

Luiz Gabriel da Silva

**Simulação do comportamento de íons em
solos altamente intemperizados utilizando o
modelo de capacitância constante**

Araras - SP

Luiz Gabriel da Silva

Simulação do comportamento de íons em solos altamente intemperizados utilizando o modelo de capacitância constante

Monografia apresentada para realização de exame de defesa junto ao Programa de pós graduação em Agricultura e Ambiente (PP-GAA) para obtenção do título de mestre em agricultura e ambiente, Centro de Ciências Agrárias (CCA), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Agrárias

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Colato
Coorientador: Prof. Dr. José Carlos Casagrande

Araras - SP

Silva, Luiz Gabriel

Simulação do comportamento de íons em solos altamente intemperizados utilizando o modelo de capacitância constante / Luiz Gabriel Silva. -- 2017.
86 f. : 30 cm.

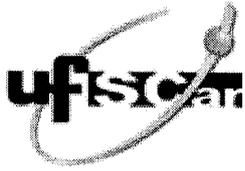
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Araras, Araras

Orientador: Alexandre Colato

Banca examinadora: Alexandre Colato, João Teles de Carvalho Neto, Paulo Sérgio Pavinato

Bibliografia

1. Ciência do Solo. 2. Modelo de capacitância constante. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

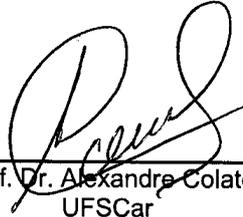


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luiz Gabriel da Silva, realizada em 13/03/2017:



Prof. Dr. Alexandra Colato
UFSCar



Prof. Dr. João Teles de Carvalho Neto
UFSCar



Prof. Dr. Paulo Sergio Pavinato
USP

Agradecimentos

Agradeço profundamente aos professores Alexandre Colato e José Carlos Casagrande pela amizade, grande compreensão e paciência, e a professora Maria Leonor Ribeiro Casimiro Lopes Assad pelos ensinamentos e oportunidades.

Resumo

No Brasil a agricultura é uma atividade econômica muito relevante, sendo que quase todas as culturas são cultivadas diretamente sobre os solos. Assim, compreender melhor o comportamento dos solos é fundamental para o aperfeiçoamento de práticas agrícolas potencialmente danosas ao ambiente. Os Latossolos ácidos são solos muito intemperizados, presentes em extensas regiões produtivas do Brasil, sendo escassos os estudos que utilizam modelos de complexação de superfície para descrição dos processos de adsorção de íons nestes solos. O objetivo do trabalho foi verificar a adequação do modelo de capacitância constante na descrição da adsorção de cátions cobre, cádmio, níquel e zinco em Latossolos ácidos. A adequação foi verificada através dos resíduos produzidos pelas simulações e através da comparação das simulações de potencial de carga superficial com os valores de ponto de efeito salino nulo (PESN). Todos os cátions utilizados são nutrientes das plantas ou elementos traço importantes com relação a contaminação do meio ambiente. Neste trabalho três solos foram considerados, Latossolo Vermelho distroférrico ácido (LVwf), Latossolo Amarelo ácido (LAW) e Nitossolo Vermelho eutroférrico (NVef). Medidas de seus atributos químicos (CTC, pH em água e em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, carbono orgânico etc), mineralógicos (caulinita e gibbsita) e físicos (distribuição do tamanho das partículas e superfície específica), assim como envelopes de adsorção para os cátions, foram obtidas na literatura. As medidas de envelope de adsorção coletadas na literatura foram, em geral, muito consistentes, sendo que as medidas de cádmio e zinco apresentam distribuição mais uniforme que as medidas dos demais cátions. As simulações do modelo de capacitância constante foram realizadas com um programa de computador iterativo chamado FITQL. O modelo de capacitância constante se mostrou razoavelmente adequado para simular o comportamento de todos os cátions do estudo. As simulações realizadas para o níquel foram relativamente inconsistentes em relação as medidas experimentais. Na maior parte dos casos não foi possível fazer distinções adequadas entre as medidas e as simulações realizadas para superfície e profundidade, ou entre as três concentrações do eletrólito suporte. Todos os resíduos das simulações apresentaram estrutura bem definida, ao contrário do que normalmente se espera. Isto pode ocorrer, principalmente, devido a erros metodológicos ou erros inerentes ao próprio modelo, entretanto, não foram encontrados exemplos na literatura a respeito dos resíduos das simulações geradas pelo modelo para uma comparação adequada.

Palavras-chave: Latossolo. ácido. modelo de capacitância constante.

Abstract

Agriculture is a very important economic activity in Brazil, and almost all cultures are grown directly on the soil. Thus, improve the knowledge of soil behavior is fundamental for the improvement of agricultural practices potentially harmful to the environment. The acric Oxisols are highly weathered soils, present in large and important productive regions of Brazil, and there are few studies using surface complexation models for description of ion adsorption processes in these soils. This work aimed at verifying the adequacy of the constant capacitance model in describing the adsorption of copper, cadmium, nickel and zinc in Latosols acric. This verification was done by analysing simulation residues and comparing surface potential simulations with the values of PESN. All cations used are plant nutrients or important trace elements with respect to environmental contamination. In this work three soils were considered, Oxisol acric (LVwf), Oxisoil acric (LAW) and Eutric Kandiu-dalf (NVef). Measurements of their chemical (CEC, pH, Organic carbon, etc.), mineralogical (kaolinite and gibbsite) and physical (distribution of particle size and specific surface area) properties as well as adsorption, were obtained from literature. The adsorption envelope measurements collected in the literature were generally very consistent, and the cadmium and zinc measures are more behaved distribution in relation to other cations. Capacitance constant model were performed by a iterative computer program named FITQL. The constant capacitance model proved reasonably adequate to simulate the behavior of all the cations of the study. Simulations for nickel were relatively inconsistent regarding the experimental measurements. In most cases it was not possible to make appropriate distinctions between measurements and simulations for surface and depth, between the three concentrations of supporting electrolyte. All simulations of waste presented well-defined structure, unlike that normally expected. This may occur mainly due to methodological errors or errors inherent to the model, however, examples were not found in the literature regarding the waste generated by the simulation model for a proper comparison.

Key words: Oxisoil. acric. constant capacitance model.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Curvas de Kurbatov para o cádmio	49
Figura 2 – Curvas de Kurbatov para o cobre	50
Figura 3 – Curvas de Kurbatov para o níquel	51
Figura 4 – Curvas de Kurbatov para o zinco	52
Figura 5 – Simulações dos envelopes de adsorção para o cádmio	53
Figura 6 – Simulação do potencial de superfície para o cádmio	54
Figura 7 – Resíduos das simulações para o cádmio	55
Figura 8 – Simulações dos envelopes de adsorção para o cobre	56
Figura 9 – Simulação do potencial de superfície para o cobre	57
Figura 10 – Resíduos das simulações para o cobre	58
Figura 11 – Simulações dos envelopes de adsorção para o níquel	59
Figura 12 – Simulação do potencial de superfície para o níquel	60
Figura 13 – Resíduos das simulações para o níquel	61
Figura 14 – Simulações dos envelopes de adsorção para o zinco	62
Figura 15 – Simulação do potencial de superfície para o zinco	63
Figura 16 – Resíduos das simulações para o zinco	64

Lista de tabelas

Tabela 1 – Estequiometria de um problema geral de equilíbrio para o modelo de capacitância constante(1)	27
Tabela 2 – Características químicas dos três solos estudados em profundidade e superfície(2)(3)(4)(5)	33
Tabela 3 – Características mineralógicas dos três solos estudados em profundidade e superfície - (Percentagem de ocorrência nos solos)(2)(3)(4)(5)	34
Tabela 4 – Superfície específica (SE) e densidade de sítios	35
Tabela 5 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o cádmio	37
Tabela 6 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o cobre	38
Tabela 7 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o níquel	39
Tabela 8 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o zinco	40

Lista de abreviaturas e siglas

LAw	Latossolo amarelo ácrico
LVwf	Latossolo vermelho acríco férrico
NVef	Nitossolo vermelho férrico
SE	Superfície específica
CTC	Capacidade de troca de cátions
PESN	Ponto de efeito salino nulo
PCZ	Ponto de carga zero
CE	Concentração do eletrólito suporte

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Características dos elementos químicos	14
3.1.1	Cádmio	15
3.1.2	Cobre	15
3.1.3	Níquel	16
3.1.4	Zinco	16
3.2	Comportamento dos íons no solo	18
3.2.1	Cádmio	19
3.2.2	Cobre	19
3.2.3	Níquel	20
3.2.4	Zinco	20
3.3	Modelos de complexação de superfície	21
3.3.1	Características comuns aos modelos de complexação de superfície	21
3.3.2	Modelo de capacitância constante	22
3.3.3	Parâmetros ajustáveis	24
3.4	Solução numérica dos problemas de equilíbrio	26
3.4.1	Programa FITEQL	27
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	Material	29
4.2	Método	29
4.2.1	Amostragem e determinação de atributos do solo	29
4.2.2	Amostragem	29
4.2.3	Análises químicas, físicas e mineralógicas	29
4.2.4	Análises químicas	29
4.2.5	Afinidade do metal com os colóides do solo e densidade de sítios	31
4.2.6	Modelo de Capacitância Constante	32
4.2.7	Parâmetros	32
4.2.8	Avaliação das simulações	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Análises químicas, físicas e mineralógicas	33

5.2	Afinidade e densidade de sítios	34
5.2.1	Cádmio	35
5.2.2	Cobre	36
5.2.3	Níquel	37
5.2.4	Zinco	38
5.3	Modelo de capacitância constante	39
5.3.1	Cádmio	41
5.3.2	Cobre	43
5.3.3	Níquel	45
5.3.4	Zinco	47
6	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66

1 Introdução

As atividades produtivas de larga escala são, em geral, realizadas diretamente sobre os solos, sendo que muitos destes solos são altamente intemperizados e naturalmente deficientes em nutrientes. Os Latossolos são solos de grande destaque dentro do grupo de solos intemperizados, possuindo larga utilidade agrícola.

Os Latossolos ácidos são os Latossolos com o maior grau de intemperização, e apresentam características químicas peculiares em seu horizonte diagnóstico, cujo conhecimento pode ser útil para a descrição do comportamento de solos em estágios intermediários de desenvolvimento. Os cátions estudados, cobre, cádmio, níquel e zinco, são, com exceção do cádmio, nutrientes das plantas e normalmente se apresentam em baixas concentrações em solos altamente intemperizados. Além disto, todos são considerados elementos traço potencialmente danosos às culturas agrícolas, ao ambiente e eventualmente à população quando em excesso. A concentração destes elementos nos solos aumenta principalmente devido ao aproveitamento de rejeitos urbanos, domésticos e industriais, e a utilização de fertilizantes minerais nos solos.

Apesar do comportamento destes elementos ser bem conhecido, de modo geral, em solos altamente intemperizados que apresentam caráter ácido, são poucos os estudos que apresentam uma abordagem com a utilização de modelos de complexação de superfície.

Há, basicamente, dois tipos de modelos que se propõem a descrever o comportamento dos íons no solo, os empíricos, que usam isotermas de adsorção, e os de complexação de superfície, como o modelo de capacitância constante, por exemplo. Os modelos empíricos são modelos matemáticos que não se propõem a descrever fisicamente o fenômeno de adsorção, diferentemente dos modelos de complexação de superfície que levam em consideração aspectos químicos envolvidos na adsorção dos íons, procurando dar-lhes uma descrição molecular através do uso do conceito de equilíbrio químico.

A utilização destes modelos de complexação de superfície para descrever o comportamento dos íons no solo é incipiente no Brasil, e para solos altamente intemperizados em geral, dado que estes modelos foram desenvolvidos em países de clima predominantemente temperado, onde estes solos tendem a ser pouco relevantes.

2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral verificar a consistência teórica do modelo de capacidade constante na descrição de processos de adsorção de íons no solo, particularmente dos cátions cobre, cádmio, níquel e zinco em Latossolos ácidos. Dois objetivos periféricos foram verificar a consistência dos dados disponíveis e encontrar um método adequado para avaliação da qualidade das simulações realizadas.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Características dos elementos químicos

Todos os cátions utilizados neste estudo são considerados elementos traço, ou seja, ocorrem em concentrações muito baixas na natureza. Os elementos traço podem ou não ter alguma função biológica conhecida, porém mesmo aqueles considerados biologicamente essenciais, podem sob determinadas condições, impactar negativamente os ecossistemas terrestres e aquáticos(6). Atualmente, há oito elementos traço considerados essenciais para o crescimento natural e reprodução das plantas, boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn) (7).

A contaminação de solos por elementos traço tem recebido muita atenção(8), devido principalmente a possibilidade de sua absorção pelas plantas e ao risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas(9), além de sua persistência e toxicidade potencial(10).

Em geral, estes elementos não representam dano ao ambiente em suas concentrações naturais, sendo que suas concentrações aumentam nos ecossistemas, particularmente no solo devido a, principalmente, atividades antrópicas, industriais e agrícolas(11). Em solos muito intemperizados, sua concentração tende a ser baixa, conforme verificado por Holmgren e seus colaboradores(12), para cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco em diversos solos nos Estados Unidos.

Os elementos traço ocorrem naturalmente nos solos (10)(13). As principais fontes naturais são o intemperismo, erupções vulcânicas e incêndios florestais(10). Já, as antrópicas incluem deposição atmosférica e aplicação de rejeitos orgânicos, industriais e fertilizantes aos solos(8)(10).

Alguns elementos traço, como o zinco e o cobre, têm vasta aplicação industrial, e estão presentes em muitos produtos utilizados em sistemas agrícolas, tais como fertilizantes, agroquímicos e rejeitos industriais e dejetos urbanos domésticos(11).

Em geral, a biodisponibilidade dos elementos traço depende dos seguintes fatores (14):

- a) concentração do elemento na solução do solo;
- b) composição do solo;
- c) características físico-químicas do elemento;
- d) processos de adsorção/dessorção e precipitação.

Além disto, é importante considerar que a toxicidade efetiva de um elemento traço no solo depende, além de sua concentração, da natureza química de suas espécies mais móveis(15). Em geral, a mobilidade de elementos traço no solo é bastante limitada, devido a fortes reações de adsorção entre o elemento e a superfície das partículas do solo(11).

A constituição mineralógica é um fator determinante na quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Em geral, quanto menos intemperizados forem os minerais constituintes, maior será a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo. Em solos muito intemperizados os minerais geralmente possuem quantidade de carga pequena e variável com o pH. Nestes solos, a matéria orgânica desempenha um papel de grande relevância na estabilização da quantidade de cargas disponíveis em superfície.

O pH e o teor de matéria orgânica são os fatores mais importantes na determinação da adsorção dos cátions do estudo no solo, enquanto que seus principais adsorventes são a matéria orgânica, argilominerais e óxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn) (13).

Para a maior parte dos elementos traço metálicos, os processos de adsorção específica são mais relevantes que a adsorção puramente eletrostática. Os sítios de adsorção específica de elementos traço metálicos nos solos são, em sua maior parte, providos por aluminossilicatos não cristalizados, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (15).

3.1.1 Cádmi

O cádmio (Cd) é um metal do Grupo 2B da tabela periódica, compartilhando muitas características químicas com outros elementos do grupo 2B, como o zinco (Zn) e o mercúrio (Hg), com os quais, normalmente se encontra associado em formações geológicas naturais (16). Este elemento ocorre naturalmente no ambiente (17), e em todos os solos apresentando concentração natural típica de 0,1 a 1,0 $mg.kg^{-1}$ (18). E, além disto, não possui função biológica conhecida (19) (20), e é considerado de alta toxicidade para mamíferos e de alta a média toxicidade para plantas (19), devido a sua alta persistência, absorção e acumulação relativamente rápidas por culturas que fazem parte da cadeia alimentar de animais domésticos e do homem (17).

O cádmio é bastante utilizado em atividades industriais, tais como, revestimento de materiais e em indústrias de elementos plásticos (21), e é adicionado aos solos principalmente através de deposição atmosférica e através da utilização de fertilizantes fosfatados (18) e deposição de lixo e outros resíduos, de origem doméstica ou industrial (21).

3.1.2 Cobre

O cobre (Cu) é um metal de transição do Grupo 1B da tabela periódica, possui vasta aplicação industrial e sua utilização data de mais de 1000 anos (22).

Ao contrário do cádmio, é um elemento essencial para a vida de todos os organismos vivos, sendo encontrado em muitas enzimas e proteínas, e sua baixa disponibilidade nos solos pode provocar perdas nas culturas agrícolas e sintomas de deficiência nos animais domésticos, especialmente em sistemas produção intensivos (22). O cobre é um nutriente das plantas, atuando como elemento estrutural de proteínas e participando do transporte

de elétrons durante a fotossíntese(2). Entretanto, quando em concentrações elevadas nos solos pode causar efeitos danosos às plantas e aos demais organismos do solo(22).

A deposição atmosférica de cobre é a fonte mais importante deste metal para os solos que não estejam sendo utilizados em atividades agrícolas, sendo que sua emissão para a atmosfera ocorre através de processos naturais, tais como vulcanismo e queimadas de florestas, e atividades antrópicas, como produção de metais e queima de óleos e resíduos urbanos(22).

Em ambientes agrícolas, o cobre pode ser aplicado ao solos através de vários produtos comumente utilizados na atividade agrícola, tais como agroquímicos, fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas(23).

3.1.3 Níquel

O níquel é um metal de transição do grupo 8B da tabela periódica. O níquel (II) é o estado de oxidação mais comum, dado que os complexos que contêm níquel (III) e níquel (IV) são geralmente instáveis e se oxidam rapidamente em vários compostos orgânicos e formam níquel (II). Além disto, o níquel (IV) não é considerado biologicamente importante e o níquel (III) tem relevância carcinogênica, dado que participa de mecanismos oxidativos que danificam as moléculas de ácido desoxirribonucleico (ADN). O níquel é encontrado no estado (II) de oxidação na urease e outras enzimas, sendo que os organismos devem absorver e transportar níquel do ambiente neste estado de oxidação(24).

Este metal é considerado um nutriente para as plantas(24) (25), apesar de não ser considerado tão importante para o metabolismo das plantas como o cobre e o zinco(26), também é considerado essencial para algas, fungos e bactérias(25).

O níquel é o elemento cujos comportamento e função ambiental são menos conhecidos entre todos os elementos utilizados neste estudo, sendo que seu teor nos solos é muito influenciado pelo teor no material de origem e também depende da composição e dos processos de formação do solo e de incrementos através de poluição(25).

O níquel tem larga aplicação industrial, principalmente para a fabricação de aço inoxidável(25), e, emissões antrópicas, oriundas de indústrias de processamento de metal e combustão de óleo, são importantes fontes para os solos, em conjunto com a aplicação de fertilizantes fosfatados e dejetos orgânicos, que podem se tornar importantes. Em particular, este elemento em dejetos orgânicos se encontra em uma forma quelatada prontamente disponível as plantas, e pode apresentar alta fitotoxicidade(25).

3.1.4 Zinco

O zinco (Zn) é um metal de transição do Grupo 2B da tabela periódica, e como já comentado anteriormente, compartilha várias características químicas com o cádmio(16),

entretanto, com frequência de ocorrência na natureza maior, sendo que a proporção de ocorrência Cd:Zn em massa é de 1:200 (27).

O zinco é essencial para todos os organismos, participando como cofator de muitas enzimas(19), sendo que nos níveis de ocorrência natural, não apresenta problemas para a vegetação ou para os demais microrganismos, enquanto que em níveis mais elevados, é frequentemente danoso ao ambiente e às culturas agrícolas. Entretanto, ele é um dos metais traço catiônicos mais solúveis e móveis do solo, e ao contrário do cobre, não se complexa a materiais orgânicos de modo estável em valores baixos de pH, assim, solos muito intemperizados com valores baixos de pH, frequentemente apresentam deficiência de zinco na camada superficial(15).

Estimativas indicam que cerca de um terço de todos os solos agricultáveis no mundo são deficientes em zinco, devido a pobreza natural ou a baixa biodisponibilidade. As populações que habitam esses locais frequentemente dependem das plantas que cultivam para se alimentarem, de modo que sua dieta se torna deficiente. A deficiência deste elemento provoca muitos efeitos adversos, tais como, retardo do crescimento e da maturação sexual e modificações no comportamento(27).

As condições de solo que normalmente induzem sintomas de deficiência de zinco nas plantas podem ser resumidas da seguinte forma(7):

- a) concentração total de zinco baixa na solução do solo, o que comumente ocorre em solos arenosos;
- b) solos compostos por minerais muito intemperizados com baixos teores de zinco e baixo pH, tais como os solos tropicais;
- c) alto teor de carbonatos ou bicarbonatos de cálcio ou magnésio, como ocorre nos solos calcários;
- d) alta concentração de sais, como ocorre nos solos salinos;
- e) solos orgânicos;
- f) elevado teor de fosfatos;
- g) solos que permanecem inundados por grandes períodos de tempo.

O zinco é o 24º elemento mais abundante na Terra e está presente em todos os solos em concentrações naturais típicas de 10 a 100 $mg.kg^{-1}$. Esta concentração é determinada inicialmente pelas características do material de origem e pelo nível de intemperismo sofrido pelo solo, e posteriormente por atividades antrópicas, tais como indústria e agricultura(27).

Os solos recebem quantidades significativas de zinco da atmosfera. A presença destes elementos na atmosfera é devida principalmente a atividades industriais (indústrias de galvanização), vulcanismo e queimadas de florestas(7). A deposição atmosférica tem efeito bastante generalizado, enquanto que as atividades agrícolas afetam mais localmente seus teores nos solos(27).

3.2 Comportamento dos íons no solo

Há basicamente três processos de retenção de íons aos solos, adsorção, precipitação e fixação(28). O termo adsorção se refere ao acúmulo de material próximo a superfície dos coloides do solo, devido a interações intermoleculares. Já precipitação se refere a formação de fase sólida do solo, quando metais se precipitam em forma de óxidos. E, o termo fixação se refere a difusão de metais para a fase sólida(28). A adsorção é considerada como o principal processo de remoção dos íons metálicos da solução do solo(29), atuando de modo a diminuir a solubilidade e biodisponibilidade destes nos solos(30).

Há vários fatores que governam a interação dos íons com os solos, dentre os quais destacam-se pH, teores de argila, matéria orgânica e óxidos de Fe, Al e Mn(31). Conclusão semelhante também foi obtida por King, que ao estudar a interferência de vários fatores no processo de adsorção de metais em solos do sudeste dos Estados Unidos, determinou que a quantidades de argila e óxidos de Fe são os parâmetros mais relevantes para a avaliação do fenômeno naqueles solos.(32). Em geral, a adsorção de metais aumenta com o pH e com os teores de argila e matéria orgânica(33). E, o pH é considerado na literatura como o fator mais relevante no controle da retenção de íons no solo(28).

O processo de adsorção de metais ao solo pode ter duas origens, eletrostática ou específica (34), (35) e (28), sendo, o primeiro, regido basicamente pela lei de Coulomb, de modo que, o principal fator que diferencia os metais é a proporção de carga e tamanho do íon hidratado(34). Já para a adsorção específica, interações de outras naturezas estão envolvidas. Em muitos casos, o processo de adsorção específica ocorre devido a maior afinidade de determinada espécie do metal pela superfície, algo que ocorre em muitos elementos traço(34). Neste caso, a hidrólise do metal, induzida pelo pH, e pela própria superfície(34), produz espécies cuja adsorção é preferencial(36):



No caso de metais como cádmio, cobre, níquel e zinco, há grande evidência de que seu comportamento depende em grande parte deste processo de adsorção específica(37).

Os componentes do solo também possuem afinidades distintas pelos elementos, sendo que, os óxidos de ferro possuem maior afinidade que caulinita e matéria orgânica, e entre as duas últimas, a afinidade depende do metal considerado(35).

Para um dado solo, o pH tende a ser o fator mais importante que governa o comportamento do íon(38), uma vez que, além de interferir no balanço de carga superficial, é determinante na especiação do íon(14).

3.2.1 Cádmi

O processo de adsorção de cádmio em um dado solo é influenciado pelo pH(36), pela força iônica do meio(36), e pelo teor de matéria orgânica(39), sendo que, em solos de cargas variáveis, a quantidade adsorvida de cádmio diminui com o aumento da força iônica do meio, caso o pH esteja acima do PCZ, e aumenta caso contrário(36). O pH é o principal fator de regulação do comportamento de cádmio no solo, e sua interferência se dá a partir de três mecanismos(36):

- a) determinação da espécie de cádmio em solução;
- b) alteração do equilíbrio de prótons entre a solução e a superfície;
- c) alteração do potencial da superfície.

A espécie $CdOH^+$ é considerada a que possui maior afinidade pelo solo, sendo considerada responsável pela grande afinidade deste elemento pelo solo em baixos valores de pH, mas conforme argumenta Naidu e seus colaboradores(36), este mecanismo isoladamente não é capaz de explicar o processo de adsorção do cádmio, pois a concentração desta espécie só aumenta em solução a partir de pH 8. O segundo caso é compatível com observações de aumento do pH do meio, dada adsorção de cádmio(40), e o terceiro é particularmente importante em solos de cargas variáveis, pois em determinadas faixas de pH, o potencial de superfície pode se tornar positivo. A ocorrência de ambos os tipos de adsorção é corroborada por Levi-Minzi e outros(39), ao estudarem aspectos termodinâmicos do processo de adsorção de cádmio e concluírem que o processo pelo menos em parte tem natureza química e não apenas física.

Além disso, deve ser considerado que a afinidade dos componentes do solo pelo cádmio não é igual. A ordem de afinidade encontrada para o cádmio é óxidos de ferro, matéria orgânica e caulinita(35).

3.2.2 Cobre

Assim como nos demais metais, a dinâmica do cobre no solo é dependente da composição mineral do solo, do teor de matéria orgânica e do pH(41).

A matéria orgânica possui grande importância na retenção do cobre nos solos(42), dado que este possui grande afinidade por matéria orgânica, principalmente em condições ácidas(43). E, conforme levantamento da literatura, a matéria orgânica é mais determinante na regulação do comportamento do cobre nos solos, do que o é para demais metais, como cádmio e zinco(44).

A matéria orgânica solúvel possui grande afinidade por metais, tais como cobre e níquel, e pode ultrapassar a quantidade adsorvida destes metais em óxidos em pH alto, e além disso, em pH baixo, os óxidos possuem baixa carga superficial e portanto possuem capacidade de adsorção bastante limitada, de modo que a presença de material orgânico

aumenta a quantidade adsorvida destes metais(41). No caso do cobre, alguns indicadores importantes para outros metais, como o teor de argila, têm importância limitada(45).

Em baixas concentrações, o cobre forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos coloides, sendo que, a estabilidade tende a diminuir quando a concentração do elemento aumenta(45). Esta constatação é compatível com a observação de Lehmann e Harter(46), que ao estudarem aspectos cinéticos do processo de adsorção do cobre, concluíram que os íons deste elemento ocupam preferencialmente sítios de alta energia, e que sítios de baixa energia são ocupados apenas depois da saturação destes.

3.2.3 Níquel

A adsorção de níquel nos solos depende de várias características dos solos, tais como pH, CTC e teor de matéria orgânica e carbonatos(28). Este metal possui grande afinidade por sítios octaédricos, de modo a se ligar em camadas de silicatos e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. A dependência da adsorção de níquel em relação ao pH ocorre de modo semelhante a que ocorre com os demais metais, com a quantidade adsorvida aumentando com o aumento da alcalinidade do meio(30)(47). Sheidegger e colaboradores(30) e Yang e colaboradores(47), ao examinarem a adsorção de níquel a superfície de metais, concluíram que a força iônica do meio não é relevante para o processo de adsorção em pH maior que 7, porém para pH menor que 7, em ambos os casos foi detectado que o aumento da força iônica provocou a diminuição da quantidade de metal adsorvida. O pH afeta principalmente a adsorção de níquel pela superfície de óxidos e por material orgânico(48).

A força iônica do meio afeta principalmente complexos de esfera externa, dado que afeta a espessura da dupla camada e o potencial de superfície(47), de modo ser possível inferir a natureza da ligação a partir da interferência da força iônica do meio no processo(30).

Entretanto, Sheidegger e colaboradores não encontraram evidências suficientes de que na faixa de $\text{pH} < 7$, a ligação do níquel com os coloides do solo seja de natureza puramente inespecífica. O níquel se liga às superfícies adsorptivas do solo com força semelhante a que o cádmio se liga as mesmas(49).

3.2.4 Zinco

A adsorção é o processo mais importante de retenção do zinco nos solos(50), e é altamente dependente do pH(51). Mesmo em pH elevado, com adsorção bastante reduzida, ela é mais importante que a precipitação do elemento(52).

A adsorção de zinco no solo é regulada por diversos fatores, tais como textura e teor de matéria orgânica(53). Entretanto, diferentemente do que ocorre com o cobre, para o zinco, o principal fator na determinação de seu comportamento nos solos parece ser o teor de argila e não de matéria orgânica(42). Conforme argumentam McBride e Blasiak(54)

em estudo realizado em solo ácido, a fixação de zinco, em forma não trocável, em faixa intermediária de pH não pode ser explicada por adsorção em cargas fixas dos minerais de argila ou por complexação com material orgânico. De acordo com os mesmos autores, a forte dependência do processo de adsorção de zinco em relação ao pH pode ser devida a nucleação de hidróxido de zinco à superfície dos minerais.

O processo de adsorção de um metal nos diversos componentes do solo pode ter natureza variável, e no caso do zinco, conforme argumentam Guadalix e Pardo(51), se considera que o mecanismo de ligação entre o metal e superfície de minerais de argila e matéria orgânica tenha natureza física, ou seja, mecanismo de troca de íons, enquanto que com a superfície de óxidos se considera que a ligação tenha natureza química, covalente.

Além disso, há evidências de que a força iônica do meio, ou a natureza de eletrólitos de carga oposta em solução afetem pouco a adsorção de zinco nos solos(55).

3.3 Modelos de complexação de superfície

Os modelos de complexação de superfície constituem uma família de muitos componentes, dentre os quais se encontram os modelos de capacitância constante e o triplanar(56). Estes modelos oferecem uma descrição mecanística para fenômenos que ocorrem no sistema, tais como a troca de íons e a complexação de superfície, sendo eventualmente possível conhecer os mecanismos de controle das reações de adsorção e, conseqüentemente, prever algumas respostas do sistema a mudanças em suas condições críticas(57). Diferentemente das isotermas de adsorção, eles levam em consideração aspectos químicos envolvidos na adsorção dos íons, procurando dar-lhes uma descrição molecular(58) através do uso do conceito de equilíbrio químico.

Apesar de terem sido desenvolvidos a partir de estudos com óxidos minerais puros, sua aplicação foi estendida a solos com cargas variáveis(59). Além disto, estes modelos são muito eficientes em descrever propriedades ácido base em soluções eletrolíticas(60). Apesar de propiciarem descrição matemática adequada para os dados, os modelos não necessariamente descrevem fisicamente o fenômeno de forma correta(61).

Os modelos de complexação de superfície foram projetados para calcular valores de propriedades termodinâmicas, sendo que a principal vantagem de seu uso reside no fato de que eles consideram a carga superficial das partículas nas operações realizadas(56), e além disto, têm sido utilizados durante muitos anos para descrever o processos de adsorção em vários minerais e solos(60), principalmente solos em estágios intermediários de intemperização.

3.3.1 Características comuns aos modelos de complexação de superfície

Todos os modelos de complexação de superfície compartilham pelo menos três características (56):

Balanço de carga superficial

Estes modelos estão embasados em uma expressão de balanço de carga superficial (62), definida por $\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d$ (63), onde os índices H , is , os e d , indicam, respectivamente, a carga líquida de prótons, a carga dos complexos de esfera interna, a carga dos complexos de esfera externa e a carga dissociada.

Fator de correção eletrostático

Os modelos possuem pelo menos um fator de correção (c_{elet}) (62) (58):

$$c_{elet} = \exp(-F\psi_i/RT) \quad (3.3)$$

onde F é a constante de Faraday ($Cmol_c^{-1}$), ψ é o potencial de superfície (V), R é a constante dos gases ($Jmol^{-1}K^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

Este fator corrige as constantes de equilíbrio das reações de complexação de superfície ao considerar o efeito da carga superficial na formação de complexos. Ainda, este fator pode ser considerado como um coeficiente de atividade da fase sólida, corrigindo as cargas dos complexos de superfície (62).

Parâmetros ajustáveis

Os modelos de complexação de superfície definem reações de balanço de massa e expressões para o cálculo de constantes de equilíbrio, de modo que eles possuem parâmetros ajustáveis, que eventualmente podem ser determinados experimentalmente. Em todos os modelos, as constantes de equilíbrio, K_i , a capacitância para o plano i , C_i , e o número total de sítios hidroxila reativos na superfície, $[XOH]_T$, são tidos como ajustáveis (56).

3.3.2 Modelo de capacitância constante

O modelo de capacitância constante tem sido utilizado para a descrição de diversos ensaios de adsorção de íons em solos, principalmente ânions (58), minerais e em outras superfícies. Exemplos de utilização do modelo incluem:

- a) arsênio (64) (65) (66) (67) (68);
- b) boro (69) (70) (71) (72);
- c) cádmio (73) (74);
- d) cobre (74);
- e) molibdênio (75);
- f) selênio (76) (68) (77);
- g) zinco (74).

O modelo de capacitância constante é baseado nos seguintes pressupostos (28) (56) (58):

- todos os complexos superficiais são do tipo esfera interna, e a adsorção dos ânions ocorre através de mecanismo de troca de ligantes;
- o estado de referência da constante iônica do meio determina a atividade das espécies em solução e nenhum complexo é formado com os íons da solução de fundo, ou com o eletrólito suporte;
- a relação entre o potencial e a carga da superfície é linear, obedecendo à seguinte relação:

$$\sigma = \left(\frac{CSa}{F} \right) \psi$$

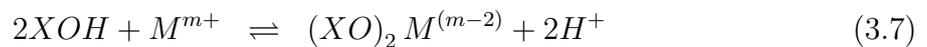
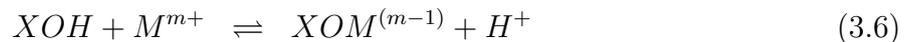
sendo, respectivamente, σ ($mol.L^{-1}$) e ψ , a carga e o potencial superficial, C ($F.m^{-2}$) a densidade de capacitância, S (m^2g^{-1}) a área específica superficial e a ($g.L^{-1}$) a densidade da suspensão.

Considerando estes pressupostos, a expressão do balanço de carga superficial se reduz a $\sigma = \sigma_H + \sigma_{is}$ (62).

Além disso, o modelo de capacitância constante é limitado à descrição de dados tomados com força iônica constante, geralmente acima de $0,01mol.L^{-1}$ (78).

Constantes de equilíbrio

As seguintes equações são reações de complexação geral para o modelo de capacitância constante (79):



XOH representa um grupo funcional, M é um íon metálico e m^+ sua carga, L é um ligante e l^- sua carga.

Nessas expressões, há apenas a interação de três categorias de elementos representados, hidrogênio, íons metálicos e seus ligantes, uma vez que a carga superficial é reduzida a carga dos prótons e demais elementos, que por definição são todos complexos de esfera interna. As respectivas constantes de equilíbrio para as reações acima são (79):

$$K_+(int) = \frac{[XOH_2^+]}{[XOH][H^+]} \exp [F\psi/RT] \quad (3.10)$$

$$K_-(int) = \frac{[XO^-][H^+]}{[XOH]} \exp [-F\psi/RT] \quad (3.11)$$

$$K_M^1(int) = \frac{[XOM^{(m-1)}][H^+]}{[XOH][M^{m+}]} \exp [(m-1)F\psi/RT] \quad (3.12)$$

$$K_M^2(int) = \frac{[(XO)_2 M^{(m-2)}][H^+]^2}{[XOH]^2 [M^{m+}]} \exp [(m-2)F\psi/RT] \quad (3.13)$$

$$K_L^1(int) = \frac{[XL^{(l-1)}][OH^-]}{[XOH][L^{l-}]} \exp [-(l-1)F\psi/RT] \quad (3.14)$$

$$K_L^2(int) = \frac{[X_2L^{(l-2)-}][OH^-]^2}{[XOH]^2 [L^{l-}]} \exp [-(l-2)F\psi/RT] \quad (3.15)$$

Balancos de carga e massa superficial

Além das expressões de equilíbrio químico e de expressões para o cálculo das constantes de equilíbrio, ainda são necessárias mais duas expressões para resolver os problemas de equilíbrio, uma para o balanço de carga da superfície e outra para o balanço de massa da superfície (62). O balanço de massa da superfície deve, por definição, ser equivalente ao somatório das concentrações de todos os entes envolvidos, e a concentração dos sítios que porventura não estejam ocupados. Assim a expressão para o balanço de massa para o grupo funcional XOH será:

$$[XOH]_T = [XOH] + [XOH_2^+] + [XO^-] + [XOM^{(m+1)}] \\ + 2 [(XO)_2 M^{(m-2)}] + [XL^{(l-1)-}] + 2 [X_2L^{(l-2)-}] \quad (3.16)$$

Já o balanço de carga da superfície é definido com o somatório das cargas dos elementos anteriormente envolvidos no balanço de massa, com exceção da parcela referida aos sítios livres. Uma consequência disto, e das pressuposições do modelo, é que todas as cargas na superfície são consideradas contrabalanceadas pelas cargas dos complexos ou dos prótons. O balanço de carga superficial pode ser definido pela expressão:

$$\sigma = [XOH_2^+] + [XO^-] + (m-1) [XOM^{(m+1)}] \\ + (m-2) [(XO)_2 M^{(m-2)}] - (l-1) [XL^{(l-1)-}] - (l-2) [X_2L^{(l-2)-}] \quad (3.17)$$

3.3.3 Parâmetros ajustáveis

Densidade de capacitância

A densidade de capacitância (C_i) é uma grandeza que relaciona a carga superficial de uma partícula ao potencial de carga a uma determinada distância d_i dessa partícula. Há vários métodos para sua determinação(II), sendo que o procedimento para obtenção e a relevância deste parâmetro variam entre os modelos de complexação de superfície.

Para o modelo de capacitância constante é possível obter a densidade de capacitância através de um processo de extrapolação de gráficos de constante condicional de dissociação de prótons em relação à carga superficial(II). Neste caso, deve-se determinar as constantes de protonação e dissociação de H^+ da superfície (Expressões 3.10 e 3.11).

Isto pode ser feito a partir de curvas de titulação de H^+ e OH^- na ausência de íons metálicos ou ligantes que possuam adsorção específica(56).

Considerando que $[XOH_2^+]$ representa toda carga líquida das partículas (σ_p) quando $pH < PCZ$, que $[XO^-]$ representa σ_p quando $pH > PCZ$, e que $[XOH_2^+] = [XO^-]$ se $pH = PCZ$, pode-se obter, a partir das equações 3.10 e 3.11, a seguinte equação:

$$PCZ = \frac{1}{2} [\log K_+(int) - \log K_-(int)] \quad (3.18)$$

As constantes intrínsecas de protonação e dissociação, K_+ e K_- , ou K_{\pm} de forma mais compacta, podem ser escritas como $K_+^c c_{elet+}$ e $K_-^c c_{elet-}$, ou ainda $K_{\pm}^c c_{elet\pm}$

$$K_+^c = \frac{[XOH_2^+]}{[XOH][H^+]} \quad (3.19)$$

$$K_-^c = \frac{[XO^-][H^+]}{[XOH]} \quad (3.20)$$

Como $c_{elet} = \pm \exp [F\psi/RT]$, pode-se, encontrar uma relação explícita entre $\log K_{\pm}^c$ e a carga superficial σ (56):

$$\log K_{\pm}^c = \log K_{\pm}(int) \pm \frac{\sigma F^2}{[CSaRT (\ln 10)]} \quad (3.21)$$

A equação 3.21 fornece uma relação linear entre $\log K_{\pm}^c$ e σ , de modo que $\log K_{\pm}(int)$ pode ser estimado graficamente a partir de medidas experimentais. Esta conclusão pode ser interpretada como, no limite em que não há carga superficial nas partículas do solo, não há correção a ser feita nas constantes de equilíbrio devido a ação do campo elétrico sobre os íons, porque de fato, não haverá campo elétrico atuando sobre o sistema.

A técnica de extrapolação linear produz grande discrepância nos valores de $\log K_+(int)$ e $\log K_-(int)$ (80), e além disto, os valores de capacitância obtidos por extrapolação linear abaixo do PCZ (C_+), não são os mesmos dos valores obtidos por extrapolação linear acima do PCZ (C_-). Devido a estas características, em muitos casos são utilizados valores fixos para C , otimizados para goethita, $1,8 F.m^{-2}$ (56), e para óxido de alumínio, $1,06 F.m^{-2}$ (61). Adicionalmente, o modelo de capacitância constante apresenta sensibilidade muito baixa aos valores de densidade de capacitância(II).

A densidade de capacitância também pode ser determinada a partir da utilização de programas de computador, como o FITEQL, que pode estimar valores ótimos para as constantes de equilíbrio a partir das observações experimentais(56).

3.4 Solução numérica dos problemas de equilíbrio

Para solucionar matematicamente os problemas envolvendo equilíbrio químico é necessário definir um conjunto de espécies e um conjunto de componentes(61). Por espécies, deve-se entender, as entidades químicas envolvidas em um determinado problema de equilíbrio, e por componentes, as espécies que a partir de uma reação química se envolvem na formação de outras espécies. A formação de cada espécie a partir dos componentes pode ser descrita a partir da equação de uma lei de ação de massas:

$$\log C_i = \log K_i + \sum_j a_{ij} \log X_j \quad (3.22)$$

onde C_i e K_i são, respectivamente, a concentração e a constante de formação da espécie, X_j , e a_{ij} são, respectivamente, a concentração livre do componente j e o coeficiente estequiométrico da componente j na espécie i .

Também há uma equação de balanço de massa do resíduo da modelagem associado a cada componente(61):

$$Y_j = \sum a_{ij} C_i - T_j \quad (3.23)$$

onde Y_j é o resíduo associado a equação de balanço de massa e T_j a concentração total do componente.

Os problemas de equilíbrio são resolvidos através da busca de valores para X_j (Equação 3.22) que minimizem o erro Y_j (Equação 3.23). Para o processo de otimização dos problemas de equilíbrio é utilizado o método iterativo de Newton-Raphson(61).

Termos de potencial eletrostático

Os termos de potencial eletrostático podem ser considerados coeficientes de atividade da fase sólida(II), e nos problemas de equilíbrio são incluídos no conjunto de componentes(61).

Matriz de espécies/componentes

Para otimizar o processo de resolução dos problemas de equilíbrio podem ser construídas matrizes que contenham informações a respeito da estequiometria da formação de espécies a partir dos componentes (Tabela I)(II).

Tabela 1 – Estequiometria de um problema geral de equilíbrio para o modelo de capacidade constante(II)

Espécies	Componentes				
	XOH	$e^{-F\psi_i/RT}$	M^{m+}	L^{l-}	H^+
H^+	0	0	0	0	1
OH^-	0	0	0	0	-1
XOH_2^+	1	1	0	0	1
XOH	1	0	0	0	0
XO^-	1	-1	0	0	-1
M^{m+}	0	0	1	0	0
XOM^{m-1}	1	m-1	1	0	-1
$(XO)_2M^{m-2}$	2	m-2	1	0	-2
L^{l-}	0	0	0	1	0
$XL^{(l-1)-}$	1	l-1	0	1	1
$X_2L^{(l-2)-}$	1	l-2	0	1	2

3.4.1 Programa FITEQL

FITEQL é um programa iterativo de ajuste de dados experimentais a funções não lineares através do método dos mínimos quadrados. Ele foi desenvolvido para ajustar valores de constantes de equilíbrio ou concentração total dos componentes a dados experimentais(81). O processo de otimização do FITEQL pode ser dividido em três passos(81):

- definir um modelo de equilíbrio para o sistema;
- solucionar o modelo de equilíbrio para cada valor de adsorção;
- ajustar os parâmetros no modelo de modo a minimizar a diferença entre os valores calculados e os observados experimentalmente.

Resumidamente, no caso do modelo de capacidade constante, o objetivo do programa consiste em encontrar valores para as constantes definidas pelas equações 3.10 a 3.15. Para taEntão, os valores informados para as constantes de equilíbrio são ajustados de modo a minimizar a diferença entre os valores de adsorção estimados e os valores efetivamente medidos.

Ao final da simulação, o programa retorna as constantes e os valores estimados de adsorção do elemento analisado. O programa é bastante versátil e pode ser utilizado em vários outros tipos de problemas que envolvem iteração de dados. Além das constantes e dos valores estimados de adsorção, o programa também retorna ao final do processo de iteração, estimativas de diversos parâmetros que podem ser úteis, em especial, a do potencial superficial.

Para a realização das simulações devem ser fornecidas as seguintes informações:

- densidade de capacidade;
- superfície específica do solo;
- concentração inicial dos componentes;

- d) valores prévios das constantes de complexação de superfície;
- e) adsorção máxima de cada componente.

Dado que o ajuste é não linear, é necessário fornecer estimativas razoáveis para os valores dos parâmetros que se deseja ajustar. Isto é feito no momento de preencher a matriz com os coeficientes estequiométricos das reações.

4 Material e Métodos

4.1 Material

Conjunto de dados

Os dados relativos ao cádmio, cobre, níquel e zinco foram retirados de trabalhos publicados por Soares, Mouta e Casagrande(4) (2) (3) (5), que estudaram processos de adsorção destes elementos em Latossolos altamente intemperizados.

4.2 Método

4.2.1 Amostragem e determinação de atributos do solo

Os métodos utilizados para a determinação dos atributos podem ser encontrados com grande detalhamento nos trabalhos de origem, entretanto, será feita uma rápida descrição das medidas realizadas pelos autores e dos métodos a partir dos quais elas foram obtidas.

4.2.2 Amostragem

Foram coletadas amostras de 3 tipos de solos na profundidade de 0 a 0,20 m e na profundidade de maior expressão do horizonte diagnóstico (horizonte B). As coletas foram realizadas nas cidades de Ribeirão Preto e Guaíra, ambas no interior do estado de São Paulo. Os solos amostrados foram classificados como Latossolo Vermelho acriférico típico (LVwf), textura argilosa (Ribeirão Preto), Latossolo Amarelo ácrico típico (LAW), textura argilo arenosa (Guaíra) e Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef), textura muito argilosa (Ribeirão Preto)(82) (83) (84).

4.2.3 Análises químicas, físicas e mineralógicas

4.2.4 Análises químicas

Foram feitas as seguintes determinações(85):

- a) concentrações de Cu, Cd, Ni e Zn através de espectrofotometria de absorção atômica;
- b) carbono orgânico: oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

- c) pH em solução de KCl 1 mol.L⁻¹ e pH em H₂O: relação solo-solução 1:2.5, para determinação do Δ pH.
- d) ponto de efeito salino nulo (PESN): titulação com H^+ e OH^+ a três diferentes concentrações de KCl, sendo o PESN o valor de pH no ponto de interseção das curvas de titulação.
- e) ferro e alumínio livres: em meio tamponado com bicarbonato de sódio (pH 7,3), ferro e alumínio foram reduzidos pelo ditonito de sódio e complexados pelo citrato de sódio, permanecendo em solução.
- f) ferro e alumínio amorfos: obtidos por solubilização do ferro/alumínio amorfos em ácido oxálico e seu sal de amônio.
- g) teores totais de óxidos (SiO₂ e Fe₂O₃): obtidos pelo ataque com ácido sulfúrico, para determinação do índice de intemperização.

Análises físicas

Foram feitas as seguintes determinações:

- a) granulometria: método da pipeta (85).
- b) superfície específica (SE): método baseado na técnica de retenção de éter monoe-tílico do etilenoglicol (EMEG) (86).

Análises mineralógicas

Foram feitas as seguintes análises:

- a) qualitativa: foram utilizadas amostras de argila previamente tratadas para eliminação da matéria orgânica e óxidos de ferro, e com auxílio da difração de raios X procedeu-se a determinação qualitativa nas amostras saturadas com Mg²⁺, glicoladas, e nas saturadas com K⁺ e submeteu-se às temperaturas de 25, 350 e 550 °C (85).
- b) quantitativas: caulinita e gibbsita foram quantificadas através da Análise Térmica Diferencial (ATD) na fração argila deferrificada e isenta de matéria orgânica (85).

Envelopes de adsorção

Os envelopes de adsorção para as amostras de solos foram elaborados para uma ampla faixa de pH, de 3 a 10 para Cd e Zn e de 3 a 8 para Cu e Ni. Foram utilizadas soluções de Cu, Cd, Ni e Zn com concentração de 5 mg.dm⁻³. Esta concentração foi testada previamente e se mostrou adequada para a faixa de pH adotada. A variação do pH foi feita com adição de soluções de HCl ou NaOH, com concentração de 4 mol.L⁻¹, de forma a não ultrapassar 2% do volume da solução do eletrólito suporte. O eletrólito suporte empregado

foi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em três concentrações 0.01, 0.1 e 1.0 mol.L⁻¹. Para a determinação das quantidades de Cu, Cd, Ni e Zn adsorvidos, o equivalente a 3.0 g de amostra de terra seca em estufa foi agitada por 24 horas em 30 ml de solução de nitrato de Cu, Cd, Ni e Zn (5 mg.dm⁻³) e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nas já citadas concentrações. A concentração de cada metal na solução de equilíbrio foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores de Cu, Cd, Ni e Zn adsorvidos foram avaliados subtraindo-se as respectivas quantidades de Cu, Cd, Ni e Zn presentes inicialmente nas soluções de equilíbrio.

4.2.5 Afinidade do metal com os colóides do solo e densidade de sítios

Foram realizadas estimativas da afinidade dos metais com o solo, utilizando como indicador o pH_{50} e estimativa da densidade de sítios do solo para cada metal.

Estimativa do pH_{50}

Para estimar a afinidade dos metais com os solos nas diferentes situações foi utilizado o pH_{50} , que é o valor de pH no qual 50% dos íons se encontram adsorvidos a fase sólida (63). O valor do pH_{50} foi determinado por método gráfico (63).

Utilizando os envelopes de adsorção, foram calculados valores de D_i para cada medida i determinada no envelope:

$$D_i = \frac{C_{ads_i} C_{sol}}{C_{eq_i}} \quad (4.1)$$

onde C_{ads_i} e C_{eq_i} são, respectivamente, a concentração de elemento adsorvido e sua concentração de equilíbrio em solução, e C_{sol} é a concentração de sólidos.

Então o $\ln D_i$ é plotado em relação ao pH_i , sendo que estas duas grandezas podem ser relacionadas através da seguinte equação (63):

$$\ln D_i = b\text{pH} - b\text{pH}_{50} \quad (4.2)$$

Esta é uma relação linear, onde b e pH_{50} são os parâmetros a serem determinados. As curvas resultantes são conhecidas como curvas de Kurbatov.

Densidade de sítios

A densidade de sítios foi calculada para cada íon em cada camada analisada foi calculada a partir da seguinte fórmula (87):

$$D_s = \frac{Ads_{MAX} \times 6.02 \times 10^{23}}{MM.S_e.C_s} \quad (4.3)$$

onde Ads_{MAX} é o valor máximo de adsorção do elemento, MM a massa molar do elemento, S_e a superfície específica do solo e C_s a concentração de solo em solução.

4.2.6 Modelo de Capacitância Constante

As simulações de adsorção com o modelo de capacitância constante foram realizadas com a utilização do programa FITEQL. A partir do programa foram obtidos os valores das simulações de adsorção para os elementos e as simulações para o potencial superficial.

4.2.7 Parâmetros

A densidade de capacitância e as constantes de complexação de superfície para o modelo de capacitância constante podem ser encontradas através de métodos de extrapolação linear. Porém, conforme já argumentado, os modelos de complexação de superfície são bastante insensíveis aos valores de densidade de capacitância, então para o modelo de capacitância constante foi utilizado o valor constante de $1,8 \text{ Fm}^{-2}$.

As concentrações iniciais dos componentes foram obtidas diretamente dos trabalhos publicados, a superfície específica dos solos foi obtida com um dos autores dos trabalhos e a adsorção máxima foi estimada a partir do ajuste dos dados de adsorção ao modelo teórico de Langmuir. As constantes de equilíbrio dos íons determinadores de potencial foram obtidas na literatura.

4.2.8 Avaliação das simulações

As simulações serão avaliadas qualitativa e quantitativamente através do resíduo absoluto das estimativas e através da comparação dos valores PCZ, estimados partir das simulações de potencial superficial, com os valores medidos de PESN. Apesar de serem esperadas diferenças entre o PCZ e o PESN, o último foi utilizado como estimativa do primeiro, de modo que pequenas discrepâncias entre os valores não foram consideradas.

Os resíduos gerados por um modelo são as diferenças entre valores medidos e valores estimados. Em geral, tem-se por hipótese que os desvios das medidas em relação as predições de um modelo, os resíduos, sejam obras do acaso. Deste modo, os resíduos devem ser distribuídos de modo completamente aleatório e sua média deve ser nula. De outro modo, os resíduos devem apresentar distribuição gaussiana com média zero. Quando esta situação não ocorre, ou seja, são identificáveis tendências ou estruturas na distribuição de resíduos, provavelmente o modelo não é adequado para a descrição do fenômeno ou apresenta alguma deficiência em sua concepção, ignorando variáveis importantes na descrição do fenômeno. Com a hipótese de distribuição gaussiana, a ausência de resíduos também não é adequada, dado que pela hipótese, os resíduos devem apresentar média zero, mas pelo menos 30% das observações devem se localizar dentro de um desvio padrão da média.

Em resumo, é esperado que a distribuição de resíduos não apresente estrutura, ou seja, que os resíduos se distribuam aleatoriamente.

5 Resultados e Discussão

5.1 Análises químicas, físicas e mineralógicas

As medidas de caracterização química e física, e mineralógicas dos solos podem ser encontradas nos trabalhos utilizados como fonte de dados. Entretanto, as medidas mais relevantes para o trabalho, características químicas (tabela 2) e mineralógicas (tabela 3) serão apresentadas e brevemente discutidas de modo a nortear a apresentação e a discussão dos resultados das simulações realizadas com o modelo de capacitância constante.

Tabela 2 – Características químicas dos três solos estudados em profundidade e superfície (2) (3) (4) (5)

Solo	Camada	C(%)	pH_{H_2O}	ΔpH	PESN	SE($m^2 g^{-1}$)	Argila(%)
LVwf	Superfície	2,0	6,4	-0,9	3,6	65	60
	Profundidade	0,5	5,3	0,3	5,7	75	64
LAW	Superfície	4,6	4,6	-0,6	3,4	65	35
	Profundidade	0,6	5,1	0,6	6,0	53	45
NVwf	Superfície	2,6	5,7	-0,9	3,6	134	82
	Profundidade	0,7	6,0	-0,7	3,6	151	70

Há um padrão entre os teores de carbono (C%) em superfície e profundidade bem estabelecido em todos os solos, com o teor em superfície sempre superior ao teor em profundidade. Este padrão é esperado, dado que o acúmulo de matéria orgânica nos solos estudados normalmente ocorre em superfície. Resultado semelhante foi obtido em estudo de solos intemperizados no estado de Minas Gerais (88). Entre os solos, os teores de C são bastante semelhantes em superfície e em profundidade, com exceção do teor de C no LAW em relação ao teor de C do NVef em superfície, onde há uma diferença de aproximadamente 1%. Todos os solos também apresentaram valores de pH em H_2O bastante próximos, apenas com o LAW, em profundidade e superfície, se apresentando um pouco mais ácidos que os demais. Entretanto, é esperado que naturalmente os Latossolos apresentem valores de pH inferiores aos apresentados pelo Nitossolo, devido a perda de sílica e bases durante o processo de latolização (89). Os valores observados para pH foram compatíveis com valores medios previamente levantados para solos no Brasil (89) (90).

O pH_{H_2O} e o ΔpH são parâmetros muito relevantes para o escopo deste trabalho, dado que $\Delta pH > 0$ pode ser utilizado para identificação do caráter ácido, o que ocorre em profundidade em ambos os Latossolos. E, além disto, a presença de cargas positivas também pode ser verificada a partir da comparação do valor do PESN com o valor do pH_{H_2O} , sendo que $PESN > pH_{H_2O}$ também caracteriza o predomínio de cargas super-

ficiais de natureza positiva. Esta situação, via de regra, ocorre apenas em profundidade devido a presença de matéria orgânica em superfície, que apesar de assim como os óxidos também apresentar carga de natureza variável, no ambiente dos solos, normalmente apresenta carga de natureza negativa, o que mascara o efeito de minerais com carga superficial positiva, devido a grande densidade de carga que possui. Os valores observados de PESN e pH foram compatíveis com outras observações realizadas em solos tropicais(91) (92). O índice Ki, que é um indicador do estágio de desenvolvimento dos solos, foi bastante inferior nos Latossolos, e quase que conseqüentemente, o acúmulo de Gibbsita foi bastante superior no Latossolos. Esta observação segue padrão previamente observado em diversos levantamentos em solos variados do Brasil(89). Os valores observados também foram, em geral, compatíveis com valores apresentados na literatura(91) (93) (94).

Tabela 3 – Características mineralógicas dos três solos estudados em profundidade e superfície - (Percentagem de ocorrência nos solos) (2) (3) (4) (5)

Solo	Camada	Ki	Fe_2O_3	Fe_l	Fe_a	Al_2O_3	Al_l	Al_a	Caulinita	Gibbsita
LVwf	Superfície	0,93	32	16	1,3	20	2,6	1,0	27	46
	Profundidade	0,87	32	17	0,9	20	2,1	0,7	41	41
LAW	Superfície	0,98	7	4	0,2	9	2,2	0,6	24	25
	Profundidade	0,97	7	4	0,2	13	3,1	0,8	37	32
NVwf	Superfície	1,89	27	15	1,2	17	2,3	0,8	30	12
	Profundidade	1,74	28	15	1,4	20	2,1	0,7	57	10

5.2 Afinidade e densidade de sítios

As diferenças entre a constituição mineralógica dos solos podem ser utilizadas para explicar a diferença de superfície específica (Tabela 4) entre os solos. Estas diferenças são oriundas do processo de gênese, que no caso dos Latossolos ácidos induz ao acúmulo de minerais oxídicos que apresentam caráter anfótero. O LVwf e o LAW possuem superfície específica de magnitude semelhante, enquanto que o NVwf possui valores bem mais elevados, em superfície e em profundidade. Isto ocorre, basicamente, devido a grande quantidade de óxidos presente na fração mineral do LVwf e do LAW.

A superfície específica é um parâmetro importante para prever o comportamento adsorptivo dos solos, conforme verificado por Alleoni e seus colaboradores(31), estudando a adsorção de cobre e cádmio em solos tropicais. Os valores observados para a superfície específica foram mais baixos para os Latossolos do que para o Nitossolo, entretanto, considerando levantamentos realizados anteriormente em Latossolos brasileiros (92) nota-se que todos os valores determinados foram muito baixos, mesmo o do Nitossolo, que ficou abaixo da média encontrada para Latossolos. Todavia, as observações para os Latossolos foram compatíveis com observações realizadas em Latossolos do estado de São Paulo(95)

e apresentaram valores próximos a média encontrada para Latossolos em levantamento mais recente(96).

A densidade de sítios é uma característica intrínseca relacionada a carga das partículas minerais que compõem o solo(97). De modo geral, estes apresentaram valores estimados de densidade de sítios semelhantes, com exceção do NVef, que apresentou valores um pouco inferiores aos demais para os elementos cádmio e cobre. Isto ocorre porque, o NVef apresenta maior área superficial que ambos os Latossolos, devido a sua constituição mineralógica, mas não adsorve os elementos em quantidade proporcionalmente maior. Esta característica tende a reduzir a densidade de sítios em relação aos demais solos do estudo.

Tabela 4 – Superfície específica (SE) e densidade de sítios

Solo	Camada	SE(m^2g^{-1})	Densidade de sítios($sítios.nm^{-2}$)			
			Cd	Cu	Ni	Zi
LAW	Superfície	65	0,02	0,10	0,03	0,06
	Profundidade	76	0,02	0,06	0,02	0,04
LVwf	Superfície	65	0,02	0,09	0,03	0,03
	Profundidade	53	0,04	0,12	0,05	0,08
NVef	Superfície	134	0,01	0,05	0,05	0,04
	Profundidade	151	0,01	0,04	0,05	0,04

Os resultados para as estimativas de afinidade estão apresentados separadamente para cada elemento nos subitens seguintes, e categorizados, além de entre superfície e profundidade, entre as diferentes concentrações do eletrólito suporte. Como estimador de afinidade foi utilizado o valor estimado de pH_{50} para cada situação. Quanto menor o pH_{50} maior é considerada a afinidade(98) (99), ou seja, quanto menor carga disponível necessária a adsorção de metade da quantidade dos cátions metálicos em solução, maior foi sua afinidade para com os colóides do solo. De modo geral, os valores de pH_{50} para todos os metais, em todas as situações estudadas, foram bastante próximos, de modo a não permitir uma ordenação clara de afinidade. Com exceção do Cu, os valores de pH_{50} observados se situaram bem abaixo de valores observados para ensaios realizados com minerais(100) (101).

5.2.1 Cádmio

A partir das curvas de Kurbatov (Figura 1) pode-se notar alguns efeitos da variação de concentração do eletrólito suporte no fenômeno de adsorção no LVwf em superfície. O pH_{50} (Tabela 5) estimado para a concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ foi um pouco superior ao pH_{50} estimado para as demais concentrações de eletrólito suporte, o que pode ser confirmado visualmente através de comparação da inclinação das curvas. Já em profundidade, esta característica não se repetiu. As curvas tiveram inclinações muito próximas e conseqüentemente o valor estimado de pH_{50} para todas foi bastante próximo.

No caso da superfície, todas as estimativas do pH_{50} foram superiores ao PESN ($\text{PESN}_{\text{superfície}} = 3,6$; $\text{PESN}_{\text{profundidade}} = 5,7$), por no mínimo uma unidade, ou seja, a maior parte do cádmio utilizado foi adsorvido apenas quando ocorreu predomínio de cargas superficiais negativas, porém, o mesmo não ocorreu em profundidade, com os valores de pH_{50} ligeiramente abaixo do valor do PESN, de modo que, pelo menos 50% de todo cádmio adicionado foi adsorvido com predomínio de cargas superficiais negativas.

Já o LAw apresentou um padrão de afinidade em superfície diferente daquele apreendido pelo LVwf da superfície. Para o LAw, a estimativa do pH_{50} foi menor no ensaio com maior concentração do eletrólito suporte. Entretanto, em profundidade, o padrão apresentado no LVwf também foi observado para o LAw, com todas as concentrações de eletrólito suporte produzindo resultados semelhantes, ou seja, o efeito do eletrólito suporte foi pequeno. Neste caso, mais uma vez, os valores de pH_{50} estimados para o LAw em profundidade foram inferiores ao PESN ($\text{PESN}_{\text{superfície}} = 3,4$; $\text{PESN}_{\text{profundidade}} = 6,0$) em cerca de uma unidade, enquanto que os valores de pH_{50} estimados para a superfície foram superiores, com excessão do pH_{50} estimado para o ensaio com concentração de 1 mol.L^{-1} .

Para o Nvef, os padrões observados de distribuição das estimativas de pH_{50} foram semelhantes para profundidade e superfície. No Nvef, o padrão de distribuição se comporta de modo mais previsível e esperado, com a afinidade dos íons em superfície um pouco superiores a afinidade dos íons em profundidade, e além disto, com a afinidade caindo com o aumento da concentração do eletrólito suporte.

Em alguns casos as curvas de Kurbatov se desviaram claramente da linearidade (LVwf em superfície com concentração do eletrólito suporte $0,01 \text{ pH}_{50}$ e LAw em superfície com concentração do eletrólito suporte $0,1 \text{ pH}_{50}$). Em estudo anterior, esta situação fora contornada pelos autores com o argumento de que a variação na inclinação dos gráficos ocorre devido a atuação de processos adsorptivos distintos, com predominância de processos eletrostáticos no primeiro intervalo e processos de adsorção específica no segundo caso(102).

5.2.2 Cobre

Para o cobre, em muitos casos não foi possível estimar o valor do pH_{50} , porque as curvas se desviaram bastante da linearidade. Quando foi possível a determinação, pode-se notar (Figura 2), que em geral, as curvas de Kurbatov produziram valores inconsistentes com os envelopes de adsorção. Para os envelopes, em geral, toda ou praticamente toda, a quantidade de cobre foi adsorvida antes de $\text{pH} = 5$ (Figura 8). Enquanto que em todos os casos, com exceção do Nvef em superfície na menor concentração do eletrólito suporte, foram estimados valores de pH_{50} (Tabela 6) muito próximos a 5. Neste caso, não é simples utilizar procedimento adotado por Mellis e seus colaboradores(102), dado o comportamento errático das curvas. Entretanto, na literatura há diversas observações, principalmente em minerais(93) (94) (103), com valores de pH_{50} compatíveis e superiores aos valores obtidos.

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o cádmio

Solo	Camada	CE ($mol.L^{-1}$)	Parâmetros		R	pH_{50}
			a	b		
LAW	Superfície	0,01	-9,79	2,10	0,98	4,7
		0,1	-8,87	1,85	0,97	4,8
		1	-3,88	1,02	0,90	3,8
	Profundidade	0,01	-8,81	1,86	0,94	4,7
		0,1	-9,67	2,05	0,94	4,7
		1	-8,50	1,65	0,99	5,2
LVwf	Superfície	0,01	-3,66	0,69	0,69	5,3
		0,1	-9,77	2,07	0,96	4,7
		1	-8,86	1,94	0,96	4,6
	Profundidade	0,01	-9,54	1,99	0,95	4,8
		0,1	-10,39	2,06	0,97	5,0
		1	-8,16	1,57	0,98	5,2
NVwf	Superfície	0,01	-5,13	1,47	0,99	3,5
		0,1	-5,98	1,39	0,94	5,3
		1	-6,46	1,37	0,94	4,7
	Profundidade	0,01	-7,42	1,72	0,98	4,3
		0,1	-7,27	1,54	0,96	4,7
		1	-7,98	1,38	0,91	5,8

5.2.3 Níquel

As curvas de Kurbatov para o níquel (Figura 3) de modo geral foram bastante uniformes. Considerando apenas o efeito da concentração do eletrólito suporte, o níquel foi o que apresentou as estimativas de pH_{50} (Tabela 7) com padrão mais consistente, com o mesmo comportamento para todas as situações, com a afinidade do solo pelo metal diminuindo com o aumento da concentração e coerente. Em todos os solos foi observado o mesmo padrão de comportamento. A afinidade do elemento pelas partículas do solo foi maior em superfície que em profundidade, ou seja, de modo geral os valores de pH_{50} estimados para superfície foram menores que o estimado para profundidade. Isso ocorre devido a diminuição da carga líquida superficial, e no caso dos Latossolos, devido a existência de caráter ácido.

A afinidade também diminuiu com o aumento da concentração do eletrólito suporte, o que também é coerente com observações da literatura(30). Esta situação se agrava na medida em que o cálcio possui densidade de carga superior ao níquel, assim, geralmente concentrações elevadas do eletrólito suporte tendem a interferir nos processos adsorptivos de outros metais nos solos.

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o cobre

Solo	Camada	CE ($mol.L^{-1}$)	Parâmetros		R	pH_{50}
			a	b		
LAW	Superfície	0,01	-9,79	2,10	0,98	4,7
		0,1	-8,86	1,85	0,97	4,8
		1	-	-	-	-
	Profundidade	0,01	-	-	-	-
		0,1	-	-	-	-
		1	-	-	-	-
LVwf	Superfície	0,01	-7,52	1,53	0,97	4,9
		0,1	-4,87	0,95	0,97	5,1
		1	-5,89	1,03	0,89	5,7
	Profundidade	0,01	-10,38	2,05	0,97	5,0
		0,1	-	-	-	-
		1	-	-	-	-
NVwf	Superfície	0,01	-5,13	1,46	0,98	3,5
		0,1	-5,98	1,39	0,94	4,3
		1	-	-	-	-
	Profundidade	0,01	-7,26	1,53	0,97	4,7
		0,1	-	-	-	-
		1	-	-	-	-

5.2.4 Zinco

Em geral, as curvas (Figura 4) se adequaram bem as medidas experimentais transformadas, porém em alguns casos pôde-se observar desvios em relação ao comportamento linear, que é tipicamente esperado para este gráfico(63). Na (Tabela 8) se encontram, assim como valores de pH_{50} calculados, o coeficiente angular das equações de ajuste das curvas de Kurbatov que foram superiores, em módulo, nas situações com maior concentração do eletrólito suporte, o que permite inferir que sob estas concentrações a taxa de adsorção em relação ao pH é maior em relação a taxa de adsorção sob a menor concentração iônica, contrariando resultados descritos na literatura com relação a adsorção de metais nos solos(104)(105).

Para o LVwf pode-se notar que a concentração do eletrólito suporte não causou grandes alterações na afinidade do íon para com a adsorção em superfície, porém, em profundidade houve diferença de quase duas unidades no pH_{50} entre a concentração de $0,01 mol.L^{-1}$ e as demais. Também ocorreu que, em superfície o pH_{50} foi inferior ao PESN ($PESN_{superfície} = 3,6$) em cerca de uma unidade, e em profundidade ($PESN_{profundidade} = 5,7$) foi superior em uma unidade, para as concentração de $0,01 mol.L^{-1}$, e inferior em uma unidade para as demais concentrações. Ou seja, em superfície, e para as concentração de $0,01 mol.L^{-1}$ em profundidade, 50% dos íons se encontraram

Tabela 7 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o níquel

Solo	Camada	CE ($mol.L^{-1}$)	Parâmetros		R	pH_{50}
			a	b		
LAW	Superfície	0,01	-6,46	1,67	0,91	3,9
		0,1	-7,89	1,64	0,99	4,8
		1	-5,09	0,91	0,88	5,6
	Profundidade	0,01	-7,52	1,53	0,97	4,9
		0,1	-4,87	0,95	0,97	5,1
		1	-5,89	1,03	0,89	5,7
LVwf	Superfície	0,01	-8,59	1,96	0,96	4,4
		0,1	-9,90	2,05	0,97	4,8
		1	-4,13	0,59	0,91	7,0
	Profundidade	0,01	-12,06	2,47	0,90	4,9
		0,1	-9,31	1,81	0,99	5,1
		1	-4,57	0,67	0,79	6,8
NVwf	Superfície	0,01	-3,59	1,14	0,99	3,2
		0,1	-2,77	0,56	0,98	4,9
		1	-3,97	0,61	0,98	6,5
	Profundidade	0,01	-5,23	1,28	0,97	4,0
		0,1	-9,44	1,64	0,86	5,8
		1	-3,95	0,60	0,91	6,6

adsorvidos apenas quando $pH > PESN$, diferentemente do que ocorreu em profundidade, para as concentrações de 0,1 e 1 $mol.L^{-1}$. Neste caso, claramente, os íons apresentaram maior afinidade pelos adsorventes em profundidade nas maiores concentrações.

Para o LAW, não foram identificadas alterações significativas no pH_{50} dada a variação de concentração do eletrólito suporte. Neste caso, houve um padrão bem estabelecido entre pH_{50} e PESN em profundidade e em superfície, com o pH_{50} em superfície superior ao PESN ($PESN_{superfície} = 3,4$) e o pH_{50} em profundidade inferior ao PESN ($PESN_{profundidade} = 6,0$). Cabe notar que, a diferença entre pH_{50} e PESN foi maior em profundidade que em superfície.

Para o NVef foi observado um padrão semelhante para superfície e profundidade, com a concentração do eletrólito suporte apresentando pouca interferência no valor do pH_{50} . Em todos os casos, o pH_{50} foi muito próximo ao PESN ($PESN_{superfície} = PESN_{profundidade} = 3,6$), igual no caso da concentração 0,01 $mol.L^{-1}$ em superfície.

5.3 Modelo de capacitância constante

De modo geral, todas as simulações realizadas foram coerentes com as medidas experimentais, sendo que as simulações realizadas para o níquel foram as que apresentaram,

Tabela 8 – Parâmetros de ajuste das curvas de Kurbatov e valores de pH_{50} para o zinco

Solo	Camada	CE ($mol.L^{-1}$)	Parâmetros		R	pH_{50}
			a	b		
LAW	Superfície	0,01	-10,92	2,63	0,99	4,2
		0,1	-13,22	2,89	0,99	4,6
		1	-12,45	2,85	0,98	4,4
	Profundidade	0,01	-11,55	2,50	0,95	4,6
		0,1	-8,62	2,06	0,96	4,2
		1	-7,48	1,73	0,88	4,3
LVwf	Superfície	0,01	-7,14	1,71	0,96	4,2
		0,1	-10,17	2,22	0,96	4,5
		1	-9,71	2,16	0,97	4,5
	Profundidade	0,01	-9,11	1,41	0,95	6,5
		0,1	-8,73	1,91	0,98	4,6
		1	-10,15	2,39	0,93	4,3
NVwf	Superfície	0,01	-6,22	1,73	0,99	3,6
		0,1	-9,16	2,10	0,98	4,3
		1	-8,74	2,00	0,98	4,4
	Profundidade	0,01	-7,83	2,02	0,98	3,9
		0,1	-8,50	2,01	0,98	4,2
		1	-10,77	2,58	0,94	4,2

visualmente maiores discrepâncias. O comportamento observado para o fenômeno foi semelhante em todas as situações, para todos os elementos, com pequena quantidade adsorvida em pH baixo e aumento da quantidade adsorvida com aumento do pH. Comportamento, geralmente observado para metais(103), e que evidencia a importância do pH para a adsorção de metais no solo(38).

O fato de que em profundidade o fenômeno tenha sido pouco afetado, mesmo na presença do caráter ácido, pode ser explicado pela adsorção de cátions divalentes por óxidos de ferro e alumínio mesmo quando estes se encontram positivamente carregados(100).

O cobre foi o elemento que fora completamente adsorvido ao solo com o menor valor de pH em todas as situações. A ordem de adsorção, utilizando este critério, foi $Cu > Zn > Cd$, semelhante a encontrada em estudos de adsorção envolvendo estes elementos em minerais(101) (106) e em solos(35) (97) (107) (108). As curvas de adsorção de Ni apresentaram padrão menos uniforme, de modo a dificultar este tipo de comparação com os demais elementos. Entretanto, a ordem que se pode inferir a partir das observações, $Cu > Ni$, também encontra registro na literatura(109) (110), e a sequência $Cd > Zn > Ni$ também foi observada em caulinita(111).

A concentração do eletrólito suporte, na maioria dos casos, aparentemente não interferiu no processo de adsorção, ao contrário do que fora observado por Acosta e colaboradores

(112) para vários metais, mas de acordo com as observações de Spathariotis e Kallianou (106), para vários minerais.

Para verificar inicialmente a consistência das simulações de adsorção, as simulações do potencial de superfície também foram analisadas quanto à consistência e quanto ao valor de PCZ que pode ser estimado a partir delas, e a distribuição de resíduos gerados pela simulação quanto a formação de estrutura.

Todavia, em todos os casos, as simulações não foram de todo satisfatórias, dada a formação clara de estrutura no resíduo. Duas hipóteses podem imediatamente ser levantadas como causa desta situação, falha sistemática no processo de modelagem ou esta pode ser uma característica intrínseca do modelo.

Inoportunamente não foram encontrados registros na literatura que se dedicaram especificamente a análise dos resíduos gerados pelo modelo de capacitância constante. Entretanto, independentemente de ter ocorrido alguma falha metodológica na aplicação do modelo de capacitância constante, a presença de estrutura no resíduo pode ser inferida a partir da análise de gráficos apresentados em vários trabalhos dedicados a escrever a adsorção de elementos químicos através do modelo de capacitância constante(113) (114) (69). Deste modo, é razoável considerar que o modelo de capacitância constante, em geral, produz resultados tendenciosos. Isto, em geral significa que, há aspectos físicos potencialmente relevantes para o processo de adsorção que foram desconsiderados na concepção do modelo, e que produzem esta estrutura no resíduo.

Esta característica não é necessariamente ruim, dado que, foram obtidas distribuições de resíduos com estruturas bastante semelhantes e com desvio pequeno, de modo a não inviabilizar a aplicação do modelo às mais diversas situações nas quais tem sido utilizado.

5.3.1 Cádmi

Efeito do pH

As simulações dos valores de cádmio adsorvido em relação ao pH (Figura 5) seguiram padrão semelhante ao observado em ensaios anteriores de adsorção deste metal(14) (73) (115) (116), com a quantidade de cádmio aumentando com o aumento do pH em todos os casos. Esta invariância de comportamento em relação ao pH, evidencia a importância deste indicador para a adsorção de cádmio aos solos, assim como verificado em ensaio de adsorção de cádmio em solos tratados com calcário(50).

Efeito do eletrólito suporte

No caso do LVwf, os valores obtidos a partir das medidas e das simulações foram bastante semelhantes entre as três concentrações de eletrólito suporte, e entre profundidade e superfície. Já para o LAw, houve uma pequena perturbação deste padrão para a super-

fície, onde as medidas e a simulação de adsorção para a maior concentração do eletrólito suporte diferiu das demais.

O eletrólito suporte, aparentemente não interferiu no processo de adsorção do Cd nos latossolos, dado que o comportamento observado praticamente não variou entre as diferentes concentrações de eletrólito suporte, mesmo na situação com o eletrólito suporte com concentração elevada (1 mol.dm^{-3}), onde é mais propícia a ocorrência de competição pelos sítios de adsorção entre os íons Ca^{2+} e Cd^{2+} . Em experimento de adsorção de cádmio por *nano zerovalent iron* (nZVI) (117) não foi registrada aparente interferência do eletrólito suporte no processo de adsorção, no caso *NaCl*, e utilizaram esta observação para concluir a ausência de competição entre Na^+ e Cd^{2+} . Porém, o mesmo não pode ser concluído com segurança entre Ca^{2+} e Cd^{2+} , dada a maior capacidade competitiva do Ca^{2+} em relação ao Na^+ . Isto é corroborado pelo resultado observado em estudo com diversos solos (35), onde a afinidade de Ca^{2+} foi superior a do Cd^{2+} em todos os casos.

Entretanto, em estudo da adsorção de cádmio em bentonita (116), foi observada redução da quantidade de metal adsorvida com o aumento da força iônica do meio, semelhante ao que foi observado para o Nitossolo. Observação similar também foi realizada por Pierangeli e seus colaboradores (118), que encontraram interferência da força iônica do meio no processo de adsorção de cádmio, na maior parte dos casos estudados.

Aparentemente, no Nitossolos, ocorreu competição entre Ca^{2+} e Cd^{2+} . A maior influência da concentração do eletrólito suporte para o Nvef pode ser explicada pela natureza eletrostática da relação entre os íons Cd^{2+} e as partículas neste solo, diferentemente do que ocorre com os demais (119). Entre os três solos estudados, o Nvef difere quanto à elevada superfície específica e pelo baixo teor de gibbsita, sendo o solo menos intemperizado, com K_i pouco inferior a 2.

Efeito da profundidade

Não foram observados efeitos significantes no processo de adsorção do cádmio nos solos estudados devido a profundidade. Assim, aparentemente a CTC gerada pelas partículas minerais foi suficientemente grande para adsorver toda a quantidade de Cd utilizada para a obtenção do envelope de adsorção. Isto pode ser inferido porque a influência de materiais orgânicos, que possuem alta densidade de carga, é muito menor em profundidade, e mesmo assim, o padrão observado foi, em termos práticos, equivalente ao comportamento observado em superfície. Estas observações contrariam as observações de Hu e Singh (120), que ao estudarem a adsorção de cádmio por uma planta indicadora, notaram que a adsorção de cádmio diminui em solos enriquecidos com matéria orgânica, provavelmente devido a indisponibilização deste em solução.

Potencial de carga

Os resultados das simulações para o potencial de superfície (Figura 6) foram consistentes para o LVwf e para o LAw, porém pode-se perceber que os valores de pH para os quais a superfície apresenta potencial nulo, diferem sensivelmente dos valores determinados de PESN. Para os Latossolos, os valores de PCZ estimados a partir dos resultados das simulações de potencial de superfície parecem se situar próximos a um ponto médio entre os valores de PESN determinados em profundidade e em superfície.

Já para o NVef, é possível notar a partir do gráfico, que os valores de pH para os quais a superfície apresenta potencial nulo se aproximam bastante dos valores determinados de PESN para superfície e profundidade. Assim sendo, pode-se inferir que o modelo produziu resultados um pouco mais consistentes para o NVef.

Resíduos

De modo geral, todas as simulações apresentaram distribuição de resíduos (Figura 7) com estrutura bem definida e recorrente. Em média, os valores de adsorção simulados pelo modelo de capacitância constante foram subestimados para pH menor que 4.5 e superestimados para valores de pH entre 4.5 e 6. Além disto, é destacável o fato de as magnitudes dos desvios serem, em geral, compatíveis entre as diferentes situações.

5.3.2 Cobre

Efeito do pH

Assim como observado previamente em ensaios de adsorção de cobre (101) (121) (122), foi registrado o aumento da quantidade de Cu adsorvido com a elevação do pH para as determinações e para as simulações (Figura 8) em todos os casos analisados.

Efeito do eletrólito suporte

De modo geral, as diferentes concentrações de eletrólito suporte não interferiram no processo de adsorção, com exceção do LAw em profundidade onde é possível notar uma pequena diferença de comportamento entre os envelopes determinados sob diferentes concentrações do eletrólito suporte. O Cu é um elemento com níveis de afinidade pelo solo superiores aos dos demais elementos analisados neste estudo, o que provavelmente, faz com que seja menos afetado pela competição com vários outros elementos metálicos.

Além disso, em estudo comparativo de adsorção de Cu em minerais, Jung e outros (121) observaram que a adsorção de cobre em hematita e goethita é independente da força iônica do meio, diferentemente do que ocorre com a caulinita, o que sugere que a adsorção de Cu em óxidos de ferro e alumínio seja específica.

Esta hipótese é subsidiada pela observação de Nascimento e seus colaboradores(123), que ao estudarem o efeito de calagem sobre a adsorção de cobre em frações de minerais e de matéria orgânica, notaram que a elevação do pH provocou a redução do conteúdo de cobre trocável, principalmente do cobre adsorvido a fração orgânica, que fora transferido para frações de óxidos de ferro e manganês.

Efeito da profundidade

O Cu é um elemento com bastante afinidade por materiais orgânicos(45), deste modo eram esperadas diferenças nos padrões de adsorção determinada e estimada para superfície e profundidade. De modo geral, estas diferenças foram observadas para ambos os Latossolos. Em superfície, para $pH \sim 3$, para ambos LVwf e o LAw, mais de 50% de toda a concentração de Cu utilizada já se encontra adsorvida, enquanto que, para o mesmo nível de pH em profundidade, cerca de 20% da concentração se encontra adsorvida, o que claramente evidencia a interferência de materiais de origem orgânica na adsorção de Cu. Já para o Nvef não foi observada diferença de comportamento da curva do envelope de adsorção medida e estimada em superfície e em profundidade. Em ambos os casos, o comportamento observado foi análogo àquele observado para superfície nos Latossolos.

Potencial de carga

Para o LVwf, as simulações (Figura 9) foram razoavelmente consistentes, porém os valores simulados de PCZ, a exemplo do que ocorreu para o Cd, se encontram em valores intermediários entre os valores de PESN determinados para profundidade e superfície, entre 4.5 e 5. Para o LAw, a exemplo do que ocorrera anteriormente, para a maior concentração de eletrólito suporte, houve um comportamento diferenciado em relação as demais observações, e a estimativa de PCZ a partir apenas deste conjunto, se aproxima mais do PESN determinado para a superfície que estimativas de PCZ realizadas a partir dos conjuntos simulados para as concentrações menores do eletrólito suporte. Em profundidade, diferentemente do que ocorrera com o Cd, o comportamento foi similar ao comportamento observado para superfície, com as simulações para eletrólito suporte com concentração de 1 mol.dm^{-3} deslocada em relação as simulações para as demais concentrações de eletrólito suporte. Mais uma vez, como um todo, pode-se perceber valores de PCZ simulados intermediários entre os valores de PESN determinados para superfície e profundidade.

Através do procedimento de verificação de consistência adotado, utilizando os valores simulados para o potencial superficial em relação ao pH, pode-se perceber que as simulações não foram tão consistentes quanto as simulações realizadas para o Cd.

Resíduos

Os resíduos das simulações (Figura 10) de adsorção de cobre, apresentaram o mesmo comportamento daqueles gerados para as simulações de adsorção de cádmio, com exceção do NVef, o que em princípio pode revelar uma tendência de caráter mais generalizado do modelo de capacitância constante. No caso do NVef, as simulações praticamente não apresentaram resíduo, e de modo geral, nas simulações realizadas para o Cu, a amplitude dos resíduos foi inferior a amplitude encontrada nos resíduos das demais simulações.

5.3.3 Níquel

As simulações para o Ni (Figura 11) foram as menos condizentes com as medidas, e apesar de todos os metais utilizados no estudo terem comportamento relativamente similar, e de se esperar que os processos que regulam sua adsorção nos solos sejam semelhantes, em muitos casos o comportamento dos envelopes de adsorção de Ni desviou-se consideravelmente do padrão observado nos demais elementos.

Efeito do pH

Para o níquel, assim como para os demais metais, o processo de adsorção foi extremamente dependente do pH, o que condiz com resultados descritos na literatura para vários tipos de solos em vários locais (124), e em minerais (30) (47).

Efeito do eletrólito suporte

Para as duas menores concentrações do eletrólito suporte ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) foi observado padrão de comportamento similar ao observado para os demais elementos, com toda a concentração utilizada do elemento sendo adsorvida. Em todos estes casos, os valores simulados foram um pouco inferiores aos valores medidos. Já para os envelopes com concentração do eletrólito suporte elevada (1 mol.L^{-1}), provavelmente devido a competição com Ca, cerca de apenas metade da concentração total utilizada foi adsorvida.

A situação evidenciada nos casos anteriores foi amplificada para o NVef, onde em apenas nos dois envelopes com a menor concentração de eletrólito suporte foi registrada adsorção de toda a concentração inicial. Já, nos envelopes com as maiores concentrações do eletrólito suporte (1 mol.L^{-1}) cerca de apenas metade da concentração inicial foi adsorvida, enquanto que nos envelopes com concentração intermediária de eletrólito suporte ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), a quantidade adsorvida foi intermediária entre a metade e o valor total da concentração utilizada. Neste caso foi possível distinguir o efeito do eletrólito suporte com maior clareza, sendo possível inferir que este comportamento se deve a ocorrência de competição entre Ni e Ca, e provavelmente o Ni, é mais sensível a competição com o Ca que os demais elementos testados.

Estes resultados são coerentes com resultados obtidos em solos do Novo México (I25), onde aumento de 10 vezes a concentração, de $(0,01 \text{ mol.L}^{-1})$ para $(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ reduziu em 40% a quantidade adsorvida de níquel. Entretanto, estes resultados não são coerentes com os demais resultados observados, dado que a afinidade do níquel pelos solos é, em geral, similar a do cádmio (I26) (I27), que não apresentou tal sensibilidade.

Efeito da profundidade

Em todos os casos, o padrão das curvas foi muito semelhante em superfície e em profundidade. Esta observação não é coerente com observações realizadas nos mesmos tipos de solos, em um estudo de adsorção de níquel (I28), no qual em amostras cujo material orgânico fora retirado, foram detectadas grandes diferenças em relação as amostras não modificadas.

Potencial de carga

Em média, houve superestimativa dos valores de PCZ para a superfície, com todos os valores estimados (Figura I2) se situando próximos aos valores de PESN determinados para profundidade.

Os valores estimados para o N_{vef} permitem a construção de três gráficos praticamente independentes, o que é problemático no sentido que o PCZ é único, ou seja, existe apenas um valor para o PCZ, mas neste caso é possível determinar três valores distintos a partir das curvas. Em ambos os casos, superfície e profundidade, a estimativa de PCZ que mais se aproxima do valor determinado de PESN pode ser obtida a partir das simulações realizadas para a maior concentração de eletrólito suporte. Este resultado não é esperado no sentido que, quanto maior a concentração do eletrólito suporte, maior o nível de interferência no elemento de interesse, e além disto, todos os modelos utilizados neste trabalho pressupõem soluções com baixas concentrações eletrolíticas.

Em geral, apesar das discrepâncias quanto aos envelopes de adsorção, os valores estimados de potencial superficial foram bastante consistentes em comparação com os valores estimados para os demais elementos. No caso dos Latossolos, a exemplo do que ocorreu com os envelopes, os valores estimados para as situações com o eletrólito suporte mais concentrado foram deslocados em relação aos demais casos.

Resíduos

Quanto a distribuição de resíduos (Figura I3), as simulações realizadas para o Ni apresentaram estrutura semelhante a apresentada pelas simulações dos demais elementos, com exceção do cobre nos Nitossolos, que apresenta estrutura bastante linear. Também em relação ao cobre, nota-se que os resíduos das simulações realizadas para o Ni apresen-

tam resíduo com grande amplitude, algo em parte decorrente do comportamento menos previsível de suas curvas de adsorção.

5.3.4 Zinco

Efeito do pH

Os envelopes de adsorção determinados e estimados para o Zn (Figura 14) tiveram comportamento muito semelhante em, praticamente, todas as situações. A quantidade adsorvida aumentou com o pH, assim como verificado por Pardo e Guadalix(105) em solos de cargas variáveis na Austrália, e praticamente toda a concentração de Zn foi adsorvida quando $pH = 6$, independentemente do tipo de solo, da camada ou da concentração do eletrólito suporte. As curvas foram particularmente semelhantes ao se considerar os valores de PESN dos solos. Mesmo com a diferença entre pH e PESN negativa, ou seja, pH inferior ao PESN, houve adsorção, e em geral, ao menos 20% da concentração total já fora adsorvida quando o pH atingiu o PESN.

Efeito do eletrólito suporte

As medidas e estimativas com concentração do eletrólito suporte de $0,01\text{mol.L}^{-1}$ e 1mol.L^{-1} foram muito semelhantes em todos os casos, havendo diferenciação numérica, na maioria dos casos, apenas para a concentração de $0,1\text{mol.L}^{-1}$.

Assim como no caso dos demais elementos o efeito do eletrólito suporte não foi importante. Observação semelhante foi realizada por Elrashidi e O'Connor(55), ao examinarem o efeito de várias espécies aniônicas sobre a adsorção de zinco em solos.

Efeito da profundidade

Para o LVwf, pode-se notar uma pequena interferência da camada analisada em relação a adsorção para o envelope determinado com a menor concentração de eletrólito suporte ($0,01\text{mol.L}^{-1}$), com os valores estimados de adsorção para $pH > 6$ em profundidade ficando sensivelmente abaixo dos valores medidos, e dos valores correspondentes estimados para a camada superficial. Quanto ao LAw a eo Nvef, os valores de adsorção medidos e estimados foram muito semelhantes para superfície e profundidade.

Há considerável diferença no teor de matéria orgânica entre as camadas analisadas, de modo que as observações foram incompatíveis com as observações de Jordão e outros(129), que ao estudarem adsorção de zinco Latossolos no estado de Minas Gerais detectaram que a retirada da fração orgânica reduz significativamente a quantidade de zinco adsorvido no solo.

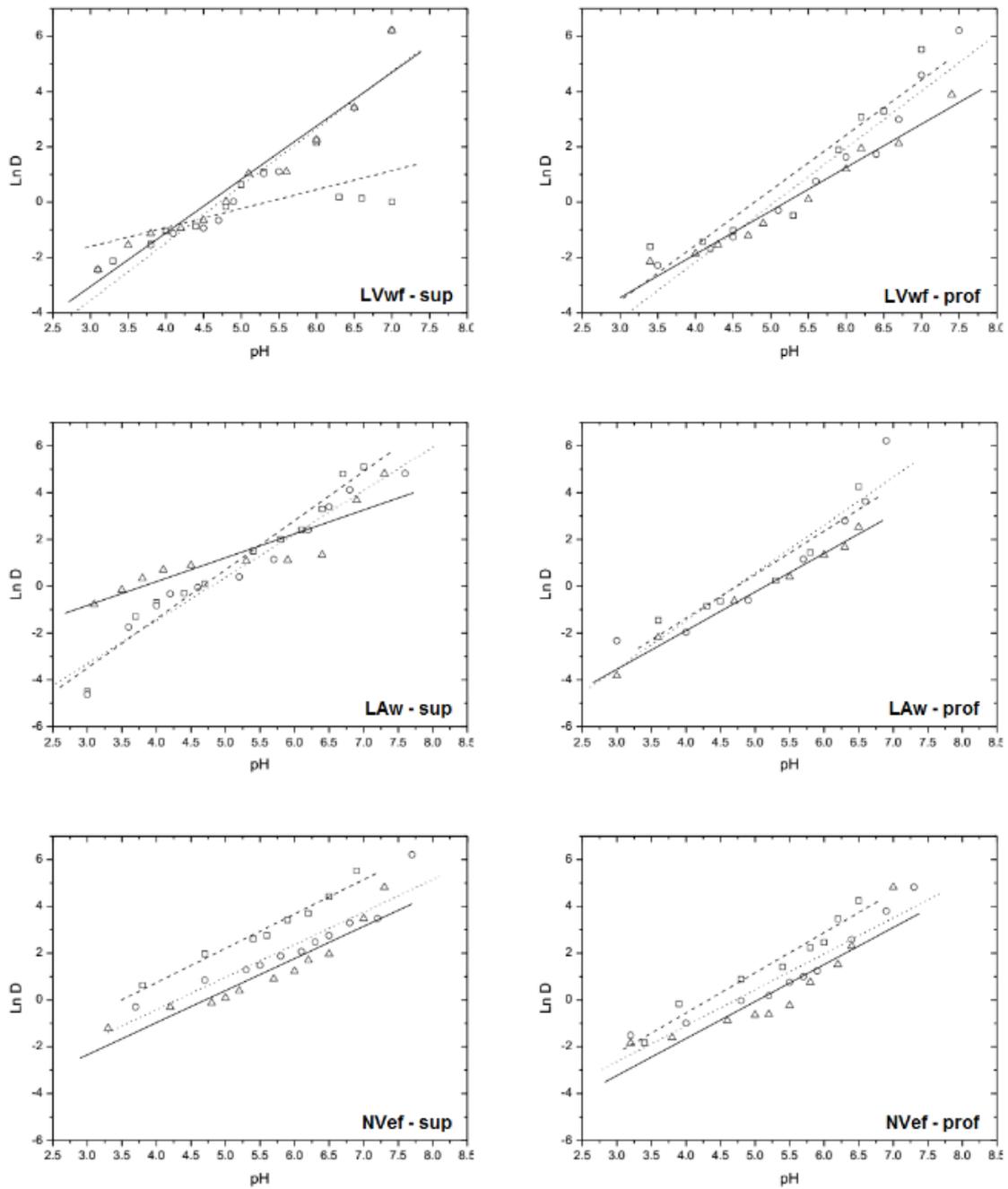
Potencial de carga

Verificando os valores simulados de potencial superficial em relação ao pH (Figura 15), se pode notar que os valores simulados foram bastante consistentes, havendo apenas um pouco de espalhamento dos pontos nas simulações realizadas para as superfícies.

De modo geral, para os Latossolos, seja em superfície ou em profundidade, o valor estimado médio do PCZ se encontrou ao redor de 5, portanto, um pouco mais próximos dos valores de PESN determinados para superfície. A exemplo dos demais casos, as simulações de PCZ realizadas para o N_{vef} também geraram valores um pouco superestimados em relação ao valor de referência, previamente determinado.

Resíduos

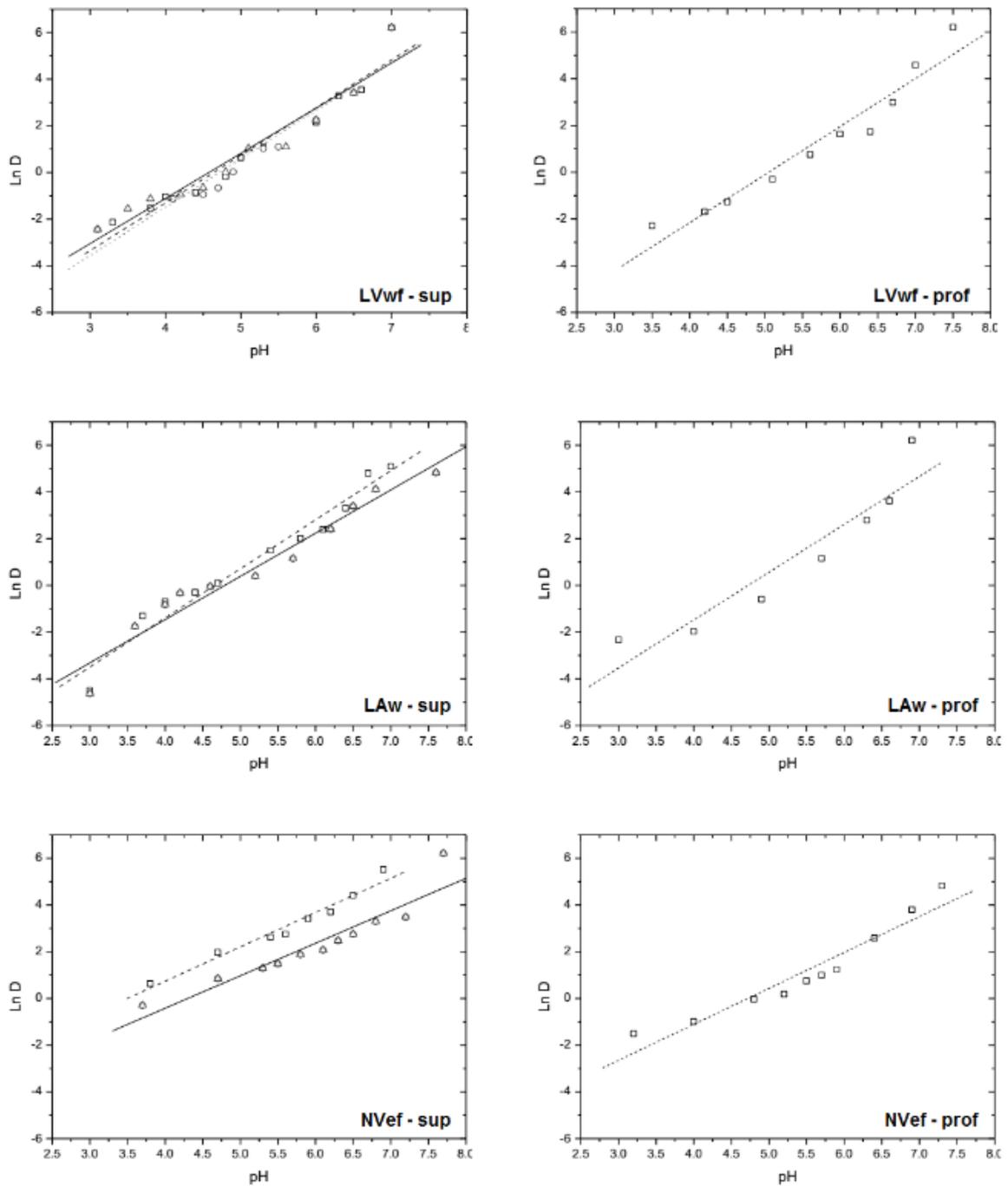
A distribuição de resíduos para as simulações realizadas para o Zn (Figura 16) foram muito semelhantes às encontradas para as simulações realizadas para o Cd. Apesar do bom comportamento das medidas e de seu número elevado, houve clara formação de estrutura no resíduo.



Legenda:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| □ – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | -- Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| ○ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| △ – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

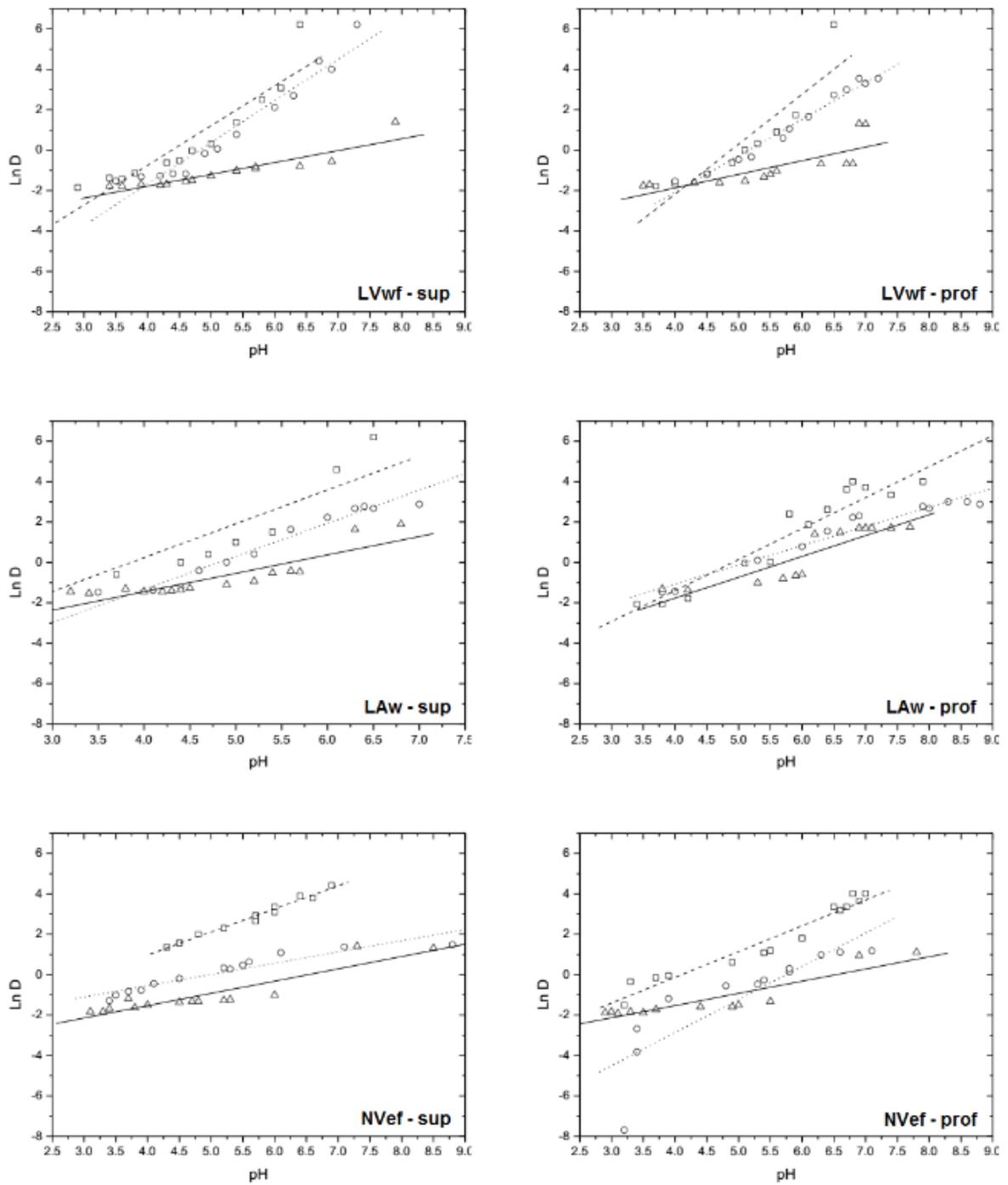
Figura 1 – Curvas de Kurbatov para o cádmio



Legenda:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| □ – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | -- Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| ○ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| △ – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

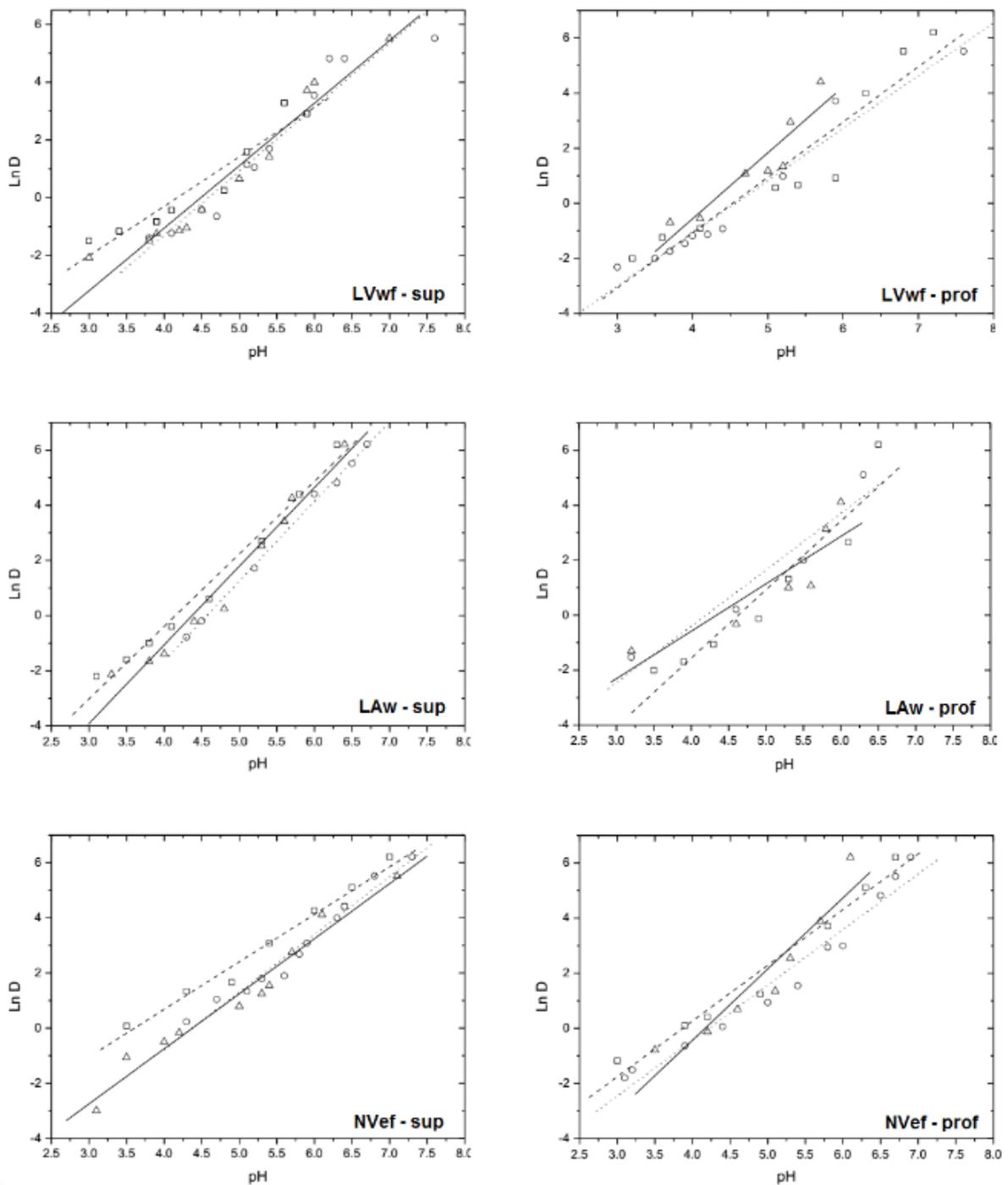
Figura 2 – Curvas de Kurbatov para o cobre



Legenda:

- | | |
|--|--|
| \square – Envelope $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ | -- Simulacao $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| \circ – Envelope $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | ... Simulacao $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| \triangle – Envelope 1 mol.L^{-1} | — Simulacao 1 mol.L^{-1} |

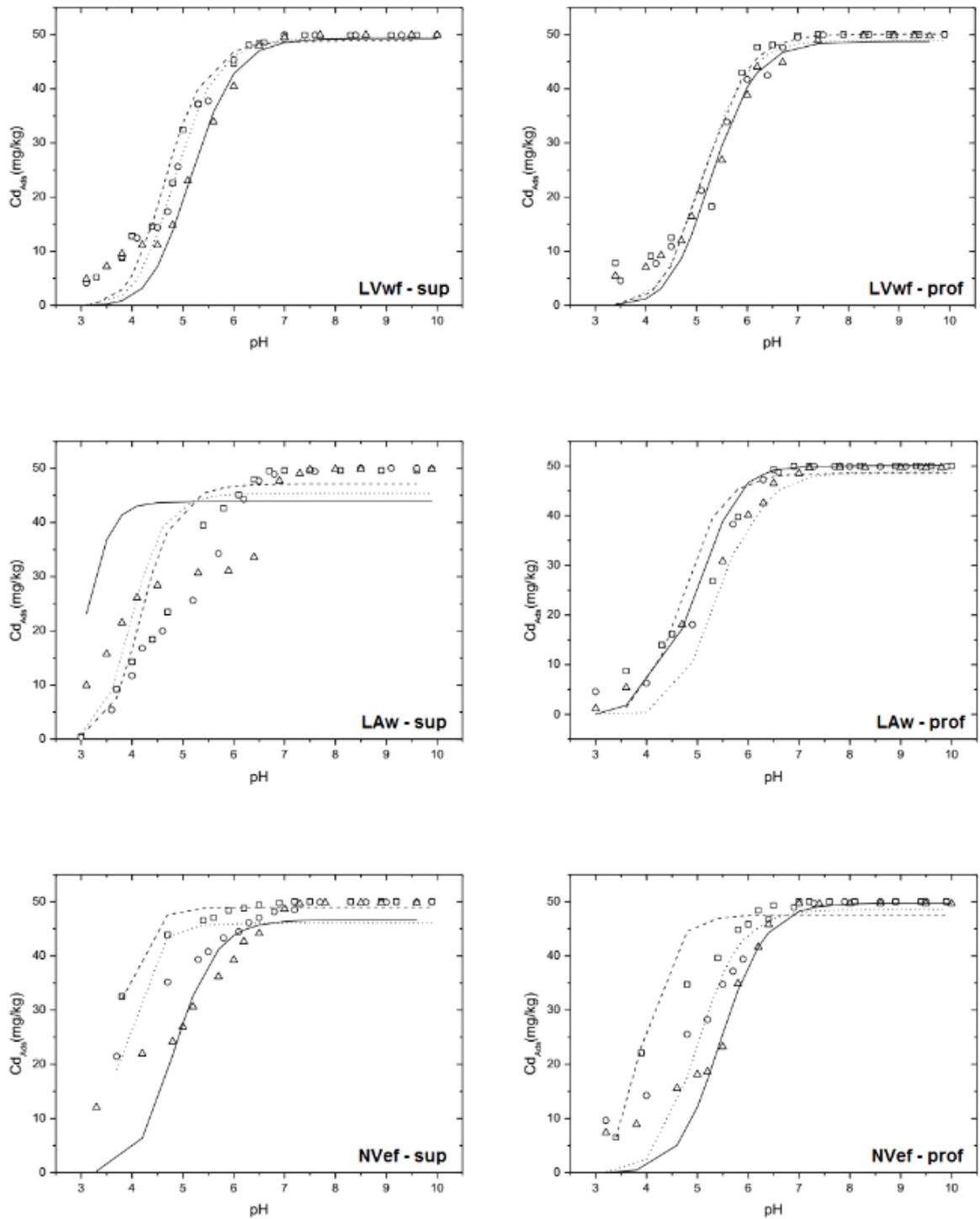
Figura 3 – Curvas de Kurbatov para o níquel



Legenda:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| \square – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | -- Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| \circ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| \triangle – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

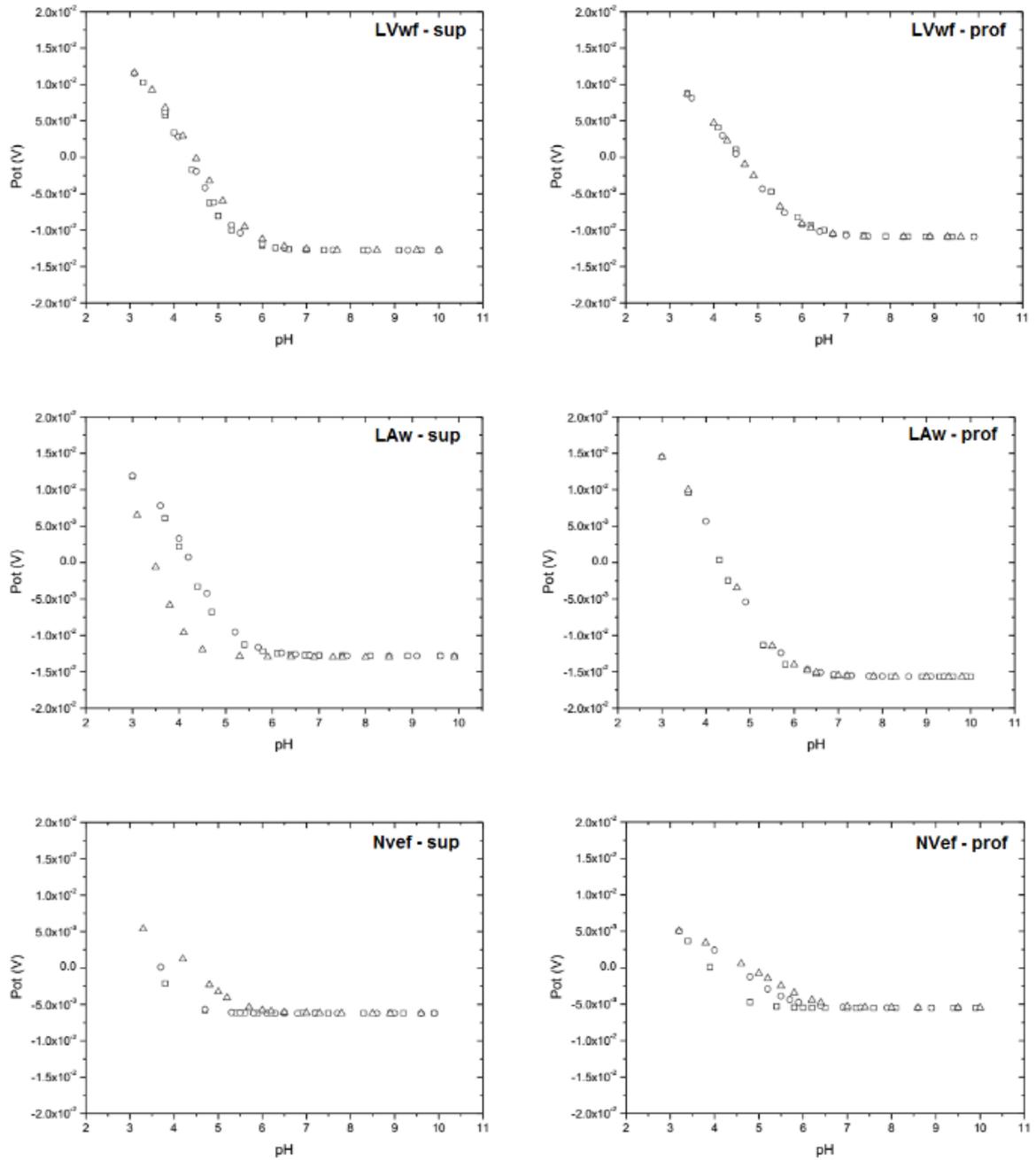
Figura 4 – Curvas de Kurbatov para o zinco



Legenda:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| □ – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | -- Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| ○ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| △ – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

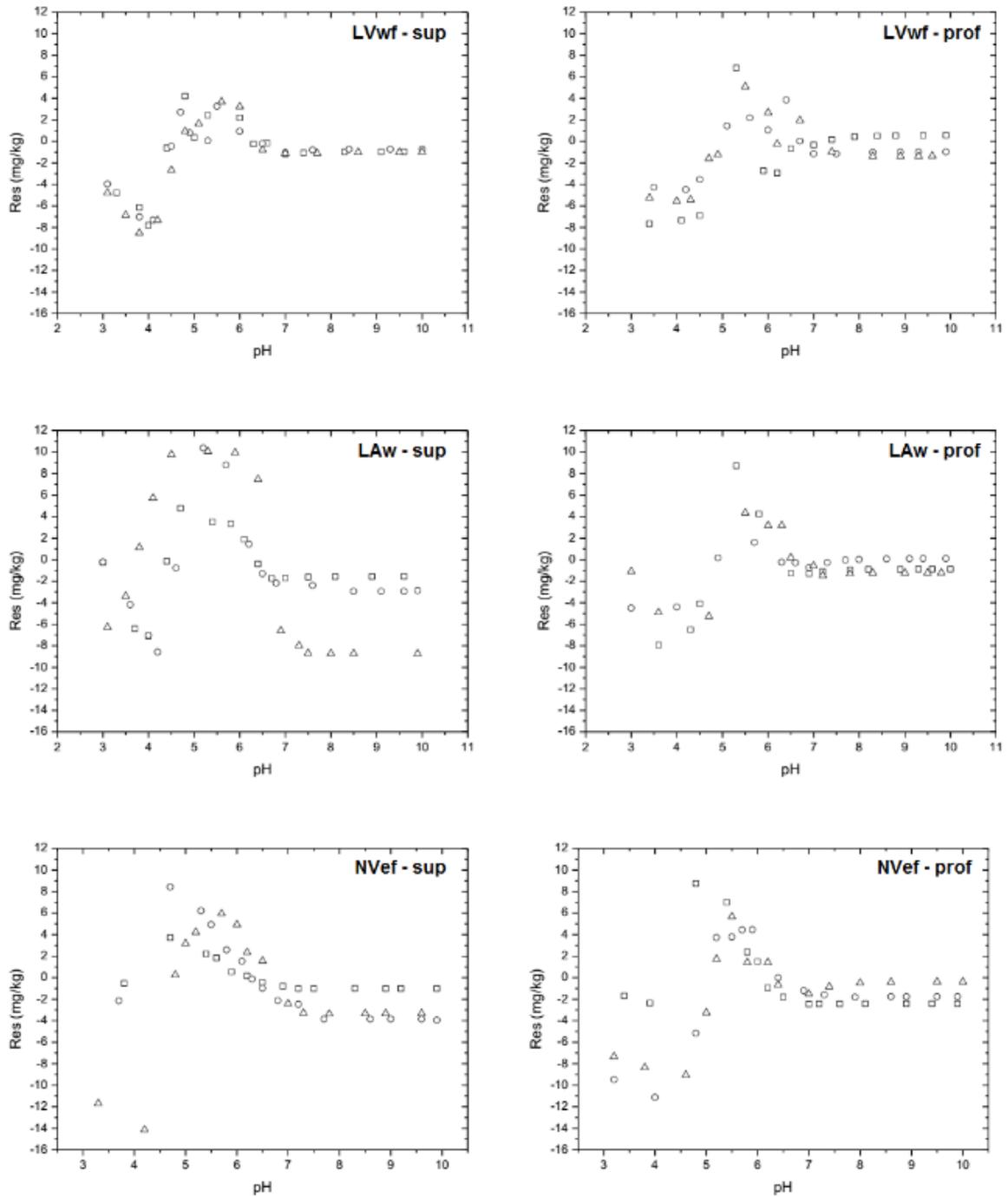
Figura 5 – Simulações dos envelopes de adsorção para o cádmio



Legenda:

- | | | | |
|---|--------------------------------------|-----|-------------------------------------|
| □ | – Envelope $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ | -- | Simulacao $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| ○ | – Envelope $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | ... | Simulacao $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| △ | – Envelope 1 mol.L^{-1} | — | Simulacao 1 mol.L^{-1} |

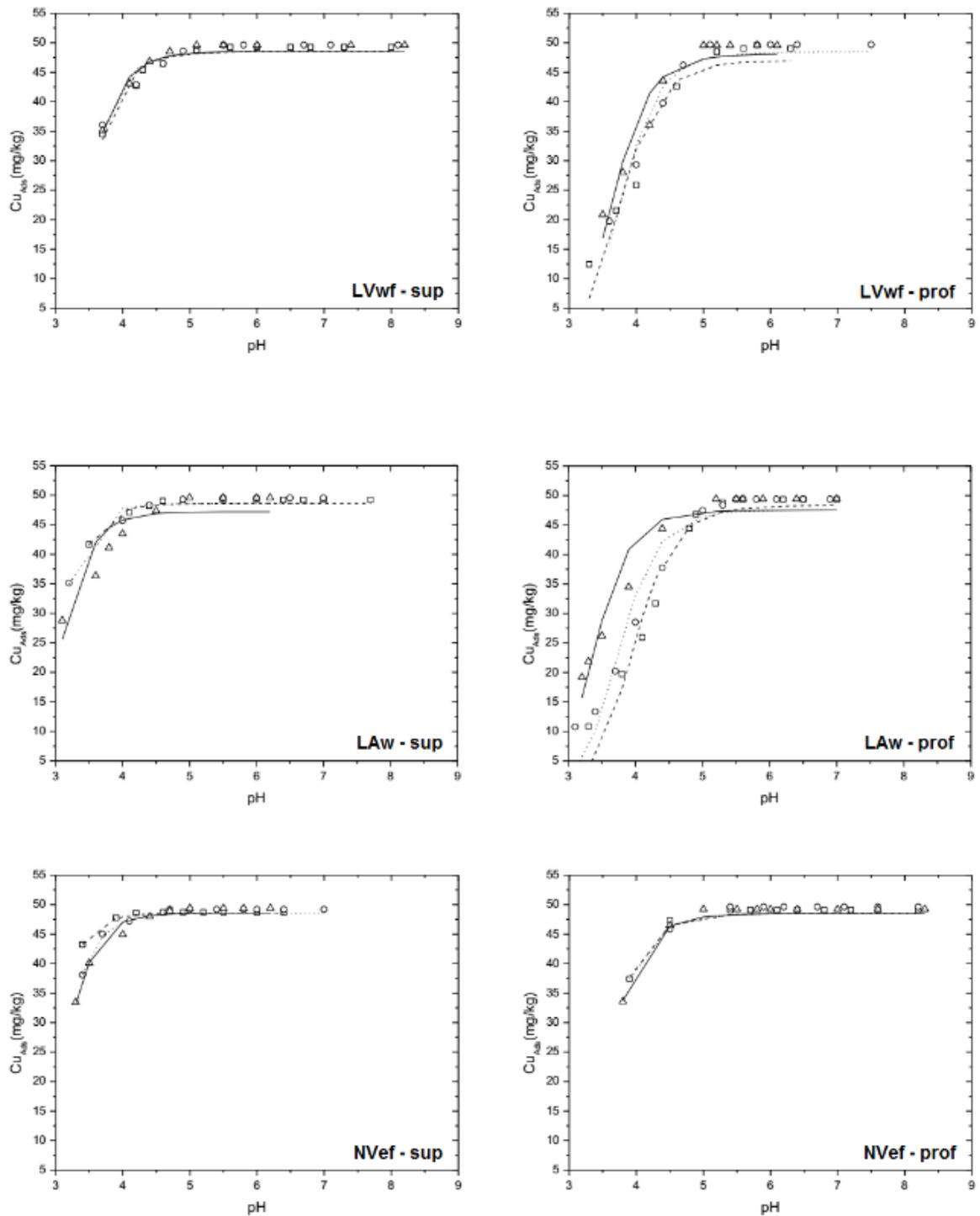
Figura 6 – Simulação do potencial de superfície para o cádmio



Legenda:

- | | |
|--|---|
| \square – Envelope $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ | --- Simulação $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| \circ – Envelope $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | ... Simulação $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| \triangle – Envelope 1 mol.L^{-1} | — Simulação 1 mol.L^{-1} |

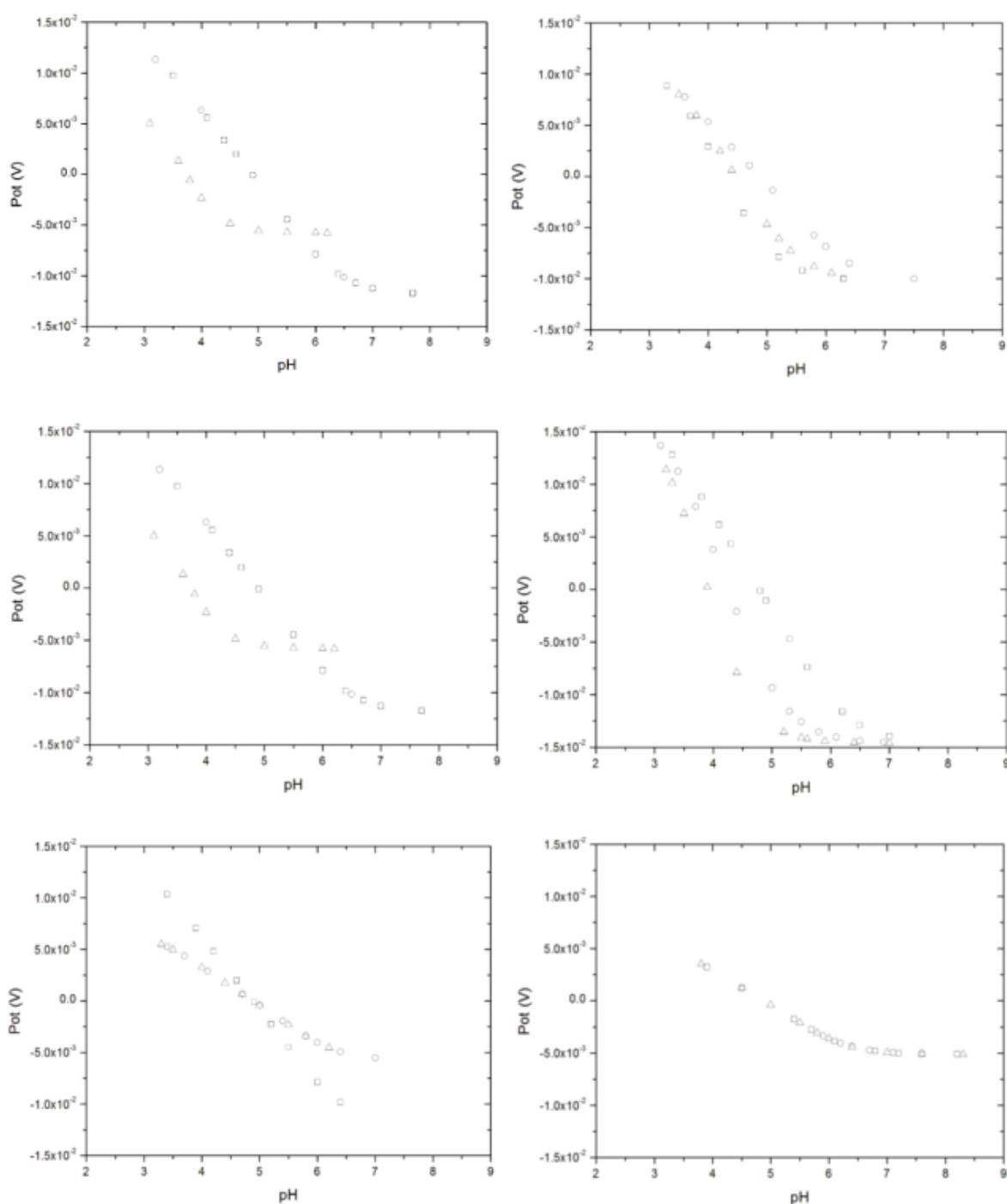
Figura 7 – Resíduos das simulações para o cádmio



Legenda:

- | | |
|--|--|
| □ – Envelope $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ | -- Simulacao $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| ○ – Envelope $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | ... Simulacao $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| △ – Envelope 1 mol.L^{-1} | — Simulacao 1 mol.L^{-1} |

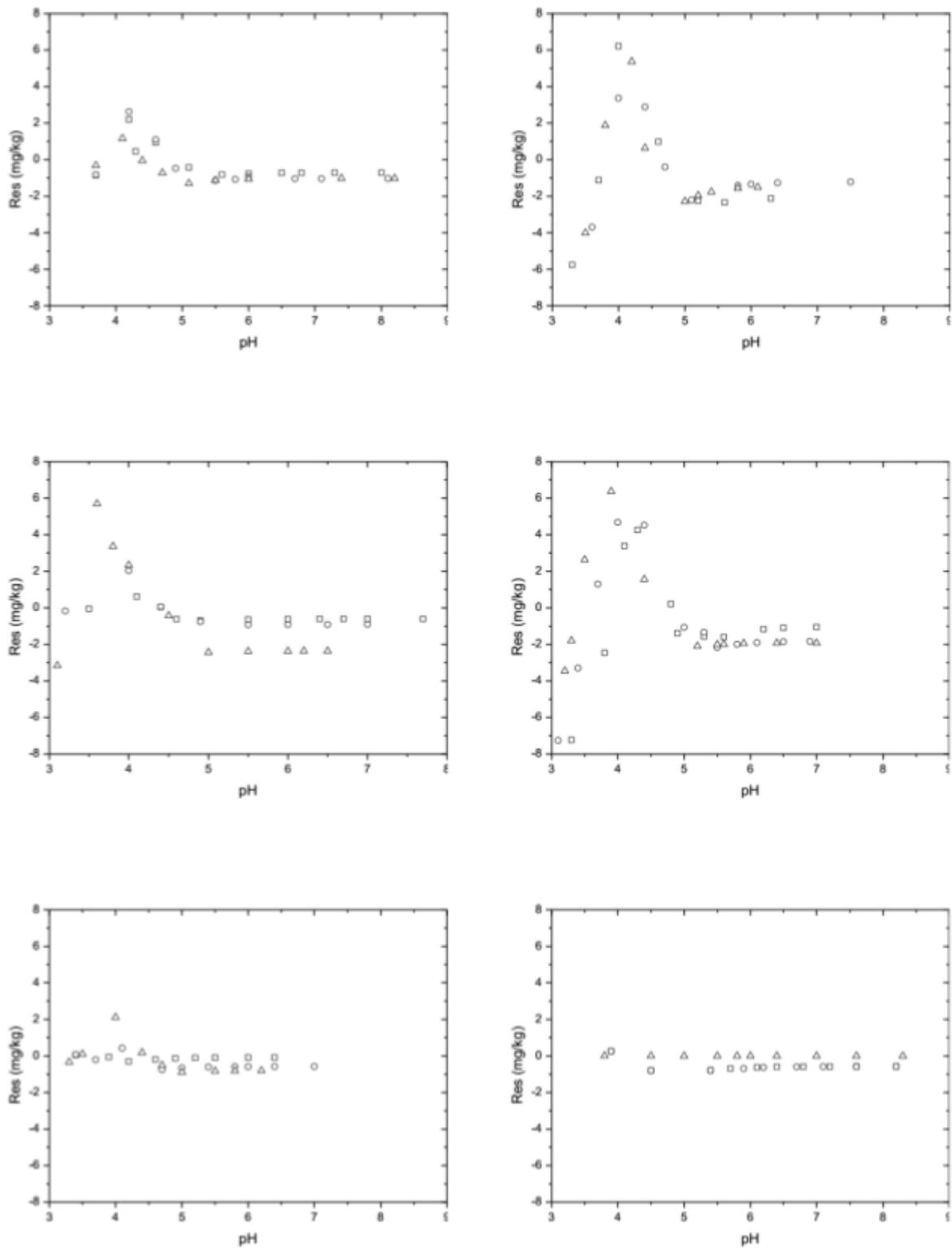
Figura 8 – Simulações dos envelopes de adsorção para o cobre



Legenda:

- | | | | |
|---|-------------------------------------|-----|------------------------------------|
| □ | – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | -- | Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| ○ | – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... | Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| △ | – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — | Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

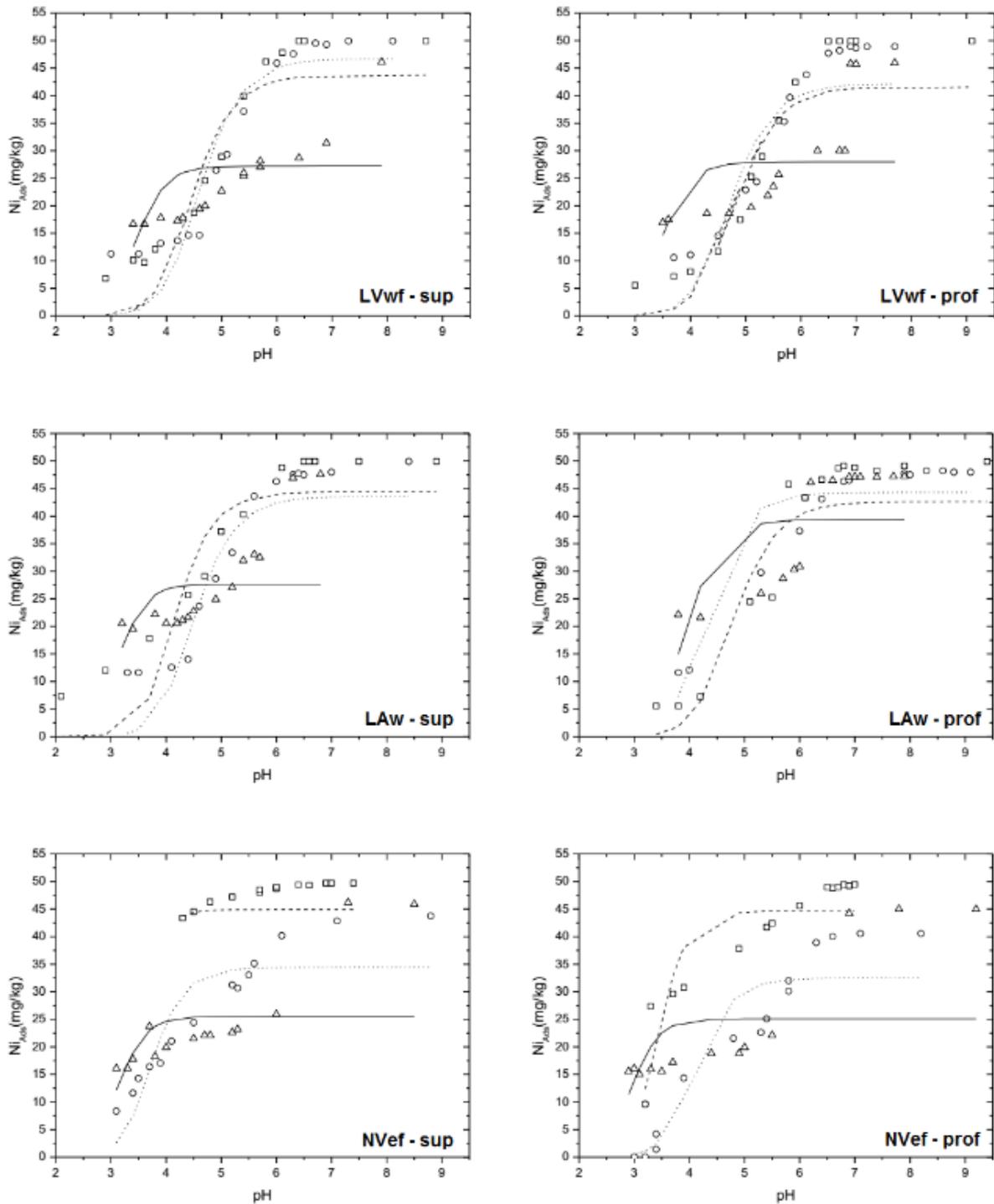
Figura 9 – Simulação do potencial de superfície para o cobre



Legenda:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| □ – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | - - Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| ○ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| △ – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

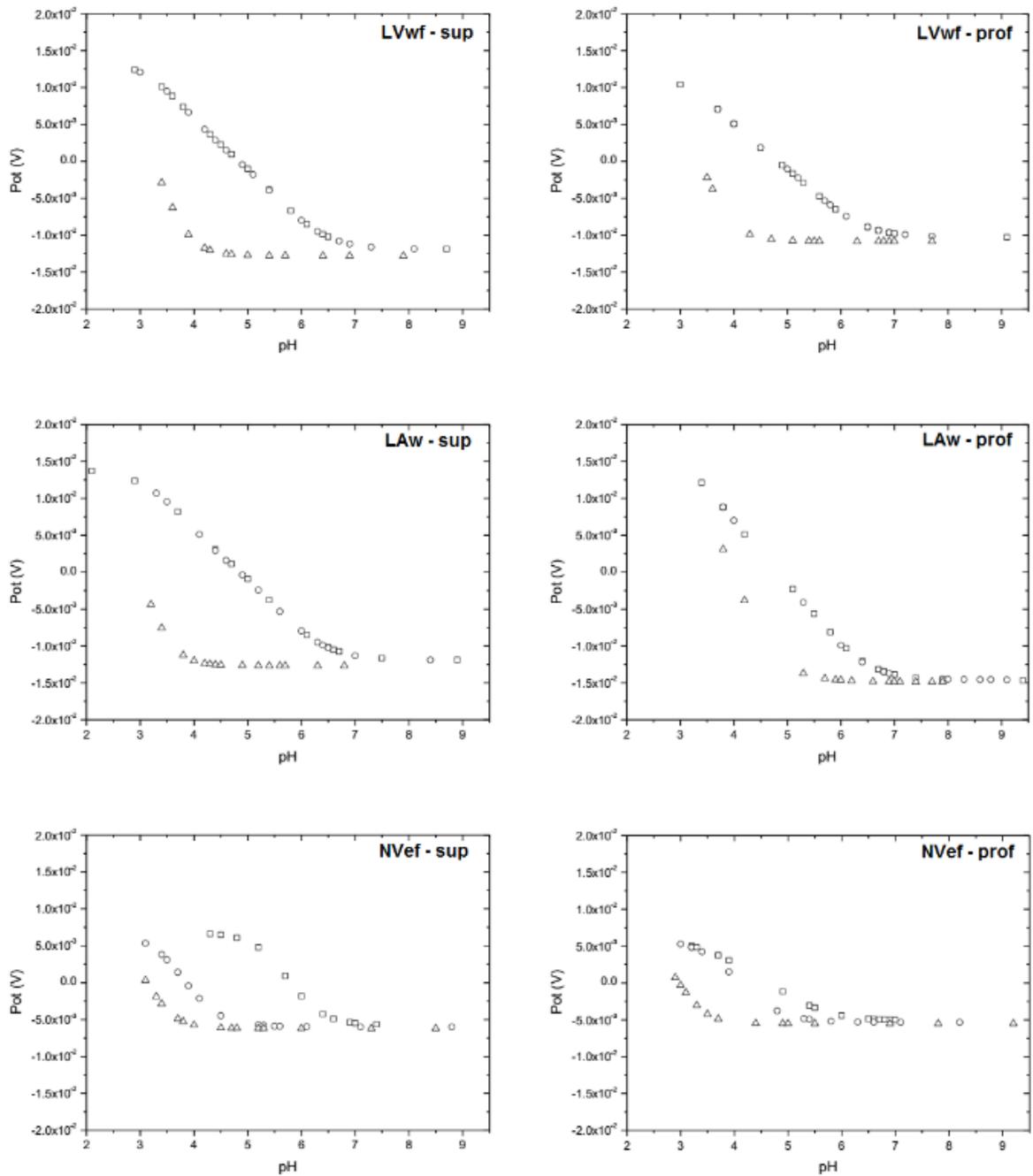
Figura 10 – Resíduos das simulações para o cobre



Legenda:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| \square – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | -- Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| \circ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| \triangle – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

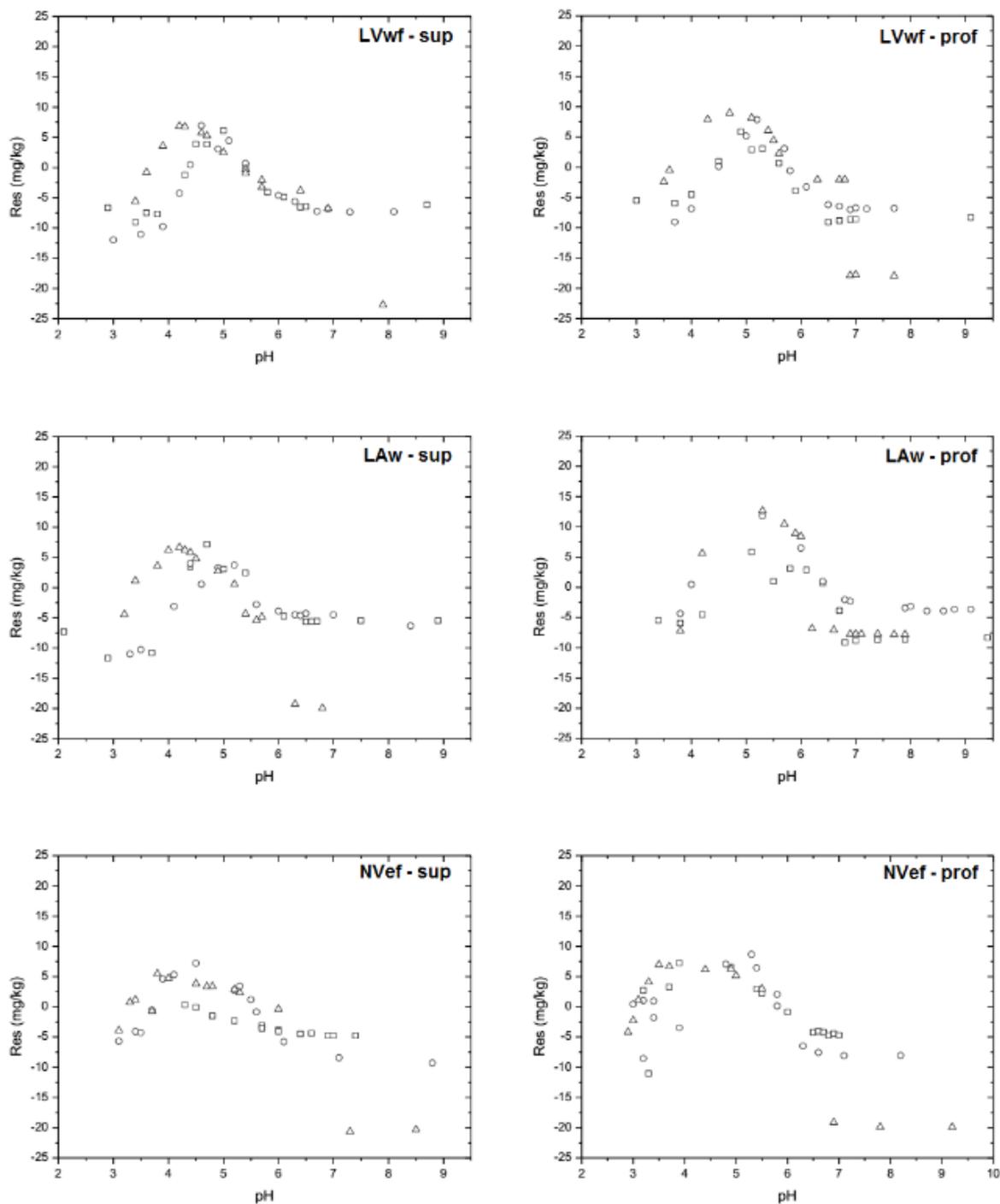
Figura 11 – Simulações dos envelopes de adsorção para o níquel



Legenda:

- | | |
|--|---|
| \square – Envelope $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ | --- Simulacao $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| \circ – Envelope $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | ... Simulacao $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| \triangle – Envelope 1 mol.L^{-1} | — Simulacao 1 mol.L^{-1} |

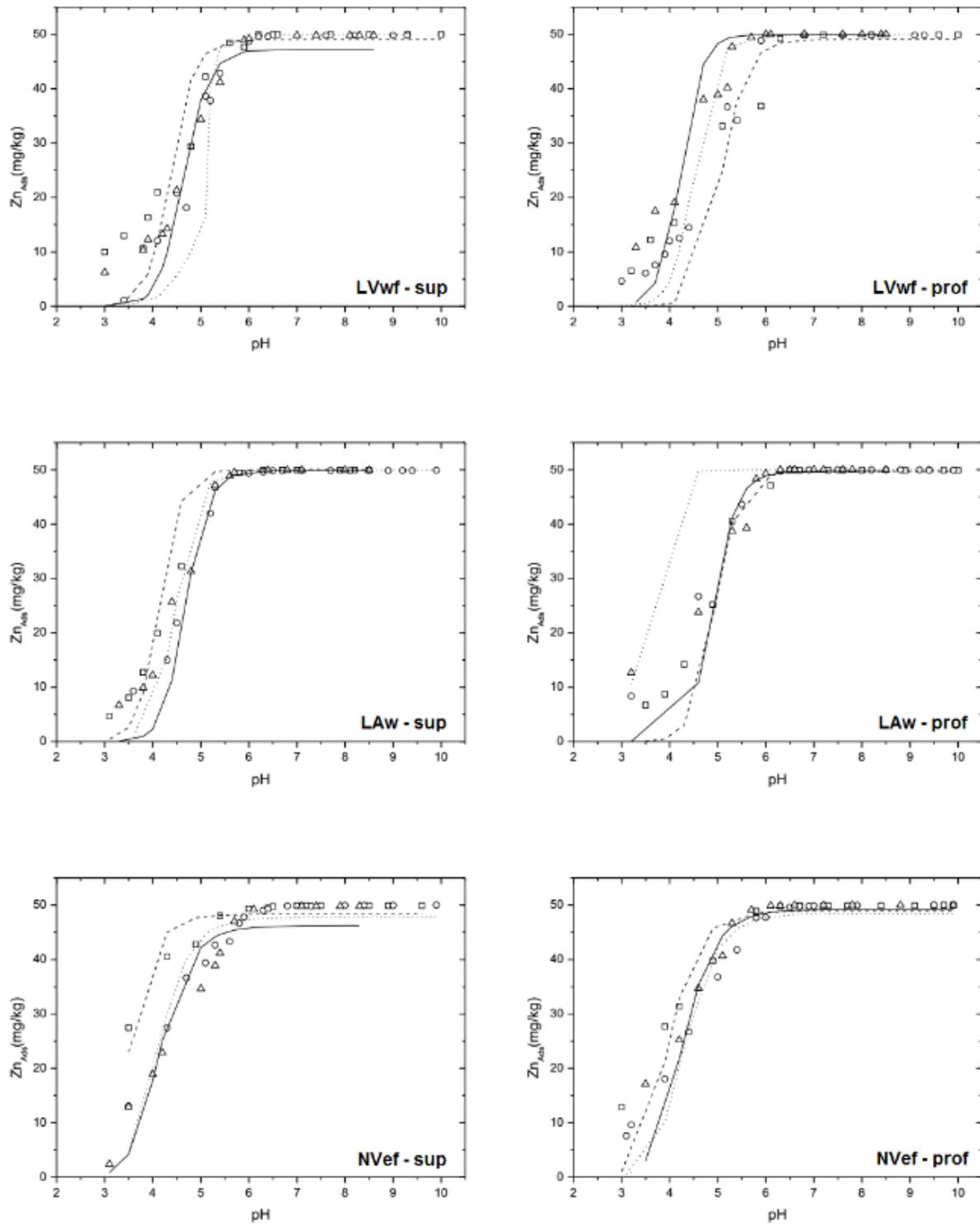
Figura 12 – Simulação do potencial de superfície para o níquel



Legenda:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| □ – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | --- Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| ○ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ··· Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| △ – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

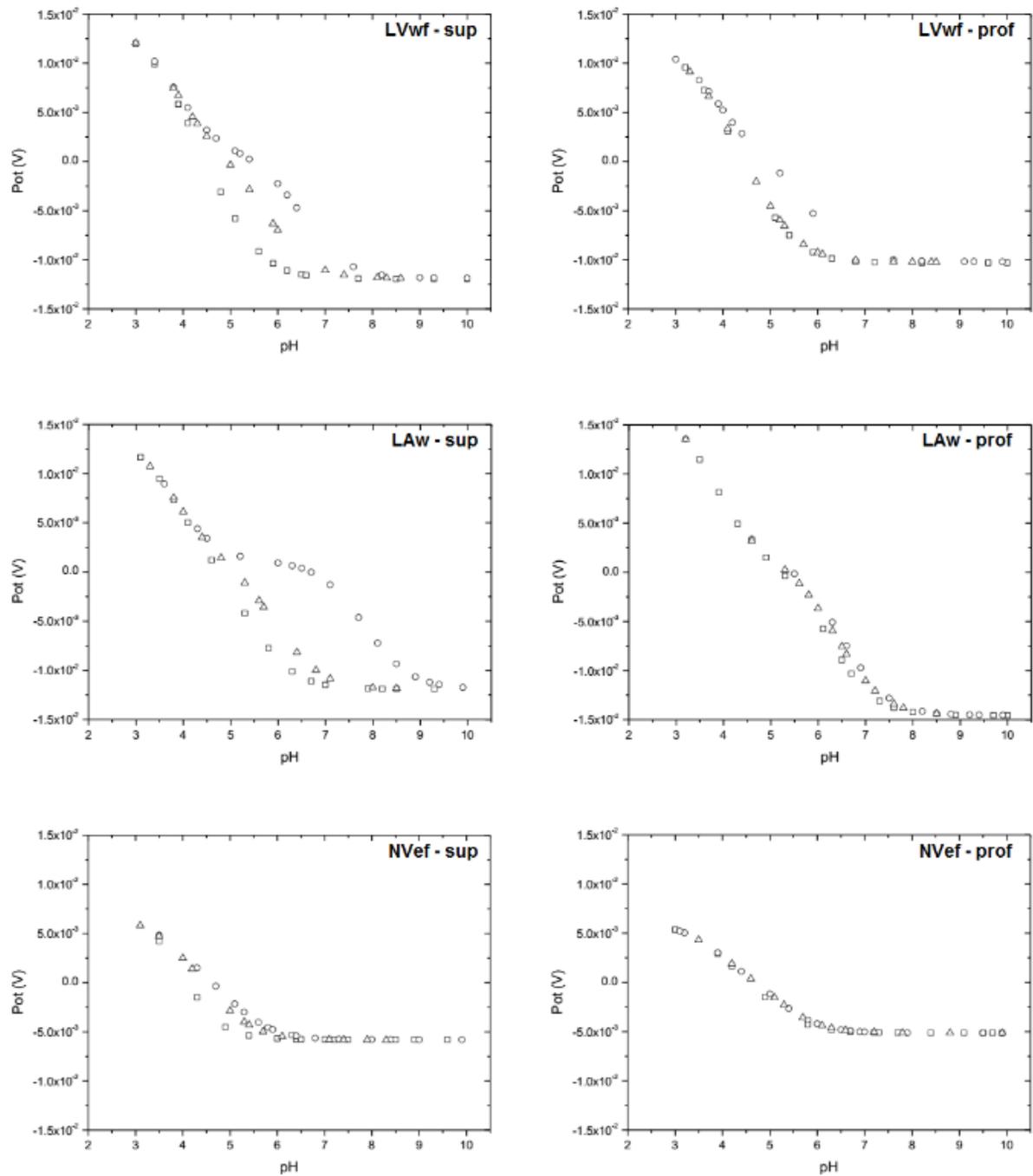
Figura 13 – Resíduos das simulações para o níquel



Legenda:

- | | |
|--|--|
| □ – Envelope $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ | -- Simulacao $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| ○ – Envelope $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | ... Simulacao $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| △ – Envelope 1 mol.L^{-1} | — Simulacao 1 mol.L^{-1} |

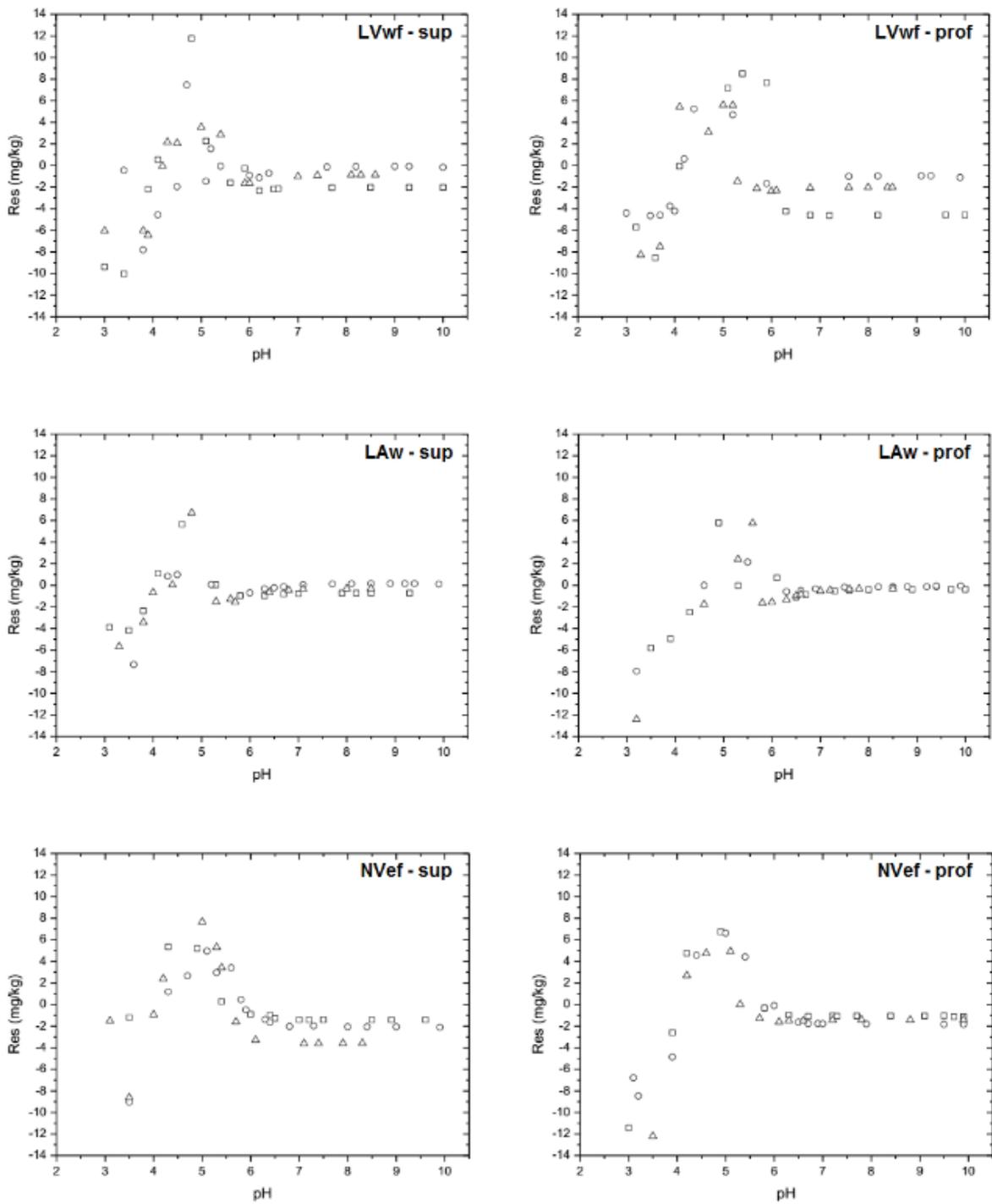
Figura 14 – Simulações dos envelopes de adsorção para o zinco



Legenda:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| □ – Envelope 0,01 mol.L ⁻¹ | --- Simulacao 0,01 mol.L ⁻¹ |
| ○ – Envelope 0,1 mol.L ⁻¹ | ... Simulacao 0,1 mol.L ⁻¹ |
| △ – Envelope 1 mol.L ⁻¹ | — Simulacao 1 mol.L ⁻¹ |

Figura 15 – Simulação do potencial de superfície para o zinco



Legenda:

- | | | | |
|---|--------------------------------------|-----|-------------------------------------|
| □ | – Envelope $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ | -- | Simulacao $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| ○ | – Envelope $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | ... | Simulacao $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| △ | – Envelope 1 mol.L^{-1} | — | Simulacao 1 mol.L^{-1} |

Figura 16 – Resíduos das simulações para o zinco

6 Conclusão

De modo geral o modelo de capacitância constante simulou adequadamente o comportamento dos cátions de estudo no solo, principalmente para o Cd e o Zn, e produziu resultados próximos daqueles medidos. Porém, são necessárias melhorias no processo de otimização, principalmente para o Ni. Estritamente do ponto de vista numérico, as simulações foram muito condizentes com as medidas realizadas, produzindo resíduo pequeno. Entretanto, do ponto de vista de concepção teórica do modelo, é possível que fenômenos potencialmente úteis na compreensão do processo de adsorção de metais nos solos tenham sido desconsiderados. O processo de verificação adotado, utilizando o potencial superficial estimado pelo modelo, encontrou algumas inconsistências para todos os casos. Em várias situações, o PCZ estimado por este método divergiu consideravelmente dos valores medidos de PESN.

Referências

- 1 GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. *SSSA special publication*, Citeseer, v. 42, p. 75–75, 1995.
- 2 MOUTA, E. R.; SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 19, n. 5, p. 996–1009, 2008.
- 3 CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. *Pesquisa agropecuária brasileira*, SciELO Brasil, v. 43, n. 1, p. 131–139, 2008.
- 4 SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Effect of ionic strength and pH on cadmium adsorption by Brazilian variable-charge soils. *Communications in soil science and plant analysis*, Taylor & Francis, v. 40, n. 13-14, p. 2132–2151, 2009.
- 5 SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Nickel adsorption by variable charge soils: effect of pH and ionic strength. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, SciELO Brasil, v. 54, n. 1, p. 207–220, 2011.
- 6 GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos em Ciências do Solo*, v. 4, p. 345–390, 2005.
- 7 ALLOWAY, B. J. *Micronutrient deficiencies in global crop production*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008.
- 8 BASTA, N.; RYAN, J.; CHANEY, R. Trace element chemistry in residual-treated soil. *Journal of environmental quality*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society, v. 34, n. 1, p. 49–63, 2005.
- 9 CUNNINGHAM, J.; RYAN, J.; KEENEY, D. Phytotoxicity in and metal uptake from soil treated with metal-amended sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, v. 4, n. 4, p. 455–460, 1975.
- 10 HOODA, P. S. Introduction. In: _____. *Trace Elements in Soils*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. p. 1–8. ISBN 9781444319477. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/9781444319477.ch1>.
- 11 ZHOU, L. X.; WONG, J. Behavior of heavy metals in soil: Effect of dissolved organic matter. *Geochemical and hydrology reactivity of heavy metals in soils (Selim HM, Kingery WL, eds.)*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, p. 245–269, 2003.
- 12 HOLMGREN, G. et al. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. *Journal of environmental quality*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, v. 22, n. 2, p. 335–348, 1993.

- 13 SMOLDERS, E.; MERTENS, J. Cadmium. In: _____. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 283–311. ISBN 978-94-007-4470-7. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_10.
- 14 PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito do ph na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, v. 29, p. 523–532, 2005.
- 15 ROBERTS, D. et al. Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils. *HM Selim, WL Kingery, Eds*, 2003.
- 16 TRAINA, S. The environmental chemistry of cadmium. In: *Cadmium in soils and plants*. [S.l.]: Springer, 1999. p. 11–37.
- 17 PAGE, A.; CHANG, A.; EL-AMAMY, M. Cadmium levels in soils and crops in the united states. *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*, John Wiley and Sons, Chichester-New York, p. 119–146, 1987.
- 18 SIX, L.; SMOLDERS, E. Future trends in soil cadmium concentration under current cadmium fluxes to european agricultural soils. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 485, p. 319–328, 2014.
- 19 MCBRIDE, M. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 1994. ISBN 9780195070118. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=jgZhQgAACAAJ>.
- 20 ZENTENO, M. C. et al. Sorption of cadmium in some soil amendments for in situ recovery of contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, Springer, v. 224, n. 2, p. 1–9, 2013.
- 21 DIAS, N. M. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Departamento de Engenharia Agrícola-UFMG, v. 5, n. 2, p. 229–234, 2001.
- 22 OORTS, K. Copper. In: _____. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 367–394. ISBN 978-94-007-4470-7. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_13.
- 23 PEZZAROSSA, B. et al. Phosphatic fertilizers as a source of heavy metals in protected cultivation. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, Taylor & Francis, v. 21, n. 9-10, p. 737–751, 1990.
- 24 HAUSINGER, R. P. *Biochemistry of nickel*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 12.
- 25 GONNELLI, C.; RENELLA, G. Chromium and nickel. In: *Heavy metals in soils*. [S.l.]: Springer, 2013. p. 313–333.
- 26 SEREGIN, I.; KOZHEVNIKOVA, A. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. *Russian Journal of Plant Physiology*, Springer, v. 53, n. 2, p. 257–277, 2006.

- 27 MERTENS, J.; SMOLDERS, E. Zinc. In: _____. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 465–493. ISBN 978-94-007-4470-7. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_17.
- 28 BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 277, n. 1, p. 1–18, 2004.
- 29 RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, S. Adsorption of nickel by indian soils. *Journal of soil science and plant nutrition*, SciELO Chile, v. 13, n. 1, p. 165–173, 2013.
- 30 SCHEIDEGGER, A. M.; SPARKS, D. L.; FENDORF, M. Mechanisms of nickel sorption on pyrophyllite: Macroscopic and microscopic approaches. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 60, n. 6, p. 1763–1772, 1996.
- 31 ALLEONI, L. R. F. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais-doi: 10.4025/actasciagron.v27i4.1348. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 27, n. 4, p. 729–737, 2008.
- 32 KING, L. D. Retention of metals by several soils of the southeastern united states. *Journal of Environmental Quality*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, v. 17, n. 2, p. 239–246, 1988.
- 33 NAIDU, R. et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, v. 26, n. 3, p. 602–617, 1997.
- 34 YU, T. *Chemistry of Variable Charge Soils*. Oxford University Press, 1997. (Topics in Sustainable Agronomy). ISBN 9780195357035. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=70yqVLEn95QC>.
- 35 ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 32, n. 2, p. 271–283, 1981.
- 36 NAIDU, R. et al. Ionic-strength and ph effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 45, n. 4, p. 419–429, 1994.
- 37 ATANASSOVA, I. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. *Water, Air, & Soil Pollution*, Springer, v. 113, n. 1, p. 115–125, 1999.
- 38 ANNA, B. et al. Adsorption of cd (ii), cu (ii), ni (ii) and pb (ii) onto natural bentonite: study in mono-and multi-metal systems. *Environmental Earth Sciences*, Springer, v. 73, n. 9, p. 5435–5444, 2015.
- 39 LEVI-MINZI, R.; SOLDATINI, G.; RIFFALDI, R. Cadmium adsorption by soils. *Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 27, n. 1, p. 10–15, 1976.
- 40 HE, Z. L. et al. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in variable charge soils. *Journal of Environmental Science and Health*, Taylor & Francis, v. 40, n. 4, p. 805–822, 2005.

- 41 MCBRIDE, M.; SAUVE, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of cu, zn, cd and pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 48, n. 2, p. 337–346, 1997.
- 42 NASCIMENTO, C.; FONTES, R. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, SciELO Brasil, v. 28, n. 6, p. 965–971, 2004.
- 43 ARIAS, M. et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma*, Elsevier, v. 133, n. 3, p. 151–159, 2006.
- 44 YUAN, G.; LAVKULICH, L. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, Taylor & Francis, v. 28, n. 6-8, p. 571–587, 1997.
- 45 SILVEIRA, M. L. A. et al. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. *Scientia Agricola*, v. 56, n. 4, p. 1117–1122, 1999.
- 46 LEHMANN, R.; HARTER, R. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 48, n. 4, p. 769–772, 1984.
- 47 YANG, S. et al. Determination of ni (ii) uptake mechanisms on mordenite surfaces: a combined macroscopic and microscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 75, n. 21, p. 6520–6534, 2011.
- 48 CHAUHAN, S.; THAKUR, R.; SHARMA, G. Nickel: its availability and reactions in soil. *J. Indl. Polln. Ctrl*, v. 24, n. 1, p. 57–62, 2008.
- 49 BLUME, H.-P.; BRÜMMER, G. Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, v. 22, n. 2, p. 164–174, 1991.
- 50 GUILHERME, L. R.; ARANTES, S. A. do C. Sorção de cádmio e chumbo em latossolo vermelho distrófico sob efeito de calcário e fosfato. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, v. 4, n. 1, p. 42–47, 2009.
- 51 GUADALIX, M.; PARDO, M. Zinc sorption by acid tropical soils as affected by cultivation. *European journal of soil science*, Wiley Online Library, v. 46, n. 2, p. 317–322, 1995.
- 52 BRÜMMER, G. et al. Adsorption—desorption and/or precipitation—dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma*, Elsevier, v. 31, n. 4, p. 337–354, 1983.
- 53 DIATTA, J.; KOCIALKOWSKI, W. Adsorption of zinc in some selected soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, Citeseer, v. 7, p. 195–200, 1998.
- 54 MCBRIDE, M.; BLASIAK, J. Zinc and copper solubility as a function of ph in an acid soil. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 43, n. 5, p. 866–870, 1979.
- 55 ELRASHIDI, M.; O’CONNOR, G. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 46, n. 6, p. 1153–1158, 1982.

- 56 GOLDBERG, S. Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Advances in agronomy*, Elsevier, v. 47, p. 233–329, 1992.
- 57 WEBER, W. J.; MCGINLEY, P. M.; KATZ, L. E. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, Elsevier, v. 25, n. 5, p. 499–528, 1991.
- 58 GOLDBERG, S. Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Wiley Online Library, v. 33, n. 10, p. 2172–2180, 2014.
- 59 CASAGRANDE, J.; CAMARGO, O. Adsorção de fosfato em solos com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. *Revista brasileira de ciência do solo*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 21, n. 3, p. 353–360, 1997.
- 60 LÜTZENKIRCHEN, J. The constant capacitance model and variable ionic strength: an evaluation of possible applications and applicability. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 217, n. 1, p. 8–18, 1999.
- 61 WESTALL, J.; HOHL, H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 12, n. 4, p. 265–294, 1980.
- 62 GOLDBERG, S. Constant capacitance model. chemical surface complexation model for describing adsorption of toxic trace elements on soil minerals. In: *ACS Symposium series-American Chemical Society (USA)*. [S.l.: s.n.], 1993.
- 63 SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. [S.l.]: Oxford university press, 2008.
- 64 GOLDBERG, S.; SUAREZ, D. L. Arsenate adsorption by unsaturated alluvial sediments. *Soil Science Society of America Journal*, The Soil Science Society of America, Inc., v. 77, n. 3, p. 782–791, 2013.
- 65 GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil—arsenic. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 52, n. 5, p. 1297–1300, 1988.
- 66 MANNING, B. A.; GOLDBERG, S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and clay minerals*, [Long Island City, NY]: Pergamon Press 1968-, v. 44, n. 5, p. 609–623, 1996.
- 67 GOLDBERG, S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society, v. 66, n. 2, p. 413–421, 2002.
- 68 GOLDBERG, S.; HYUN, S.; LEE, L. S. Chemical modeling of arsenic (iii, v) and selenium (iv, vi) adsorption by soils surrounding ash disposal facilities. *Vadose Zone Journal*, Soil Science Society, v. 7, n. 4, p. 1231–1238, 2008.
- 69 GOLDBERG, S.; LESCH, S. M.; SUAREZ, D. L. Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society, v. 64, n. 4, p. 1356–1363, 2000.

- 70 GOLDBERG, S. Reanalysis of boron adsorption on soils and soil minerals using the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society, v. 63, n. 4, p. 823–829, 1999.
- 71 GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R. Boron and silicon adsorption on an aluminum oxide. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 52, n. 1, p. 87–91, 1988.
- 72 GOLDBERG, S. et al. Predicting boron adsorption isotherms by midwestern soils using the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society, v. 68, n. 3, p. 795–801, 2004.
- 73 MARCHI, G. et al. Surface complexation modeling in variable charge soils: charge characterization by potentiometric titration. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, SciELO Brasil, v. 39, n. 5, p. 1387–1394, 2015.
- 74 SPATHARIOTIS, E.; KALLIANOU, C. Adsorption of copper, zinc, and cadmium on clay fraction of two acid soils: surface complexation modeling. *Communications in soil science and plant analysis*, Taylor & Francis, v. 32, n. 19-20, p. 3185–3205, 2001.
- 75 GOLDBERG, S.; LESCH, S. M.; SUAREZ, D. L. Predicting molybdenum adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society, v. 66, n. 6, p. 1836–1842, 2002.
- 76 GOLDBERG, S.; LESCH, S. M.; SUAREZ, D. L. Predicting selenite adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Geochimica et cosmochimica acta*, Elsevier, v. 71, n. 23, p. 5750–5762, 2007.
- 77 GABOS, M. B.; GOLDBERG, S.; ALLEONI, L. R. F. Modeling selenium (iv and vi) adsorption envelopes in selected tropical soils using the constant capacitance model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Wiley Online Library, v. 33, n. 10, p. 2197–2207, 2014.
- 78 HAYES, K. F. et al. Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using fiteql and oxide mineral titration data. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 142, n. 2, p. 448–469, 1991.
- 79 HOHL, H.; SIGG, L.; STUMM, W. Characterization of surface chemical properties of oxides in natural waters. In: _____. *Particulates in Water*. [s.n.]. cap. 1, p. 1–31. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1980-0189.ch001>.
- 80 WESTALL, J. C. Reactions at the oxide-solution interface: Chemical and electrostatic models. In: _____. *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. [s.n.]. cap. 4, p. 54–78. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1987-0323.ch004>.
- 81 HERBELIN, A. L.; WESTALL, J. C. Fiteql: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. *Version*, v. 4, p. 99–01, 1999.
- 82 OLIVEIRA, J. B. d. Latossolos roxos do estado de são paulo. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Agricultura e Abastecimento, Coordenadoria da Pesquisa Agropecuária, Instituto Agrônômico, 1984.

- 83 OLIVEIRA, J. B. d.; PRADO, H. d. Levantamento pedológico semidetalhado do estado de são paulo. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Agricultura e Abastecimento, Coordenadoria da Pesquisa Agropecuária, Instituto Agrônomo, 1987.
- 84 OLIVEIRA, J.; PRADO, H. do. Levantamento pedológico semidetalhado do estado de são paulo: quadrícula de mogi mirim. *São Paulo: IGC*, 1992.
- 85 CAMARGO, O. et al. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do iac. campinas, instituto agrônomo de campinas, 1986. 94p. *Boletim Técnico*, v. 106.
- 86 CIHACEK, L.; BREMNER, J. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 43, n. 4, p. 821–822, 1979.
- 87 CHARLET, L.; DISE, N.; STUMM, W. Sulfate adsorption on a variable charge soil and on reference minerals. *Agriculture, ecosystems & environment*, Elsevier, v. 47, n. 2, p. 87–102, 1993.
- 88 LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, SciELO Brasil, v. 44, n. 3, p. 291–299, 2009.
- 89 KER, J. C. Latossolos do brasil: uma revisão. *Revista Geonomos*, v. 5, n. 1, 1997.
- 90 EBERHARDT, D. N. et al. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, SciELO Brasil, v. 32, n. 3, p. 1009–1016, 2008.
- 91 CORINGA, E. A. O.; WEBER, O. L. d. S. Ponto de efeito salino nulo de latossolos da microbacia chico nunes, mato grosso. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 32, n. 1, p. 441–448, 2008.
- 92 SILVA, M. L. N. et al. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 31, n. 9, p. 663–671, 1996.
- 93 LATOSSOLOS, P. E. C. D.; QUADRILÁTERO, D. D. I. N.; FERRÍFERO, M. Divisão 1-solo no espaço e no tempo. 2014.
- 94 VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. d. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. *Bragantia*, SciELO Brasil, v. 62, n. 1, p. 111–118, 2003.
- 95 GROHMANN, F. Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do estado de são paulo. i-estudo de perfis com horizonte b textural e horizonte b latossólico. *Bragantia*, v. 31, p. 145–165, 1972.
- 96 PARAÍBA, L.; LUIZ, A.; PÉREZ, D. V. Estimativa da superfície específica de solos e do coeficiente de sorção de pesticidas. *Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente., 2004.
- 97 FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. d.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, v. 58, n. 3, p. 627–646, 2001.

- 98 LI, Y.-m. et al. Thermodynamic characteristics and mechanisms of heavy metals adsorbed onto urban soil. *Chemical Research in Chinese Universities*, Springer, v. 29, n. 1, p. 42–47, 2013.
- 99 MOUTA, E. R.; CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Comparative study of cadmium, copper, nickel and zinc adsorption by brazilian variable charge soils. In: *The 18th World Congress of Soil Science*. [S.l.: s.n.], 2006.
- 100 VIOLANTE, A.; RICCIARDELLA, M.; PIGNA, M. Adsorption of heavy metals on mixed fe-al oxides in the absence or presence of organic ligands. *Water, Air, and Soil Pollution*, Springer, v. 145, n. 1-4, p. 289–306, 2003.
- 101 SPARK, K.; JOHNSON, B.; WELLS, J. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 46, n. 4, p. 621–631, 1995.
- 102 MELLIS, E. V. et al. Sorption of heavy metals in tropical soils. *Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media*, CRC Press, p. 171, 2012.
- 103 VIOLANTE, A. et al. Effects of organic ligands on the adsorption of trace elements onto metal oxides and organo-mineral complexes. *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere*, Elsevier Amsterdam, p. 157–182, 2005.
- 104 SHUMAN, L. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 50, n. 6, p. 1438–1442, 1986.
- 105 PARDO, M.; GUADALIX, M. Zinc sorption–desorption by two andepts: effect of ph and support medium. *European Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 47, n. 2, p. 257–263, 1996.
- 106 SPATHARIOTIS, E.; KALLIANOU, C. Adsorption of copper, zinc, and cadmium on goethite, aluminum-substituted goethite, and a system of kaolinite–goethite: Surface complexation modeling. *Communications in soil science and plant analysis*, Taylor & Francis, v. 38, n. 5-6, p. 611–635, 2007.
- 107 MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. Adsorption of cd, cu, ni and zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Scientia Agricola*, SciELO Brasil, v. 67, n. 3, p. 301–307, 2010.
- 108 LU, S.; XU, Q. Competitive adsorption of cd, cu, pb and zn by different soils of eastern china. *Environmental geology*, Springer, v. 57, n. 3, p. 685–693, 2009.
- 109 FAUR-BRASQUET, C. et al. Modeling the adsorption of metal ions (cu 2+, ni 2+, pb 2+) onto accs using surface complexation models. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 196, n. 1, p. 356–365, 2002.
- 110 FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, Elsevier, v. 18, n. 6, p. 795–804, 2003.

- 111 PULS, R. W.; BOHN, H. L. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 52, n. 5, p. 1289–1292, 1988.
- 112 ACOSTA, J. et al. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*, Elsevier, v. 85, n. 8, p. 1318–1324, 2011.
- 113 GABOS, M. B. *Background concentrations and adsorption of selenium in tropical soils*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012.
- 114 GOLDBERG, S. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 285, n. 2, p. 509–517, 2005.
- 115 RUYTER-HOOLEY, M. et al. The effect of inositol hexaphosphate on cadmium sorption to gibbsite. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 474, p. 159–170, 2016.
- 116 CHEN, Y.-G. et al. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China. *Environmental Earth Sciences*, Springer, v. 64, n. 2, p. 329–336, 2011.
- 117 BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O’CARROLL, D. M. Cadmium (Cd²⁺) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, Springer, v. 20, n. 9, p. 6210–6221, 2013.
- 118 PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, SciELO Brasil, v. 38, n. 2, p. 737–745, 2003.
- 119 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*, Springer, v. 8, n. 6, p. 442–451, 2008.
- 120 HE, Q.; SINGH, B. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. *Journal of soil science*, Wiley Online Library, v. 44, n. 4, p. 641–650, 1993.
- 121 JUNG, J.; CHO, Y.-H.; HAHN, P. Comparative study of Cu²⁺ adsorption of goethite, hematite and kaolinite: Mechanistic modeling approach. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Korean Chemical Society, v. 19, n. 3, p. 324–327, 1998.
- 122 PEACOCK, C. L.; SHERMAN, D. M. Surface complexation model for multisite adsorption of copper (II) onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 69, n. 15, p. 3733–3745, 2005.
- 123 NASCIMENTO, C. A.-s. W. A. A. d.; FONTES, R. L. A. F.; MELICIO, A. C. A. F. D. Copper availability as related to soil copper fractions in oxisols under liming. *Scientia Agricola*, sciELO, v. 60, p. 167 – 173, 02 2003. ISSN 0103-9016. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162003000100025&nrm=iso.

- 124 LI, B. et al. Influences of soil properties and leaching on nickel toxicity to barley root elongation. *Ecotoxicology and environmental safety*, Elsevier, v. 74, n. 3, p. 459–466, 2011.
- 125 BOWMAN, R.; ESSINGTON, M.; O'CONNOR, G. Soil sorption of nickel: Influence of solution composition. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 45, n. 5, p. 860–865, 1981.
- 126 TYLER, L. D.; MCBRIDE, M. B. Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns. *Soil Science*, LWW, v. 134, n. 3, p. 198–205, 1982.
- 127 TILLER, K. G.; GERTH, J.; BRÜMMER, G. The relative affinities of cd, ni and zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*, Elsevier, v. 34, n. 1, p. 17–35, 1984.
- 128 MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P. d.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to ph, organic matter, and iron oxides. *Scientia Agricola*, SciELO Brasil, v. 61, n. 2, p. 190–195, 2004.
- 129 JORDAO, C. et al. Adsorption of zn (ii) in oxisols as affected by selective removal of soil fractions. *International Journal of Environmental Studies*, Taylor & Francis, v. 67, n. 6, p. 879–897, 2010.