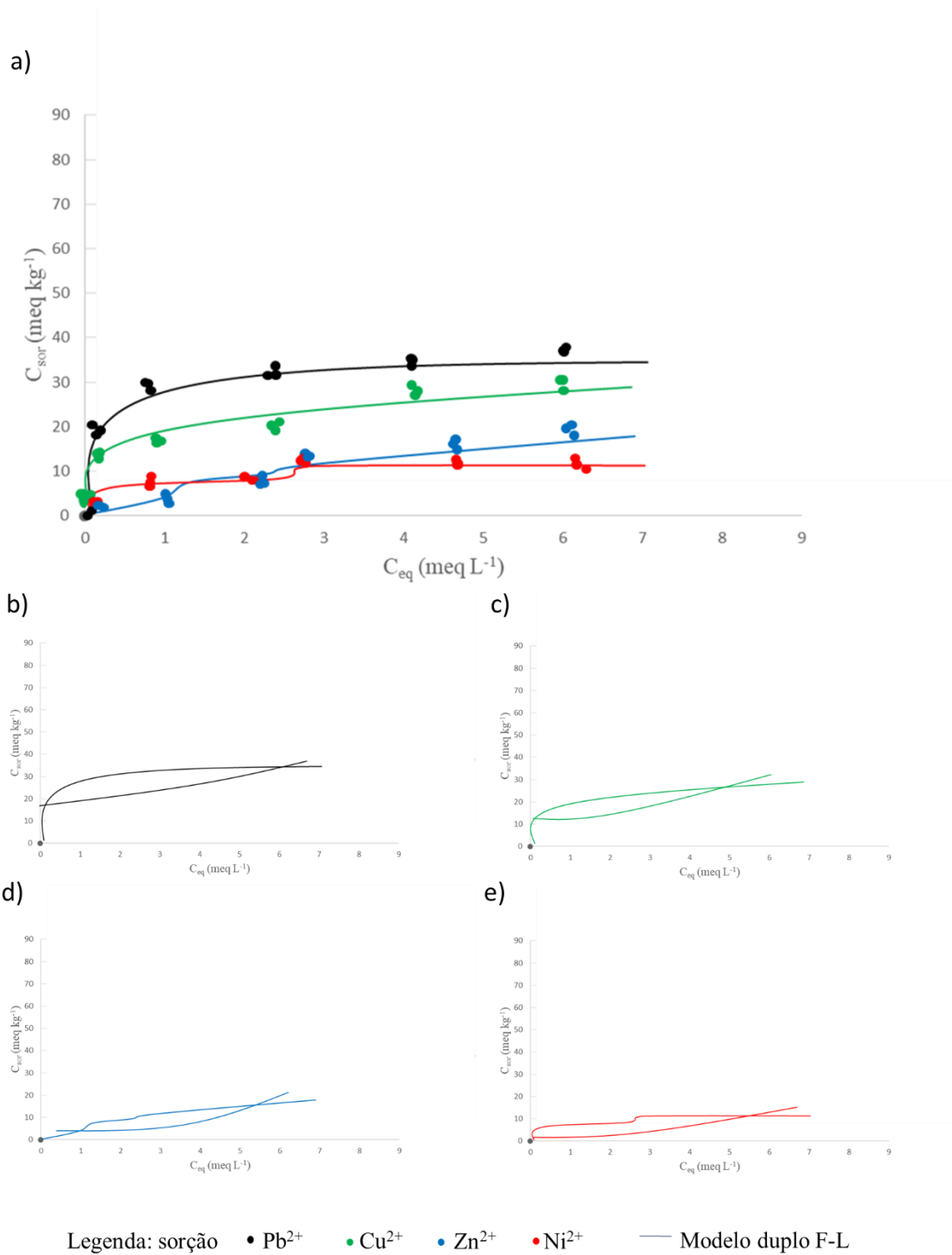
**Figura 33** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150A e na profundidade 0 – 10 cm



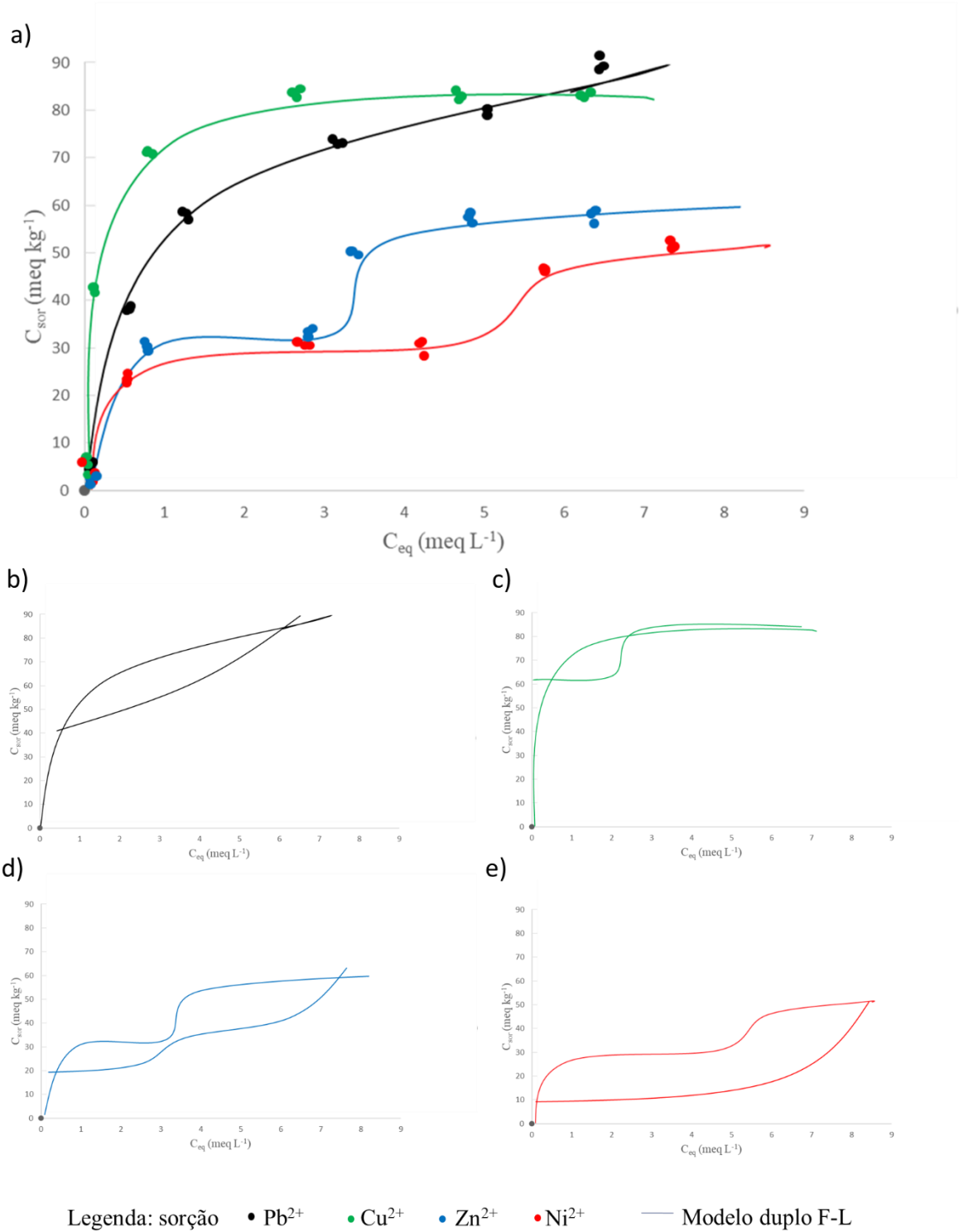
**Figura 34** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150A e na profundidade 10 – 20 cm



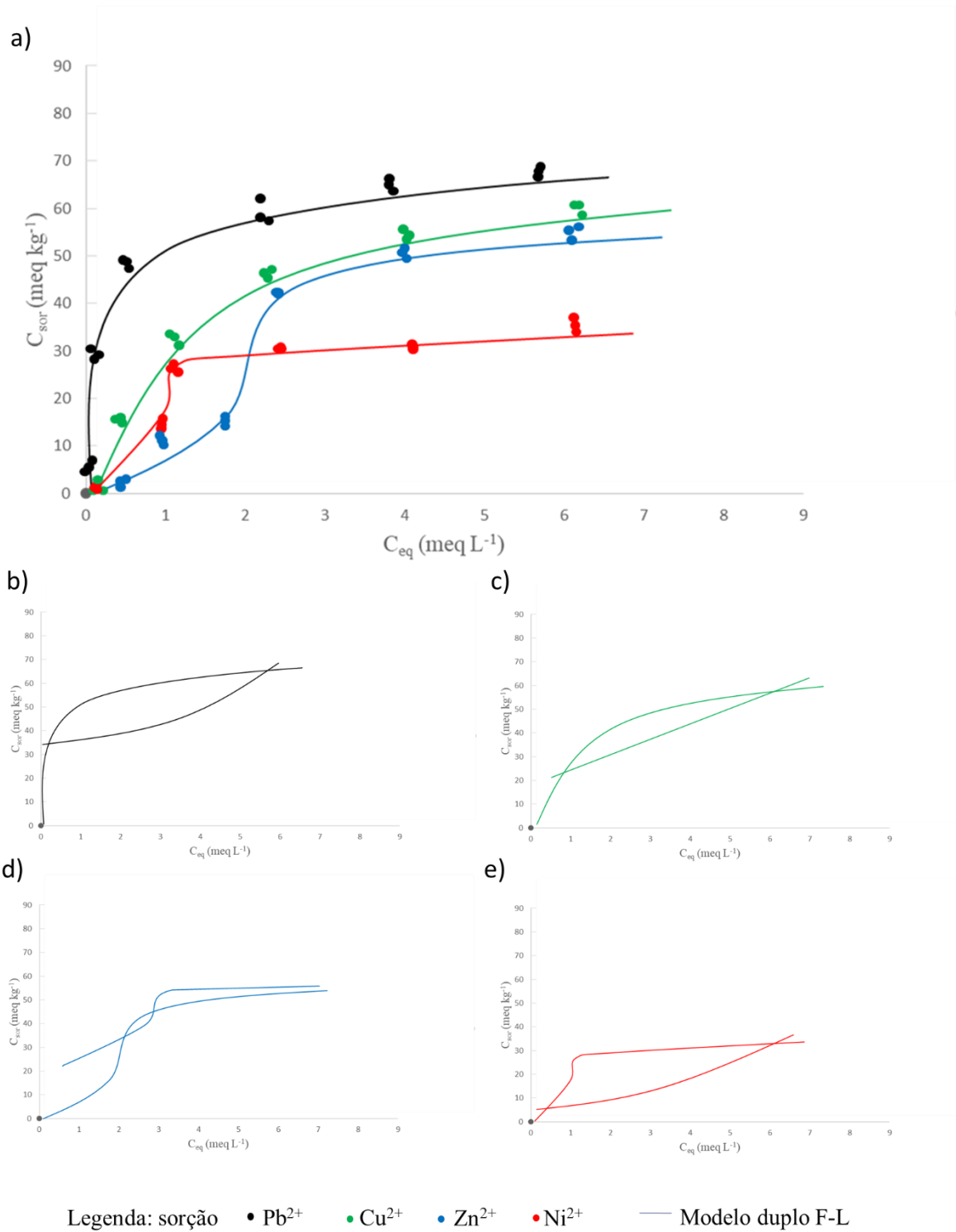
**Figura 35** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T150A e na profundidade 20 – 40 cm



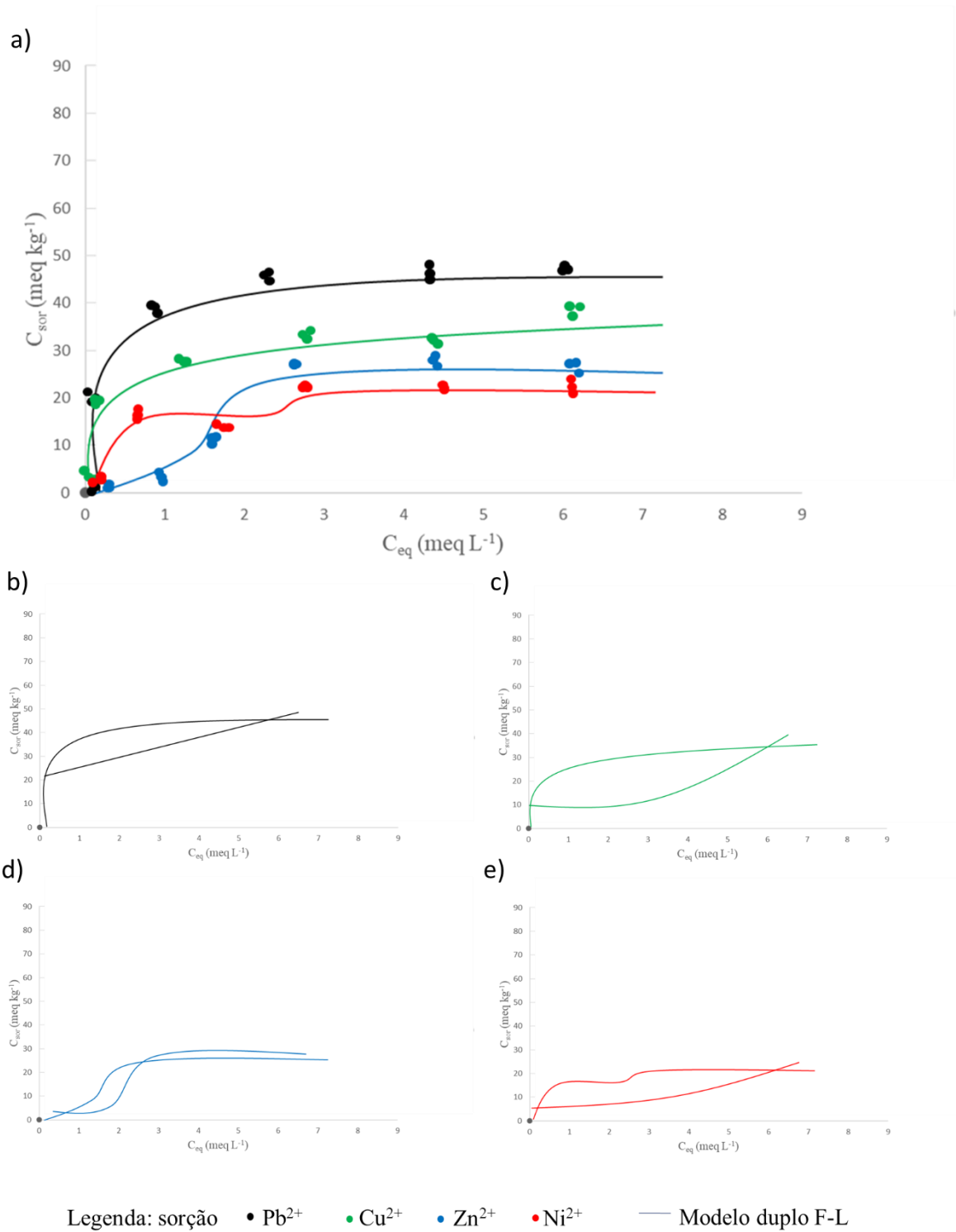
**Figura 36** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200A e na profundidade 0 – 10 cm



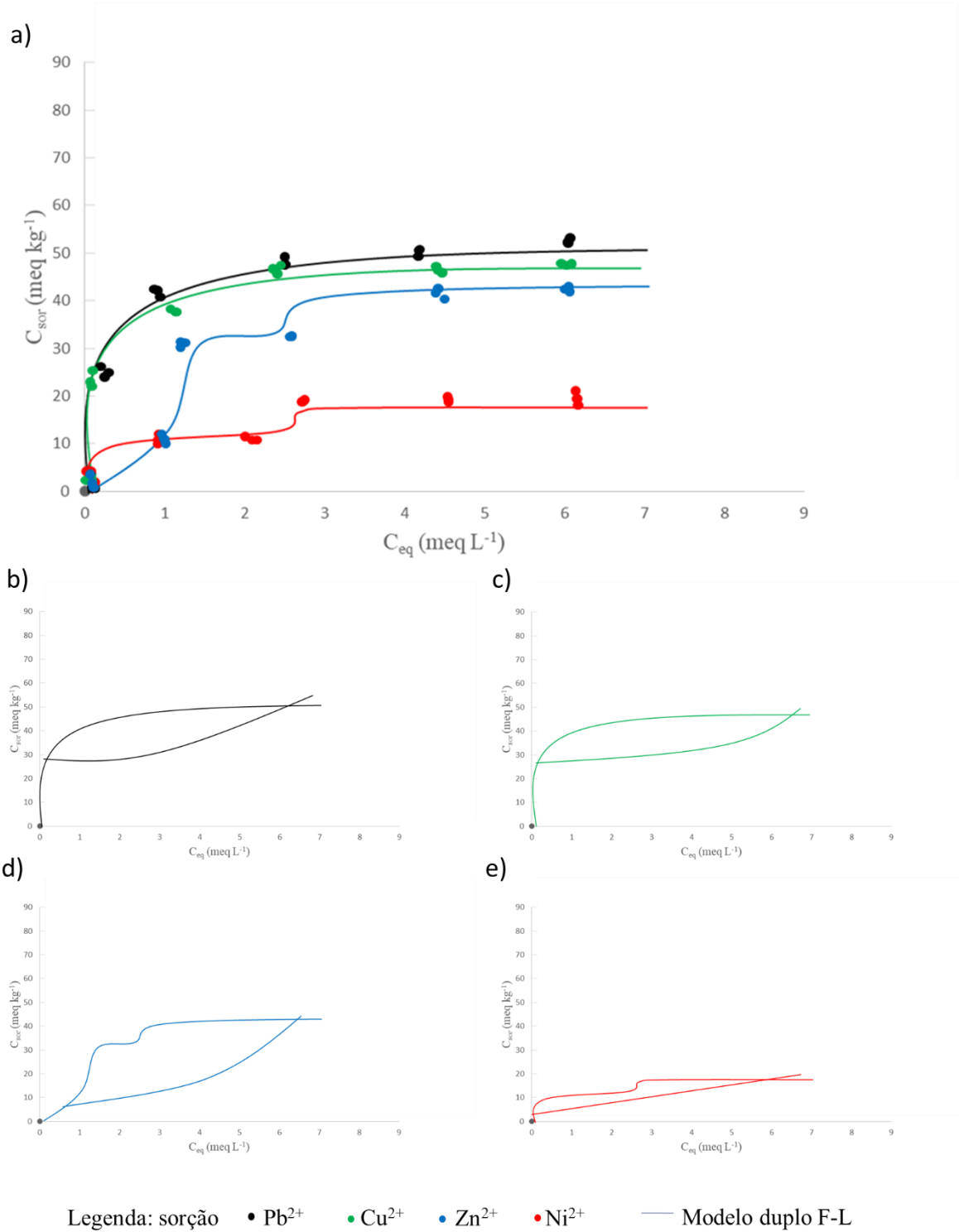
**Figura 37** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200A e na profundidade 10 – 20 cm



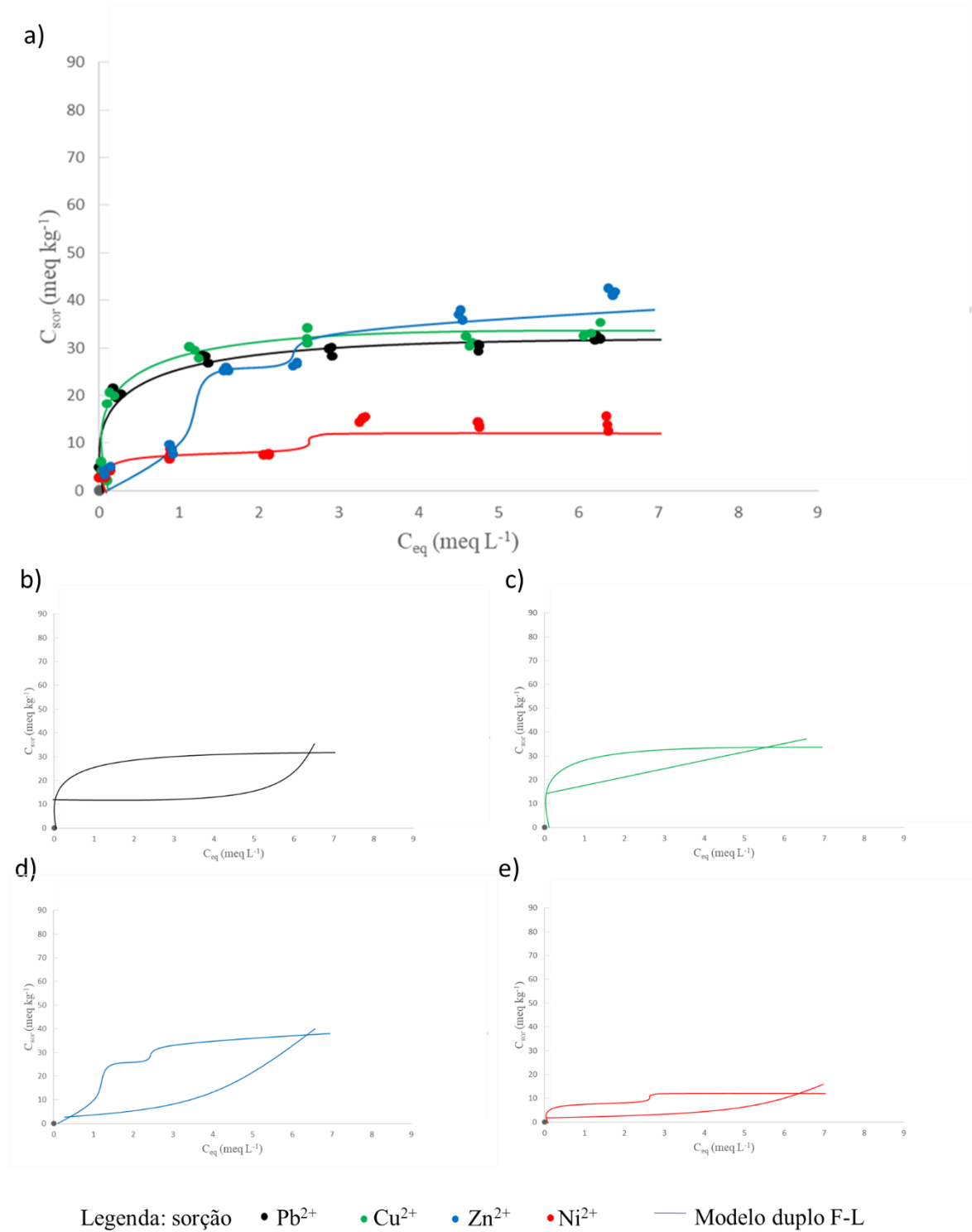
**Figura 38** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento T200A e na profundidade 20 – 40 cm



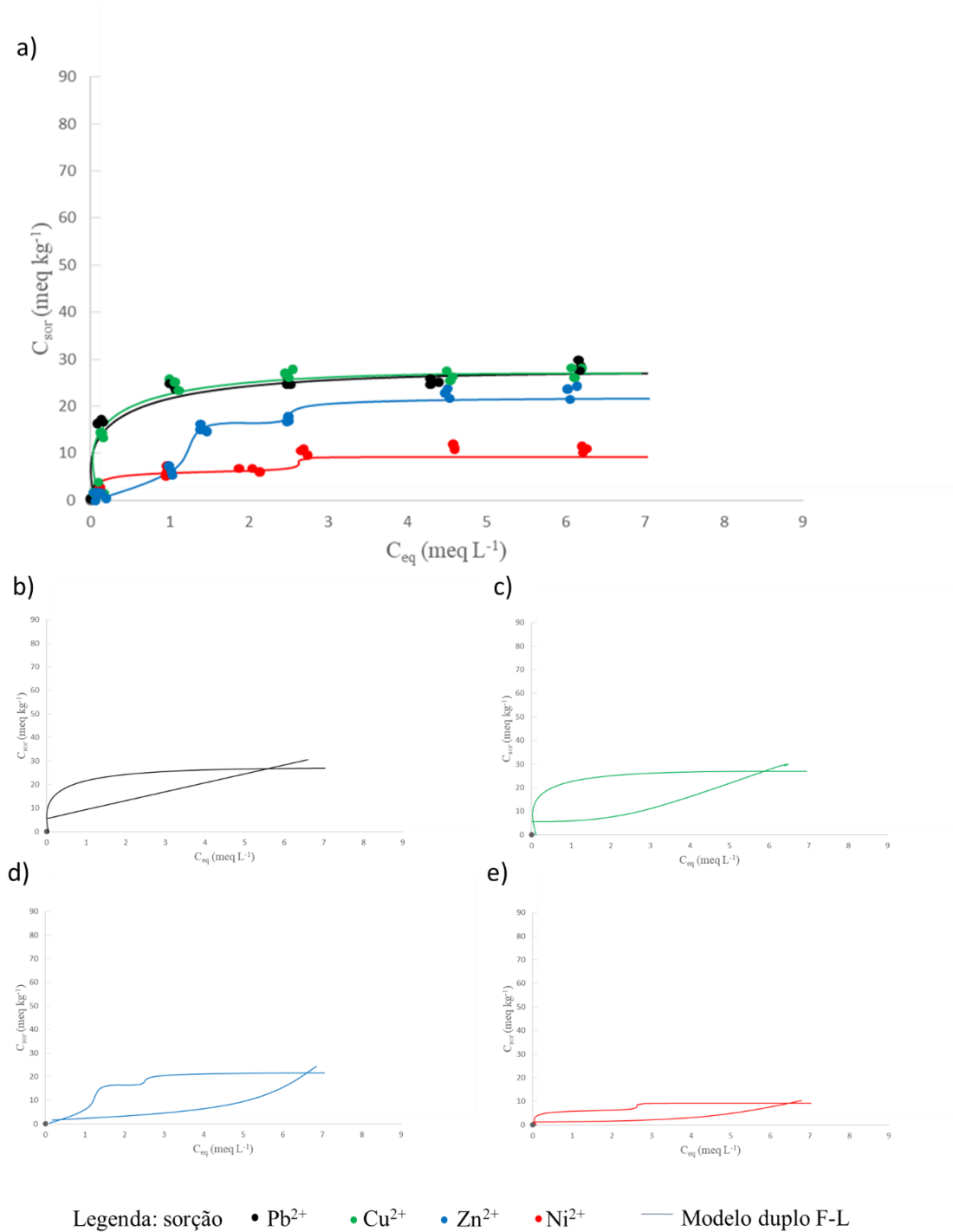
**Figura 39** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento TQ e na profundidade 0 – 10 cm



**Figura 40** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento TQ e na profundidade 10 – 20 cm



**Figura 41** – Isotermas de a) sorção competitiva para os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  no solo; b) sorção/dessorção para os íons  $Pb^{2+}$ ; c) sorção/dessorção para os íons  $Cu^{2+}$ ; d) sorção/dessorção para os íons  $Zn^{2+}$ ; e) sorção/dessorção para os íons  $Ni^{2+}$ , no tratamento TQ e na profundidade 20 – 40 cm



## 8.2 Memória de cálculo do balanço de massas

### Tratamento T1

- Chumbo:

$$\sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Pb}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Pb}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$4,37 + 105,41 = (98,12 - 4,37) + 8,87$$

$$109,78 = 102,62$$

$$\text{Erro} = 6,5\%$$

- Cobre:

$$\sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Cu}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Cu}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$79,38 + 31,53 = (161,17 - 79,38) + 22,21$$

$$110,91 = 104,00$$

$$\text{Erro} = 6,2\%$$

- Zinco:

$$\sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Zn}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Zn}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$8,31 + 27,15 = (17,17 - 8,31) + 23,82$$

$$35,46 = 32,68$$

$$\text{Erro} = 7,8\%$$

- Níquel:

$$\sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Ni}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Ni}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$0,92 + 32,14 = (2,88 - 0,92) + 29,51$$

$$33,06 = 31,47$$

$$\text{Erro} = 4,8\%$$

### Tratamento T100S

- Chumbo:

$$\sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Pb}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Pb}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$4,55 + 105,41 = (100,89 - 4,55) + 7,15$$

$$109,96 = 103,49$$

$$\text{Erro} = 5,9\%$$

- Cobre:

$$\sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Cu}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Cu}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$80,40 + 31,53 = (167,65 - 80,40) + 19,28$$

$$111,93 = 106,53$$

$$\text{Erro} = 4,8\%$$

- Zinco:

$$\sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Zn}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Zn}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$29,10 + 27,15 = (61,11 - 29,10) + 19,30$$

$$56,25 = 51,31$$

$$\text{Erro} = 8,8\%$$

- Níquel:

$$\sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Ni}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Ni}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$0,75 + 32,14 = (8,65 - 0,75) + 23,22$$

$$32,89 = 31,12$$

$$\text{Erro} = 5,4\%$$

### Tratamento T200S

- Chumbo:

$$\sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Pb}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Pb}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$4,46 + 105,41 = (104,57 - 4,46) + 3,52$$

$$109,87 = 103,63$$

$$\text{Erro} = 5,7\%$$

- Cobre:

$$\sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Cu}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Cu}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$88,38 + 31,53 = (190,58 - 88,38) + 13,34$$

$$119,91 = 115,54$$

$$\text{Erro} = 3,6\%$$

- Zinco:

$$\sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Zn}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Zn}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$52,55 + 27,15 = (114,03 - 52,55) + 12,54$$

$$79,70 = 74,02$$

$$\text{Erro} = 7,1\%$$

- Níquel:

$$\sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Ni}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Ni}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$0,96 + 32,14 = (13,51 - 0,96) + 19,02$$

$$33,10 = 31,57$$

$$\text{Erro} = 4,6\%$$

#### *Tratamento T100A*

- Chumbo:

$$\sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Pb}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Pb}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$4,24 + 105,41 = (100,38 - 4,24) + 7,32$$

$$109,65 = 103,46$$

$$\text{Erro} = 5,6\%$$

- Cobre:

$$\sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Cu}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Cu}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$79,36 + 31,53 = (166,37 - 79,36) + 18,38$$

$$110,89 = 105,39$$

$$\text{Erro} = 5,0\%$$

- Zinco:

$$\sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Zn}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Zn}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$31,26 + 27,15 = (67,59 - 31,26) + 21,44$$

$$58,41 = 57,77$$

$$\text{Erro} = 1,1\%$$

- Níquel:

$$\sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Ni}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Ni}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$0,64 + 32,14 = (7,25 - 0,64) + 24,27$$

$$32,78 = 30,88$$

$$\text{Erro} = 5,8\%$$

#### *Tratamento T200A*

- Chumbo:

$$\sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Pb}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Pb}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Pb}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$4,59 + 105,41 = (104,33 - 4,59) + 4,39$$

$$110,00 = 104,13$$

$$\text{Erro} = 5,3\%$$

- Cobre:

$$\sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Cu}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Cu}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Cu}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$86,04 + 31,53 = (188,06 - 86,04) + 10,85$$

$$117,57 = 112,87$$

$$\text{Erro} = 4,0\%$$

- Zinco:

$$\sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Zn}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Zn}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Zn}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$55,66 + 27,15 = (121,33 - 55,66) + 12,86$$

$$82,81 = 78,53$$

$$\text{Erro} = 5,2\%$$

- Níquel:

$$\sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}} + \text{massa Ni}_{\text{adicionado}} = (\sum[\text{Ni}]_{\text{solo final}} - \sum[\text{Ni}]_{\text{solo inicial}}) + \frac{\sum_{\text{cinética de dessorção}}}{10}$$

$$0,96 + 32,14 = (16,83 - 0,96) + 14,56$$

$$33,10 = 30,43$$

$$\text{Erro} = 8,1\%$$