

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da
variação de pH**

Cintia Masuco Lopes

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

**Piracicaba
2009**

Cintia Masuco Lopes
Engenheiro Agrônomo

**Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função
da variação de pH**

Orientador:

Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

**Piracicaba
2009**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Lopes, Cintia Masuco

Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH / Cintia Masuco Lopes. - - Piracicaba, 2009.
100 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009.
Bibliografia.

1. Cádmio 2. Cobre 3. Metal pesado no solo 4. Níquel 5. pH do solo 6. Zinco I. Título

CDD 631.41
L864a

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Aos meus pais Antonio e Neuza,
pelo carinho, apoio e incentivo.
Ao meu irmão Leandro.

Ofereço

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua presença em minha vida.

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela orientação, confiança e oportunidade.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação (PPG) em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade oferecida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Marcio Roberto Soares, da Universidade Federal de São Carlos, ex-aluno do PPG em Solos e Nutrição de Plantas ESALQ/USP, pela amizade e ensinamentos, quando ainda estagiária de iniciação científica.

Aos amigos de orientação Benedito Corrêa, Fernando Garbuió, Leônidas Carrijo, Mariana Gabos, Roberta Nogueirol e Susana Blum, pela amizade e convivência.

Aos estagiários, Ariane Teato, Juliana Monte e Evandro Barbosa, pela ajuda nas análises de laboratório.

A técnico de laboratório Luiz Antonio Silva Junior pela amizade, prestatividade e convivência.

Aos amigos e companheiros do programa de pós-graduação, em especial, Adriana Guirado, Alessandro Brito, Gabriel Barth, Getúlio Figueiredo, Henrique Bellinaso, Jaedson Mota, Julius Blum, Márcia Calegari, Pablo Ghiberto, Raphael Beirigo, Rodrigo Coqui e Suzana Romeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 DESENVOLVIMENTO	11
2.1 Metais pesados no solo	11
2.2 Adsorção de metais	12
2.3 Influência do pH na adsorção de metais	14
2.4 Modelos de adsorção	16
2.4.1 Isoterma de Langmuir	17
2.4.2 Isoterma de Freundlich	18
2.5 Energia Livre	19
2.6 Adsorção em sistemas competitivos	20
3 MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1 Estudos de adsorção – sistema individual	25
3.2 Envelopes de adsorção – sistemas individual e competitivo	25
3.3 Cálculos da quantidade de metais adsorvidos	27
3.4 Cálculo da energia livre	28
3.5 Extração de Cd, Cu, Ni e Zn nos solos	28
3.6 Análises estatísticas	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Teores totais	30
4.1 Isotermas de adsorção	31
4.2 Parâmetros de adsorção	41
4.2.1 Adsorção máxima	41
4.2.2 Constante de afinidade	47
4.2.3 Parâmetros K_F e n de Freundlich	47
4.3 Correlações entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e os atributos do solo	48
4.4 Regressões lineares múltiplas	51
4.5 Energia livre (ΔG_0)	54

4.5 Adsorção em função do pH	57
4.6 Seletividade de adsorção dos metais	64
5 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	68
APÊNDICE	79

RESUMO

Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação do pH

A disposição de resíduos sólidos ou a aplicação de pesticidas e fertilizantes podem levar ao aumento da concentração de elementos potencialmente tóxicos, especialmente os metais pesados, em solos e águas subterrâneas. Como o solo vem sendo considerado potencial depósito para disposição desses resíduos, é importante conhecer os mecanismos de retenção e transporte destes elementos para minimizar seu impacto ao ambiente. Uma maneira de avaliar o comportamento de um metal no solo é por meio de estudos de adsorção. Avaliou-se o efeito da variação do pH na adsorção de metais pesados, em sistemas individual e competitivo, em amostras da camada superficial (0-0,2 m) de 30 solos representativos do Estado de São Paulo. Isotermas de adsorção foram elaboradas após adição de 10 a 200 mg L⁻¹ de Cd, Cu, Ni e Zn, na forma de nitrato, tendo a solução de NaNO₃ 0,01 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. O efeito do pH na adsorção dos metais foi avaliado por meio da adição de 20 ml de uma solução de NaNO₃ 0,01 mol L⁻¹ com 0,1 mol L⁻¹ de cada um dos quatro metais. O ajuste do pH foi feito ou com HNO₃ ou com NaOH, procurando-se obter valores entre 4 a 7. Após agitação das amostras e posterior centrifugação, foram feitas determinações dos metais na solução de equilíbrio. A quantidade de metal adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração adicionada e a remanescente na solução de equilíbrio. A partir dos resultados experimentais, obtiveram-se parâmetros de adsorção derivados dos modelos de Langmuir e de Freundlich, os quais foram correlacionados com atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos. A adequação das equações de Langmuir e de Freundlich aos resultados de adsorção dos quatro metais foi satisfatória e com altos coeficientes de correlação para a maioria das observações. Para todos os solos, as quantidades de Cd, Cu, Ni e Zn adsorvidas foram diretamente proporcionais às doses adicionadas. O Cu apresentou os maiores valores dos parâmetros de adsorção estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros “adsorção máxima” de Langmuir e “capacidade adsorviva” de Freundlich foram positivamente correlacionados com o pH do solo. Foi observado aumento na adsorção dos metais à medida que aumentou o pH até que fosse atingido um platô. Em altos valores de pH, houve decréscimo na adsorção de alguns metais em alguns solos. A seqüência de adsorção encontrada para a maioria dos solos ao pH 4,5 e 5,5 foi Cu > Cd > Zn > Ni. Ao pH 6,5 a seqüência encontrada na maioria dos solos foi Cd > Zn > Cu > Ni.

Palavras-chave: Metais pesados; Isoterma; Langmuir; Freundlich; pH; Adsorção competitiva

ABSTRACT

Individual and competitive adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in soils as a function of pH variation

The disposal of solid waste or the application of pesticides and fertilizers may increase the concentration of potentially toxic elements, especially heavy metals, in soil and in groundwater. As the soil has been considered a potential deposit for the provision of such wastes, it is important to know the mechanisms of retention and transport of these elements to minimize their impact to the environment. The behavior of a metal in soil may be evaluated through adsorption studies. The effect of pH variation on the adsorption of heavy metals was evaluated, under individual and competitive systems, in samples from the surface layer (0-0.2 m) of 30 representative soils of the State of São Paulo. Adsorption isotherms were prepared after addition of 10 to 200 mg L⁻¹ of Cd, Cu, Ni and Zn in the form of nitrate, and the background electrolyte was a 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃ solution. The pH effect on metals adsorption was evaluated after adding 20 ml of 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃ solution with 0.1 mol L⁻¹ of each metal. The adjustment of pH was made or with HNO₃ or with NaOH, in order to achieve pH values among 4 to 7. After shaking the samples and subsequent centrifugation, metal concentration was determined in the equilibrium solution. The amount of adsorbed metal was calculated by the difference between the added and the remaining concentration in the equilibrium solution. Adsorption parameters estimated by Langmuir and Freundlich models were obtained with the experimental data and were related with physical, chemical and mineralogical soil attributes. Langmuir and Freundlich models fitted well the adsorption results for the four metals, with high correlation coefficients for the majority of the data. For all soils, adsorbed amounts of Cd, Cu, Ni and Zn were directly correlated to the added doses. Cu had the highest values of adsorption parameters estimated by both Langmuir and Freundlich models. The “maximum adsorption” from Langmuir model and the “adsorption capacity” from Freundlich model were positively correlated with soil pH. In The adsorption increased as a result of pH increase until a plateau was achieved. Under high pH values, a decrease in the adsorption of some metals was observed in some soils. The sequence of adsorption found for the majority of the soil pH 4.5 and 5.5 was Cu > Cd > Zn > Ni. For the pH 6.5 the sequence found in most soils was Cd > Zn > Cu > Ni.

Keywords: Heavy metals; Isotherm; Langmuir; Freundlich; pH; Competitive adsorption

1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos ou as aplicações de pesticidas e de fertilizantes podem ocasionar aumento da concentração de elementos químicos potencialmente tóxicos, especialmente dos metais pesados, em solos e em águas subterrâneas. O solo é um potencial depósito para a disposição desses resíduos. Por isso, torna-se importante conhecer os mecanismos que controlam a retenção e o transporte destes elementos para minimizar os impactos ambientais. A toxicidade destes elementos no solo está relacionada as suas concentrações e à capacidade dos solos em adsorver tais elementos.

A composição da solução do solo e a concentração de seus elementos têm forte efeito no comportamento adsorptivo de metais no solo, sendo o pH da solução do solo a principal variável investigada em estudos de adsorção devido ao seu efeito destacado na fração do metal que é adsorvido. Em solos altamente intemperizados, o pH modifica significativamente a superfície de carga dos colóides e regula a magnitude da adsorção nesses solos. Como exemplo, se um solo reage com soluções aquosas contendo um cátion metálico com a mesma concentração inicial, mas sofre um aumento do pH, a quantidade do metal adsorvido aumentará com o pH, a menos que ligantes na solução do solo exerçam forte competição pelo elemento, em detrimento da superfície dos grupos funcionais. Na ausência de competição de ligantes, a expressão gráfica entre a adsorção do metal e o pH, aqui denominada de envelope de adsorção, deverá ter um formato sigmoidal característico.

Uma maneira satisfatória de estudar o comportamento de um metal no solo é por meio do uso de modelos físico-químicos, como as isotermas de adsorção, que representam graficamente a relação matemática entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida do solo e sua concentração na solução do solo, o que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção. As isotermas de adsorção fornecem subsídios a respeito da capacidade de retenção e da força pela qual o adsorvato é retido pelo solo. Dentre as isotermas, as mais conhecidas e utilizadas na Ciência do Solo são as de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir permite a estimativa da adsorção máxima porque pressupõe que a superfície adsorvente é homogênea, o que teoricamente permite a formação de uma camada monomolecular completa do adsorvato sobre a superfície adsorvente. Por outro lado, a isoterma de Freundlich admite que a superfície de adsorção é heterogênea, e que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície se torna coberta pelo adsorvato.

O objetivo geral dessa dissertação foi avaliar a adsorção competitiva de metais pesados em solos com atributos contrastantes. Os objetivos específicos consistiram em: i) avaliar a retenção de Cd, Cu, Ni e de Zn em 30 solos do Estado de São Paulo a partir da quantificação de parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich; ii) relacionar os parâmetros de adsorção com os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos mediante estudos de correlação simples e de regressão múltipla, e iii) quantificar a retenção de Cd, Cu, Ni e Zn em sistemas individual e competitivo de adsorção, e estabelecer a relação entre a variação do pH e o comportamento adsorptivo destes metais.

As hipóteses testadas foram: i) os parâmetros de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn nos solos, quantificados a partir das isotermas de Langmuir e de Freundlich, diferem em relação aos metais e às classes de solos, contrastantes quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos; ii) os parâmetros de adsorção dos modelos são influenciados pela quantidade e pelo tipo de mineral na fração argila, além dos teores de matéria orgânica e dos valores de CTC e de pH; iii) a retenção dos metais é crescente proporcionalmente ao aumento de pH da solução do solo até atingir um valor máximo característico de cada metal; iv) a retenção dos metais é maior em sistemas individuais que em sistemas competitivos devido à menor competição pelos sítios de adsorção dos solos; e v) as reações de adsorção dos metais são espontâneas e exergônicas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Metais pesados no solo

Os elementos que possuem massa específica maior que 5 g cm^{-3} e número atômico maior do que 20 são denominados “metais pesados” (MALAVOLTA, 2006). Porém, a definição do termo metais pesados tem sido muito criticada e considerada controversa; entretanto, é mencionada em referências bibliográficas para caracterizar um conjunto heterogêneo de elementos, incluindo metais, semi-metais e não-metais e é a mais empregada para designar elementos classificados como poluentes do ar, da água, do solo e dos alimentos (PUNZ; SIEGHARDT, 1993). Nesse contexto, o conjunto que contém os metais pesados possui, em sua maioria, elementos classificados como tóxicos, ou seja, não essenciais e não benéficos aos seres vivos. Alguns dos metais pesados potencialmente tóxicos para plantas e animais superiores são mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, níquel e cobalto (McBRIDE, 1994).

Os metais pesados no solo têm sua origem primária das rochas que, em sua maioria, são compostas por diversos metais. A solubilização das rochas e, conseqüentemente, sua lixiviação no solo constituem os processos naturais para a presença de metais em águas. O acúmulo destes metais no solo também é favorecido pelo uso contínuo e prolongado de fertilizantes minerais e corretivos de acidez, resíduos industriais e urbanos, água de irrigação poluída e pela própria deposição atmosférica (MEURER, 2004).

Em geral, a disponibilidade dos elementos ao ambiente depende de sua presença na solução do solo, governada por fatores como a composição e reação do solo, as condições de oxirredução e a cinética das reações, que dependem de atributos do solo e de suas tendências em formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e ser adsorvido por minerais (ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005).

Embora todos os fatores anteriormente apresentados possam ocorrer simultaneamente, os mecanismos de adsorção são reconhecidamente determinantes no controle da disponibilidade e da solubilidade dos metais no solo (FORD; SCHINOST; SPARKS, 2001). Assim, o conhecimento da adsorção dos elementos ao solo pode ser um indicador satisfatório da mobilidade no solo e da biodisponibilidade dos metais pesados.

2.2 Adsorção de metais

O termo adsorção se refere ao acúmulo de determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida dos constituintes do solo e sua solução adjacente (SPOSITO, 1989). Esse é o processo mais importante relacionado à disponibilidade de elementos tóxicos, pois controla a concentração de íons e complexos na solução do solo. Os principais mecanismos envolvidos na adsorção dos elementos são troca iônica, adsorção específica e complexação com o material orgânico do solo (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

A troca iônica (adsorção não específica) é considerada um mecanismo relativamente pouco influente na disponibilidade dos metais pesados, embora em algumas situações ela tenha sido citada como mecanismo importante (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001). A adsorção não específica está relacionada a reações rápidas e reversíveis, com ligações relativamente fracas (FORD; SCHINOST; SPARKS, 2001), e é altamente dependente do balanço de cargas elétricas na superfície das partículas, visto que ela se fundamenta na atração eletrostática (MEURER, 2004).

Por outro lado, a adsorção específica envolve interações governadas pela formação de ligações químicas de alta energia entre os grupos funcionais da superfície sólida e as espécies em solução no solo, diferenciando-se por processos de adsorção relativamente menos reversíveis (SPARKS, 1999). Essas ligações são peculiares entre metais de transição e hidroxilas funcionais da superfície de óxidos metálicos do solo (FORD; SCHINOST; SPARKS, 2001). Assim, devido ao certo grau de covalência, essas ligações são muito dependentes do pH, seletivas e pouco influenciadas pela concentração iônica da solução do solo. Ela pode diminuir, aumentar, neutralizar ou reverter a carga do íon a ser adsorvido, independentemente da carga na superfície da partícula (ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005), embora o aumento das cargas negativas no solo promova a aproximação e a reação entre os cátions metálicos e os grupos funcionais de suas partículas (MEURER, 2004).

Notadamente, a eletronegatividade é um fator importante para determinar qual cátion será adsorvido preferencialmente pelas partículas do solo. Para cátions divalentes, a ordem de preferência baseada na eletronegatividade é a seguinte: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$ (MEURER, 2004).

Considerando alguns metais no solo, como o Cu, o Cd, o Zn e, possivelmente, o Ni, o mecanismo de adsorção predominante é do tipo específico, com formação de complexos chamados de “esfera interna”. Os constituintes do solo mais relacionados com a adsorção e o comportamento desses metais são os hidróxidos e óxihidróxidos de Fe e de Mn. Além disso, os hidróxidos de Al podem adsorver grande número de metais pesados e, em alguns casos, sua importância pode até ser relativamente maior que a dos óxidos de Fe na adsorção de metais no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). Deve-se destacar ainda que as ligações formadas entre os metais e as superfícies dos óxidos são altamente dependentes do pH (FORBES; POSNER; QUIRK, 1976; BARROW et al., 1981; OKAZAKI; TAKAMIDOH; YAMANE, 1986; BIBAK, 1994).

As frações humificadas da matéria orgânica (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina), também influenciam na adsorção de metais pesados no solo por possuírem sítios capazes de reter cátions. Entretanto, a elevada afinidade desses metais pela matéria orgânica se deve aos ligantes ou grupos funcionais que formam complexos ou quelatos com esses elementos. Os principais grupos funcionais que participam dessas reações são os carboxílicos, os fenólicos, os alcoólicos, os enólicos, as quinonas, as cetônicas, os aminos, as sulfidrilas e alguns do grupo carbonila (STEVENSON, 1991; ABREU; LOPES; SANTOS, 2007).

A força de ligação dos metais com a matéria orgânica do solo varia desde ligações consideradas fracas (atração eletrostática) até ligações fortemente covalentes (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001), em função da formação de quelatos (STEVENSON, 1991). A formação de quelatos e complexos têm influência na disponibilidade de metais no solo, além de promoverem a mobilização vertical de quelatos organometálicos solúveis (ROSS, 1994). Tem sido proposta a seguinte seqüência de preferência na complexação pela matéria orgânica: $Cu > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn > Mg$ (McBRIDE, 1989). Os metais listados no início dessa ordem tendem a formar complexos de esfera interna com os grupos funcionais por coordenação direta, enquanto os últimos tendem a formar complexos de esfera externa, tornando-se trocáveis. Esses complexos formados podem ser solúveis ou não, o que afeta sua disponibilidade. De modo geral, cátions metálicos com maior eletronegatividade se ligam à matéria orgânica do solo com maior intensidade (McBRIDE, 1994).

2.3 Influência do pH na adsorção de metais

O pH da solução do solo, tem efeito significativo na fração do elemento que é adsorvido (JENNE, 1998). Assim, o pH é o principal fator que governa as reações de adsorção de metais pesados por colóides orgânicos e inorgânicos do solo (UREN, 1992). A adsorção de cátions metálicos tem grande dependência do pH da solução do solo, sendo caracterizada por uma estreita faixa de pH na qual a retenção pode ter seu valor duplicado (SPARKS, 1995). Por exemplo, ao se elevar uma unidade de pH, pode ocorrer considerável efeito na adsorção de Cu (BARROW et al., 1981). Nesse caso, não apenas a quantidade adsorvida é aumentada à medida que o pH da solução do solo é elevado, mas também a inclinação das curvas de adsorção deste elemento (MSAKY; CALVET, 1990). Dentre os metais pesados, valores de pH relativamente mais elevados afetam de maneira mais significativa a adsorção do Cu e do Pb em relação ao Cd, Zn e Co (ABD-ELFATTAH; WADA, 1981).

A reação de adsorção pode consistir em uma troca a baixo pH e/ou baixa concentração do metal na solução do solo (TAKAHASHI; IMAI, 1983). Esta também pode ser decorrente de precipitação do metal como hidróxido, seguida de sua dissolução e posterior adsorção na superfície dos colóides sob condições de elevados valores de pH e concentração. Segundo os autores, há um terceiro mecanismo, ainda desconhecido, que ocorre a valores de pH e concentrações intermediárias em relação às anteriormente citadas.

A forma iônica mais comum de Cu em solos é a divalente. Acima do pH 7, o Cu é complexado e está predominantemente presente nas formas CuOH^+ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$. Outra forma comum de Cu no solo, independentemente do pH, é o CuCO_3 (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). O Cu é um elemento de pouca mobilidade nos solos e geralmente se acumula no horizonte superficial dos solos. Entretanto, este elemento pode apresentar maior disponibilidade, em solos com baixos teores de matéria orgânica principalmente em valores de pH mais baixos (FELIX, 2005).

A concentração de Cd na solução do solo está relacionada com diversas reações no solo, como a adsorção, a fixação e a complexação. A ocorrência dessas reações em maior ou menor escala depende das condições do meio. Sob baixas concentrações no solo, este elemento é adsorvido pelo complexo organo-mineral. Por outro lado, em teores mais altos, ocorre sua precipitação com carbonato e com fosfato, o que é facilitado em valores de pH mais altos. Em

valores de pH mais baixos, as reações com a matéria orgânica e óxidos são os principais fatores que governam sua solubilidade (MALAVOLTA, 1994).

Lee et al. (1996) estudaram a adsorção de Cd em valores de pH entre 3 e 10 e concluíram que um aumento de duas a três unidades dessa variável promoveu aumentos de 0 para 100 % do metal adsorvido, sendo que sua adsorção chegou a quase 100 % no pH 6 para um solo com altos teores de argila e de matéria orgânica e, no pH 9, alcançou porcentagem similar para um solo com baixos teores destes componentes. Isso demonstra que a transição de 0 para 100 % de Cd adsorvido não ocorre nos mesmos valores de pH para todos os tipos de solos.

O Ni é encontrado na solução do solo principalmente na forma do aquocomplexo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Sua atividade é inversamente proporcional ao pH e à atividade de ligantes orgânicos e inorgânicos pela formação de complexos. Dentre esses complexos, os mais comumente encontrados são o NiSO_4 , o NiOH^+ e os organo-complexos com ácido fúlvico e com ácido cítrico. Além disso, na fase sólida do solo, o Ni pode ser encontrado na forma inorgânica, como complexos com óxidos de Fe e de Al, e na forma orgânica (UREN, 1992).

Para um Typic Hapludoll e um Typic Haplaquoll, Basta e Tabatabai (1992a) observaram que as adsorções de Cd, Cu, Zn, Pb e Ni ocorreram sob baixas concentrações desses metais na solução do solo, independentemente do pH. Por outro lado, em concentrações relativamente altas, a adsorção desses metais foi positivamente correlacionada com o aumento do pH. Mellis; Cruz e Casagrande (2004) estudaram a adsorção de Ni em solos ácidos e verificaram que para valores de pH acima de 6,5 quase a totalidade do metal foi adsorvido, principalmente devido ao valor de o pKa do Ni^{2+} ser próximo de 9,6 e ao aumento significativo nas cargas negativas do solo.

A atividade do Zn na solução do solo é diretamente proporcional ao quadrado da atividade de prótons. Assim, em valores de pH mais elevados, sua disponibilidade diminui. Acima de pH 5,5, o Zn é adsorvido a hidróxidos de Al, de Fe, e de Mn (MORAGHAN; MASCAGNI, 1991). O aumento em uma unidade no valor de pH, entre 5 e 7, causa diminuição de 30 vezes na concentração de Zn em solos ácidos. Entretanto, em alguns solos, a elevação do valor de pH pode incrementar a disponibilidade de Zn devido à dissolução da matéria orgânica ou a formação de $\text{Zn}(\text{OH})^+$ (MALAVOLTA, 2006). Casagrande, Soares e Mouta (2008) estudaram o efeito do pH e da força iônica na adsorção do Zn em três solos altamente intemperizados, com predomínio de cargas variáveis. Mediante a utilização de isoterma de adsorção, com quantidades crescentes de Zn ($0 - 80 \text{ mg L}^{-1}$), os autores elaboraram envelopes de adsorção, submetidos a variações de pH

entre 3 e 8, e concluíram que a adsorção de Zn foi altamente dependente do pH. A influência do pH foi mais pronunciada nas camadas subsuperficiais do solo. Além disso, em valores de pH abaixo de 5 a força iônica não teve efeito na adsorção de Zn. Todavia, em valores de pH igual a 5 a adsorção decresceu com o incremento da força iônica. Este efeito permitiu distinguir os mecanismos de adsorção para o Zn: específica em $\text{pH} < 5$, e eletrostática em $\text{pH} > 5$, devido ao maior efeito da força eletrostática.

2.4 Modelos de adsorção

Como a adsorção de metais depende de muitos atributos do solo, a modelagem do destino destes elementos no ambiente requer determinações experimentais que envolvam estudos de adsorção. Isso permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção em solos. Os modelos de adsorção, também denominados de isotermas, são equações matemáticas usadas para descrever convenientemente a adsorção de solutos por sólidos do solo em termos quantitativos, à temperatura constante (BRADL, 2004; SOARES, 2004). Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade adsorvida de um determinado soluto por uma superfície adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto. A análise de isotermas de adsorção é uma técnica útil e de grande aceitabilidade entre os pesquisadores. Dois modelos matemáticos são freqüentemente utilizados para descrever os fenômenos de adsorção de íons em solos: equação de Langmuir e equação de Freundlich.

Os modelos de adsorção podem ser classificados com base nas suas inclinações iniciais e curvaturas, distinguindo-se em quatro classes de isotermas que podem ser do tipo S, L, H e C (GILES; SMITH; HUITSON, 1974; SPOSITO, 1989). O formato do tipo H representa isotermas de alta afinidade; L para Langmuir; C para fracionamento constante e S para aquelas com formato sigmoidal. Sposito (1989) discutiu a interpretação dessa classificação e sua significância para a adsorção de elementos químicos no solo, apresentado exemplos para cada grupo. A isoterma do tipo L é a mais comum em estudos de química do solo (SPOSITO, 1989; HINZS, 2001). Essa isoterma indica que o adsorvato tem afinidade relativamente alta pela superfície em baixas coberturas. Contudo, à medida que a cobertura da superfície aumenta, a afinidade do adsorvato pela superfície das partículas diminui. Há diversos exemplos que mostram a habilidade desses modelos em prever fenômenos de adsorção de metais pesados por solos da região tropical, como para Cu e Zn (NASCIMENTO; FONTES, 2004), Ni (CAMARGO; ROVERS;

VALADARES, 1989), Cd (DIAS et al., 2001a,b). O emprego de isotermas de adsorção para esclarecer o comportamento de metais pesados em solos tem sido descrito por diversos autores (MSAKY; CALVET, 1990; ECHEVERRÍA et al., 1998; MESQUITA; SILVA, 2002) e serão discutidos sucintamente nos próximos itens.

2.4.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir, inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, foi pioneiramente usada por Olsen e Watanabe (1957) para descrever fenômenos de adsorção em solos. Conforme Sposito (1979), sua forma mais comum e adaptada para estudos de adsorção de elementos por solos é:

$$Ads = \frac{K_L C_{eq} Ad_{m\acute{a}x}}{1 + K_L C_{eq}}$$

sendo Ads = quantidade do elemento adsorvida ($mg\ kg^{-1}$); C_{eq} = concentração do elemento na solução de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$); K_L = constante de afinidade ($L\ mg^{-1}$); $Ad_{m\acute{a}x}$ = quantidade máxima adsorvida ($mg\ kg^{-1}$).

Pode-se optar pela utilização da linearização do modelo de Langmuir para a obtenção dos parâmetros empíricos, $Ad_{m\acute{a}x}$ e K_L :

$$\frac{C_{eq}}{Ads} = \frac{1}{K_L Ad_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{Ad_{m\acute{a}x}}$$

O modelo de Langmuir se baseia em algumas suposições: i) não há movimentação lateral de moléculas na superfície; ii) as superfícies são homogêneas e não se interagem; iii) a adsorção ocorre em uma única camada, com número fixo de sítios de adsorção os quais só podem adsorver uma única molécula; e iv) a adsorção é reversível. Assim, a equação de Langmuir deve ser utilizada para descrever o fenômeno apenas de forma qualitativa, visto que suas suposições não são válidas para superfícies heterogêneas, como ocorrem nos solos (SPARKS, 1995).

O ajuste dos resultados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação, além de constituir um procedimento de ajuste da curva no qual os parâmetros obtidos são válidos somente para as condições nas quais o experimento foi idealizado (SPOSITO; LUND; CHANG, 1982). Mesmo assim esta equação tem sido muito utilizada na estimativa da capacidade de adsorção de diferentes íons no solo.

Dias et al. (2001a,b) encontraram boa adequação da isoterma de Langmuir aos resultados de adsorção de Cd em dois Latossolos e um Nitossolo, com coeficientes de determinação (R^2) em torno de 0,99. Nos Latossolos, a camada superficial apresentou formatos das isotermas do tipo L e, no Nitossolo, foi encontrado isotermas com formato do tipo H. Casagrande, Soares e Mouta (2008) estudaram a adsorção do Zn em três solos altamente intemperizados predominantemente com cargas variáveis. Os autores observaram isotermas de adsorção com formato do tipo C, H e L, sendo que os resultados experimentais se ajustaram ao modelo de Langmuir. De acordo com os autores, esta equação pode ser utilizada para predizer adequadamente o comportamento do Zn em solos com atributos similares àqueles analisados.

2.4.2 Isoterma de Freundlich

Um modelo também bastante utilizado para descrever a adsorção de íons, moléculas ou substâncias nas superfícies dos adsorventes do solo (argilominerais, óxidos, matéria orgânica) é a isoterma de Freundlich. De acordo com este modelo, a energia de adsorção decresce, em escala logarítmica, à medida que a superfície se torna coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (BOHN; McNEAL; O'CONNOR, 1979). A isoterma de Freundlich foi usada inicialmente para descrever a adsorção de gases e solutos, sendo expressa por:

$$Ads = K_F C_{eq}^n$$

sendo Ads = quantidade do elemento adsorvido ($mg\ kg^{-1}$); C_{eq} = concentração do elemento na solução de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$); K_F = parâmetro de distribuição empírica que mede a capacidade adsortiva do solo ($L\ kg^{-1}$); n = constante empírica

De forma semelhante à equação de Langmuir, pode ser feita linearização do modelo de Freundlich para a obtenção dos parâmetros empíricos K_F e n . Sendo sua equação um modelo exponencial, aplica-se o logaritmo em seus dois termos, a qual é reescrita da seguinte maneira:

$$\log \text{Ads} = \log K_F + n \log C_{\text{eq}}$$

Desenvolvida empiricamente, a equação de Freundlich apresenta algumas limitações. Uma delas é que esta não prediz a capacidade de adsorção máxima do solo para a substância ou elemento em estudo e, em alguns casos, podem-se obter várias inclinações da curva, sugerindo diferentes sítios de ligação (SPARKS, 1995). Como desvantagem, o modelo também não fornece informações sobre os processos envolvidos e o mecanismo de retenção (BUCHTER et al., 1989).

2.5 Energia Livre

A partir dos resultados de adsorção de metais, é possível realizar outras inferências, como o cálculo termodinâmico da energia livre das reações (ΔG_0). As mudanças que ocorrem quando um elemento é adsorvido podem servir como medida da extensão ou da força que governa determinada reação (SINGH, 1971). Baseado nos resultados de adsorção dos metais, a equação termodinâmica utilizada para calcular a energia livre é:

$$\Delta G_0 = RT (\ln [\text{metal}] \text{ em equilíbrio} - \ln [\text{metal}] \text{ adicionado}) \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

sendo, R = constante universal dos gases = $8,30 \text{ J mol}^{-1}$; T = temperatura = 298 K .

Seu sinal indica se em um sistema fechado (temperatura e pressão constantes) a reação é espontânea ou não. O sinal negativo para valores de ΔG_0 indica que a reação é espontânea e exergônica. Ao contrário, valores positivos indicam que a reação é endergônica e não pode ocorrer espontânea. ΔG_0 é um valor que indica o quão distante do equilíbrio está em relação ao estado inicial do sistema.

2.6 Adsorção em sistemas competitivos

Normalmente, solos poluídos são simultaneamente contaminados por vários elementos. A competição entre esses elementos pode influenciar tanto sua mobilidade no solo como sua biodisponibilidade (McBRIDE, 1994; FONTES et al., 2000). Assim, a adsorção competitiva, ou multielementar, necessita ser mais bem investigada, bem como as comparações entre os comportamentos individual e competitivo (ANTONIADIS; TSADILAS, 2007).

Em condições naturais, a adsorção de metais é um processo competitivo entre os íons na solução e aqueles retidos pela fase sólida do solo. Assim, a presença de cátions competidores na composição química da solução do solo pode aumentar a mobilidade dos metais (HARTER; NAIDU, 2001). Esse aumento de mobilidade do metal pode ser explicado pela sua participação competitiva pelo mesmo sítio de adsorção para outros metais que estejam na solução do solo, que tende a suprimir a força e a magnitude da retenção do metal e, conseqüentemente, proporcionar aumento da disponibilidade de metais no ambiente (HARTER, 1992).

A adsorção competitiva de metais tem sido relatada por vários pesquisadores há décadas. Kuo e Baker (1980) estudaram a adsorção competitiva de Cu, Zn e Cd por alguns solos ácidos e verificaram que o Cu era preferencialmente adsorvido em relação aos demais metais e que sua presença interfere na retenção de Cd e de Zn. Basta e Tabatabai (1992b) obtiveram isotermas de adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn, Ni e Pb em função do pH para dois solos (Haplaquolls e Hapludols) e verificaram aumento da competição dos metais à medida que eram aumentadas suas concentrações iniciais. Em geral, a afinidade desses metais para ambos os solos foi $Pb > Cu > Ni \geq Cd \sim Zn$.

Echeverría et al. (1998) também utilizaram isotermas para explicar o comportamento competitivo de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn em três solos e concluíram que o Cu e o Pb foram adsorvidos em grandes quantidades e com força de ligação relativamente mais elevada que para o Cd, Ni e Zn. A competição entre os elementos avaliados variou tanto em magnitude quanto ao tipo de solo. Nesse caso, a adsorção estaria mais relacionada ao teor de matéria orgânica dos solos estudados, o que promoveu a formação de complexos estáveis.

Fontes et al. (2000) avaliaram a adsorção de metais pesados em dois Ultissolos e um Oxissolo. Os autores concluíram que há grande redução no teor de Cd e Zn adsorvidos por solos tropicais devido ao efeito competitivo com Cu e Pb, sendo as isotermas de adsorção mais bem

ajustadas a um modelo polinomial quadrático. Eles também observaram redução menos acentuada na adsorção de Cu e de Pb em decorrência da competição com outros cátions. Porém, nesses experimentos, as concentrações dos elementos não eram equimolares, o que dificulta a comparação do comportamento entre os metais.

Moreira (2004) avaliou a adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em diversos solos do Estado de São Paulo e concluiu que na maioria dos solos analisados o Cu e o Zn apresentaram maior afinidade de adsorção que o Ni. Jalali e Moharrami (2007) estudaram a adsorção competitiva para dez solos calcáreos e constataram que o Cu, Zn e Ni foram os elementos mais fortemente adsorvidos pelos solos, enquanto Mn e Cd foram os menos adsorvidos. Pierangeli et al. (2007) estudaram o comportamento adsorptivo de Cd, Cu e Pb para dois Latossolos, de mineralogias contrastantes, em sistemas competitivo e não competitivo. Os autores verificaram que para sistemas competitivos houve redução na adsorção desses metais, sendo mais intensa para o Cd, o que indica maior predisposição deste elemento à movimentação no perfil de Latossolos.

Gomes et al. (2001) avaliaram a seqüência de seletividade de adsorção de metais em solos brasileiros. A seqüência de seletividade mais comum observada foi $Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$, sendo que Cr e Zn trocaram de posição com o Pb e o Ni, respectivamente, para alguns dos solos avaliados. Os autores observaram, mediante correlações estatísticas, que os atributos do solo que mais bem explicaram a seletividade de adsorção foram: pH, para Pb; pH e CTC, para Cd, Cr e Ni; e teores de carbono orgânico, argila e gibbsita, para Cu. Ainda, foi observado que o teor de Zn adsorvido não se correlacionou significativamente com os atributos químicos e mineralógicos como pH, CTC, carbono orgânico e teores de argila, óxidos de Fe e de Al, hematita, goethita e gibbsita.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados 30 solos do Estado de São Paulo (Tabela 1), com o objetivo de compor um conjunto heterogêneo de amostras quanto aos atributos físicos, químicos e mineralógicos. As amostras foram coletadas em área de mata natural, na camada superficial (0 - 0,2 m), de acordo com os procedimentos padrões adotados pela COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB (2001), de forma a evitar contaminações destas. Resultados das análises químicas, físicas e mineralógicas (Tabelas 2 e 3) do material coletado encontram-se detalhadas em Soares (2004).

Tabela 1 - Classificação e localização dos solos estudados

Solos ¹	Horizonte A		Quadrícula/Folha
	Tipo	Textura	
1 - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-1)	fraco	média	Araras/Conchal
2 - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-2)	proeminente	média	São Carlos/Itirapina
3 - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-3)	moderado	média	Araras/Conchal
4 - Latossolo Vermelho (LV-1)	moderado	média	São Carlos/São Carlos
5 - Latossolo Vermelho (LV-2)	moderado	argilosa	Piracicaba/Piracicaba
6 - Latossolo Vermelho Eutroférico (LVef)	moderado	muito argilosa	Ribeirão Preto/Bonfim Paulista
7 - Latossolo Vermelho Acriférico LVwf)	moderado	muito argilosa	Ribeirão Preto/Ribeirão Preto
8 - Latossolo Amarelo (LA-1)	proeminente	muito argilosa	São Carlos/Itirapina
9 - Latossolo Amarelo (LA-2)	moderado	média	São Carlos/Ibaté
10 - Latossolo Amarelo Acriférico (LAWf)	moderado	argilosa	Guaira/Miguelópolis
11 - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-1)	fraco	arenosa	Piracicaba/São Pedro
12 - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-2)	moderado	arenosa	Marília/Marília
13 - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-3)	moderado	argilosa	Americana/Cosmópolis
14 - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-4)	moderado	média	Piracicaba/Capivari
15 - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-5)	chernozêmico	média	Piracicaba/Capivari
16 - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-6)	moderado	argilosa	Piracicaba/Piracicaba
17 - Argissolo Vermelho (PV-1)	moderado	arenosa	Marília/Gália
18 - Argissolo Vermelho (PV-2)	moderado	média	Piracicaba/Ibitiruna
19 - Neossolo Quartzarênico (RQ)	fraco	arenosa	Piracicaba/São Pedro
20 - Neossolo Litólico (RL)	moderado	arenosa	Marília/Garça
21 - Neossolo Regolítico (RR)	chernozêmico	arenosa	Marília/Alvinlândia
22 - Nitossolo Háptico (NX)	moderado	média	Mogi Mirim/Espírito Santo do Pinhal
23 - Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef)	chernozêmico	argilosa	Ribeirão Preto/ Ribeirão Preto
24 - Gleissolo Háptico (GX)	moderado	argilosa	Pariquera Açu/Pariquera Açu
25 - Gleissolo Melânico (GM)	húmico	argilosa	Piracicaba/Piracicaba
26 - Organossolo Háptico (OX)	húmico	argilosa	Pariquera Açu/Pariquera Açu
27 - Cambissolo Háptico (CX)	moderado	argilosa	Araras/Mogi-Guaçu
28 - Planossolo Háptico (SX)	moderado	média	Piracicaba/Piracicaba
29 - Luvisso Crômico (TC)	moderado	arenosa	Marília/Garça
30 - Chernossolo Argilúvico (MT)	chernozêmico	argilosa	Descalvado/Analândia

¹: Nomenclatura de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999)

Tabela 2 - Resultados das análises químicas dos solos estudados

Solos	pH		P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC _t	CTC _e	V	m
	H ₂ O	KCl											
			mg kg ⁻¹	mmolc kg ⁻¹					-- % --				
Latosolos													
LVA-1	4,46	3,31	2,0	0,5	1,3	0,7	9,8	14,4	2,5	16,9	12,3	15	79
LVA-2	4,23	3,21	3,9	0,6	1,8	1,0	12,0	26,4	3,5	29,9	15,5	12	78
LVA-3	4,31	3,31	2,1	0,6	1,5	0,6	8,6	17,9	2,6	20,6	11,3	13	77
LV-1	6,40	5,05	3,0	1,5	16,1	9,6	1,2	9,7	27,2	36,9	28,4	74	4
LV-2	4,55	3,37	5,8	1,8	9,3	6,4	13,1	41,8	17,5	59,3	30,6	30	43
LVef	7,25	6,69	49,2	5,2	28,8	25,2	1,2	3,0	59,2	62,2	60,4	95	2
LVwf	4,67	3,74	13,3	2,9	10,1	4,9	5,9	40,6	17,8	58,4	23,7	30	25
LA-1	4,81	3,94	7,6	1,7	11,8	6,5	3,4	24,2	20,0	44,2	23,4	45	14
LA-2	4,44	3,54	2,0	1,1	1,7	1,0	6,7	19,7	3,8	23,4	10,5	16	64
LAWf	4,69	3,72	3,3	1,1	5,0	3,9	6,9	37,9	10,0	47,8	16,9	21	41
Argissolos													
PVA-1	5,27	4,26	1,8	0,3	2,6	0,9	1,1	3,2	3,8	7,0	4,9	54	23
PVA-2	5,36	4,29	3,3	1,0	4,7	2,1	0,9	4,8	7,8	12,6	8,8	62	11
PVA-3	5,40	4,65	22,8	2,8	32,7	8,3	0,8	15,5	43,8	59,3	44,6	74	2
PVA-4	5,10	4,12	3,2	1,0	14,5	5,2	1,0	10,6	20,7	31,3	21,6	66	4
PVA-5	5,64	5,02	22,5	3,6	50,3	14,0	0,8	14,2	67,9	82,1	68,7	83	1
PVA-6	6,14	5,45	7,5	3,8	27,1	11,8	0,8	13,2	42,7	55,9	43,5	76	2
PV-1	5,28	4,10	1,6	1,2	3,4	1,9	3,0	6,7	6,4	13,1	9,4	49	32
PV-2	5,70	4,77	8,1	1,2	38,1	14,2	1,0	18,7	53,4	72,1	54,4	74	2
Neossolos													
RQ	4,41	3,77	1,1	0,4	2,2	0,9	4,2	9,2	3,4	12,6	7,6	27	55
RL	5,85	4,83	6,7	1,0	22,9	8,1	1,0	10,6	32,0	42,6	33,0	75	3
RR	6,16	5,09	4,0	1,1	13,1	4,4	0,7	7,4	18,6	26,0	19,2	72	3
Nitossolos													
NX	6,13	5,29	9,4	1,6	45,9	18,2	1,3	22,2	65,7	87,9	66,9	75	2
NVef	5,51	4,73	10,3	4,5	41,0	14,3	1,3	36,4	59,8	96,2	61,1	62	2
Gleissolos													
GX	4,73	3,82	34,0	2,2	28,2	11,9	10,1	42,7	42,3	85,0	52,4	50	19
GM	4,91	3,80	14,8	1,2	5,1	3,1	41,0	124,2	9,4	133,6	50,4	7	81
Organossolos													
OX	4,01	3,43	76,3	1,2	12,5	3,2	40,1	99,6	16,9	116,6	57,0	15	70
Cambissolos													
CX	4,27	3,59	4,6	1,2	3,3	2,0	16,2	28,3	6,5	34,8	22,7	19	72
Planossolos													
SX	5,62	3,95	3,0	1,3	13,4	7,8	1,5	12,1	22,4	34,6	23,9	65	6
Luvissolos													
TC	5,81	3,87	1,6	1,1	3,5	1,4	1,3	5,7	6,0	11,7	7,3	52	17
Chernossolos													
MT	5,78	4,12	19,2	2,4	82,1	20,1	1,1	33,3	104,5	137,8	105,5	76	1

pH (duas réplicas): medido em água e em KCl 1 mol L⁻¹ (CAMARGO et al., 1986); P, Ca, Mg e K (seis réplicas): método da resina trocadora de íons (RAIJ; QUAGGIO, 2001); Al (três réplicas): extraído em cloreto de potássio (CANTARELLA; QUAGGIO, 2001); H+Al (três réplicas): acidez total medida em acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ (QUAGGIO; RAIJ, 2001); análises feitas à base de massa

FONTE: adaptado de Soares (2004)

Tabela 3 - Caracterização de outros atributos dos solos, utilizados na análise de regressão múltipla

Solo	Argila	MO	Fe _{DCB}	Fe _{OX}	Al _{OX}	Mn _{OX}	MnO
----- g kg ⁻¹ -----							
Latossolos							
LVA-1	181	12,37	19,30	1,72	0,81	0,01	0,02
LVA-2	221	29,93	13,59	0,85	0,49	0,01	0,04
LVA-3	202	16,45	21,32	1,58	1,14	0,02	0,06
LV-1	201	19,41	53,13	3,07	1,59	0,04	0,72
LV-2	530	38,07	86,58	6,36	3,97	0,16	1,63
LVef	684	95,61	185,16	14,87	8,61	1,14	13,08
LVwf	716	67,43	208,17	19,25	9,81	0,51	5,64
LA-1	222	38,80	19,74	1,34	0,72	0,06	0,97
LA-2	342	20,14	42,16	3,45	2,55	0,03	0,28
LAWf	470	39,92	113,32	7,68	5,45	0,12	1,19
Argissolos							
PVA-1	60	6,66	3,48	0,23	0,20	0,15	1,94
PVA-2	100	7,58	5,33	0,49	0,23	0,08	1,13
PVA-3	247	36,76	32,88	3,85	1,70	1,08	9,29
PVA-4	202	17,92	8,71	0,59	0,34	0,31	2,76
PVA-5	366	41,02	45,72	3,64	2,31	2,50	34,99
PVA-6	246	36,58	32,76	2,13	1,14	0,38	5,08
PV-1	100	6,84	8,45	0,82	0,26	0,09	2,00
PV-2	427	42,49	51,3	3,96	1,14	1,20	14,67
Neossolos							
RQ	80	9,61	2,97	0,33	0,22	0,00	0,05
RL	142	26,23	7,45	0,78	0,43	0,15	2,54
RR	101	15,52	11,07	0,91	0,63	0,46	6,69
Nitossolos							
NX	345	54,34	84,53	8,25	5,49	0,09	1,36
NVef	658	65,60	192,18	15,30	9,92	3,25	27,41
Gleissolos							
GX	532	84,52	27,55	1,74	1,41	0,06	2,72
GM	476	213,44	4,92	0,33	0,79	0,00	0,20
Organossolos							
OX	275	197,68	9,22	0,73	2,68	0,00	0,30
Cambissolos							
CX	243	29,20	19,26	1,63	0,79	0,00	0,08
Planossolos							
SX	204	21,62	18,55	2,25	1,82	0,05	3,68
Luvissolos							
TC	40	9,80	8,22	0,61	0,43	0,00	0,85
Chernossolos							
MT	543	57,76	113,3	7,19	5,09	0,26	11,95

Argila pelo método do hidrômetro; MO = matéria orgânica por titulometria; Fe_{DCB} = óxidos de ferro cristalino extraídos por solução de ditionito-citrato bicarbonato de sódio; Fe_{ox}, Al_{ox} e Mn_{ox} = óxidos de ferro, alumínio e manganês mal cristalizado extraídos por solução ácida de oxalato de amônio; MnO = óxidos de manganês extraído por solução de hidroxilamina

FONTE: adaptado de Soares (2004)

3.1 Estudos de adsorção – sistema individual

Os ensaios de adsorção foram baseados no método "batch", empregado em diversos estudos de adsorção (HARTER; NAIDU, 2001). Foram pesados 2 g de terra fina seca ao ar (TFSA) e adicionados 20 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de NaNO₃ (relação solo:solução = 1:10). O nitrato foi escolhido como eletrólito suporte devido à sua baixa afinidade em complexar cátions metálicos (SILVEIRA, 1999). Cd, Cu, Ni e Zn foram adicionados aos solos na forma de sais de nitrato, nas doses de 10; 25; 50; 100 e 200 mg L⁻¹, utilizando-se duas replicatas.

No solo Latossolo Vermelho eutroférico (LVef), que apresentou alta capacidade adsortiva em ensaios preliminares, foram utilizadas as concentrações de 10; 25; 50; 100; 200; 300; 500 e 800 mg L⁻¹ dos metais. Em seguida à aplicação das doses, o conjunto de amostras foi agitado por 24 h em um agitador horizontal pendular a 120 osc min⁻¹. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 10 min. Os extratos obtidos após a centrifugação foram armazenados em frascos, mantidos sob refrigeração (aproximadamente 5 °C), para posterior determinação dos teores dos metais pesados na concentração de equilíbrio. As determinações das concentrações de metais pesados na solução de equilíbrio foram feitas por espectrometria de absorção atômica.

3.2 Envelopes de adsorção – sistemas individual e competitivo

Previamente ao ensaio para os envelopes de adsorção, os 30 solos foram divididos em quatro grupos, tomando-se como base os valores obtidos na determinação da acidez total (H+Al) (Tabela 2):

Grupo 1: com dez solos (LV-1, LVef, PVA-1, PVA-2, PVA-4, PV-1, RL, RR e TC), variando a acidez total de 3,0 a 10,6 mmol_c dm⁻³;

Grupo 2: oito solos (LVA-1, LVA-3, LA-2, PVA-3, PVA-5, PVA-6, PV-2 e SX), variando de 12,1 a 19,7 mmol_c dm⁻³;

Grupo 3: dez solos (LVA-2, LV-2, LVwf, LA-1, LAwf, NX, NVef, GX, CX e MT), variando de 22,2 a 42,7 mmol_c dm⁻³ e

Grupo 4: dois solos (GM e OX), variando de 99,6 a 124,2 mmol_c dm⁻³.

Depois da divisão em grupos, foi realizado estudo preliminar para obter as quantidades de H^+ e OH^- a serem adicionadas nas amostras de solo para obtenção dos envelopes de adsorção. Para isso, ao correspondente a 2 g de TFSA, foram adicionados 20 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaNO_3$ (relação 1:10, solo:solução) e adicionadas soluções de HNO_3 e $NaOH$ a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. As quantidades de ácido ou de base variaram conforme os grupos:

Grupo 1 ($12 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ HNO_3 a $12 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ $NaOH$);

Grupo 2 ($20 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ HNO_3 a $20 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ $NaOH$);

Grupo 3 ($25 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ HNO_3 a $25 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ $NaOH$) e

Grupo 4 ($150 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ HNO_3 a $150 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ $NaOH$).

Após agitação por 24 h em um agitador horizontal pendular, a 120 osc min^{-1} , foram realizadas as leituras de pH das amostras. A partir dos valores de pH, foi possível elaborar gráficos com as variáveis $[H^+]$ e $[OH^-]$ versus pH (Figura 1) para que, a partir de técnicas de regressão linear simples, fosse estimada a quantidade de HNO_3 e de $NaOH$ a ser adicionada em cada solo para obter um pH o mais próximo do valor desejado.

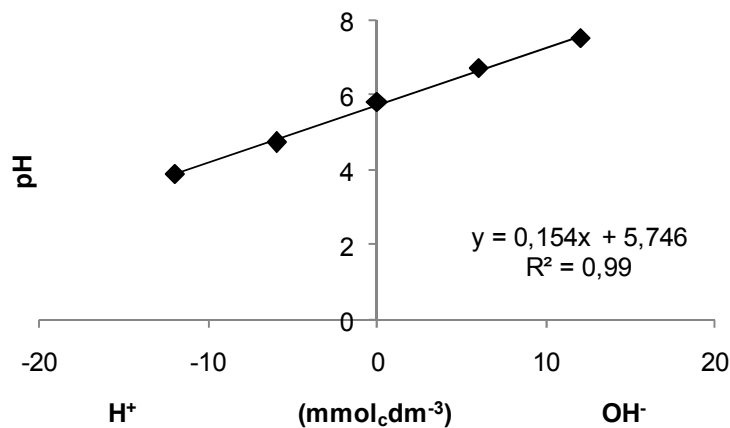


Figura 1 - Gráfico pH x concentração de H^+ e OH^- para o LV-1, Grupo 1

Para a obtenção dos envelopes de adsorção, foram tomados o equivalente a 2 g de TFSA e adicionados 20 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaNO_3$ (relação 1:10, solo:solução) contendo concentrações de Cd, Cu, Ni e Zn na forma de sal de nitrato. A dose de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida

a fim de que a quantidade adicionada dos metais ficasse na faixa de 5 a 10 mg kg⁻¹, que é a mais utilizada pela maioria dos pesquisadores. As doses foram padronizadas em termos de concentração molar, para eliminar o efeito de massa entre os metais e possibilitar um estudo mais bem detalhado dos fenômenos de adsorção (MOREIRA, 2004). Foram realizadas três replicatas de cada tratamento.

Os envelopes de adsorção foram elaborados para uma faixa de pH de 4 a 7. Em seguida, o conjunto de amostras foi agitado por 24 h em um agitador horizontal pendular a 120 osc min⁻¹. Após sua agitação e subsequente repouso por 30 min, foram realizadas as leituras do pH das soluções sobrenadantes que, em seguida, foram centrifugadas a 10.000 rpm por 10 min. Os extratos obtidos após a centrifugação foram acondicionados em frascos polietileno de alta densidade, com inexpressiva capacidade adsortiva de metais, mantidos sob refrigeração (aproximadamente 5 °C). Posteriormente, à temperatura ambiente, foram determinadas as concentrações dos metais na solução de equilíbrio por espectrometria de absorção atômica.

3.3 Cálculos da quantidade de metais adsorvidos

Para os experimentos de adsorção e envelopes de adsorção, as concentrações dos metais pesados adsorvidos nas amostras de solo foram estimadas utilizando-se a expressão $S = (C_0 - C_e) FD$, sendo, S = quantidade do elemento retida pela fase sólida; C_0 = concentração inicial de metal pesado adicionada à amostra de terra; C_e = concentração de metal pesado na solução após a agitação; e FD = fator de diluição, que considera a relação solução:solo ($FD = 20 \text{ mL de solução} / 2 \text{ g de TFSA} = 10$).

No experimento de adsorção foram elaborados gráficos das concentrações adsorvidas (S) em função das concentrações de equilíbrio (C_{eq}). A partir da transformação para a forma linear das equações de Langmuir e de Freundlich, foram obtidos seus respectivos parâmetros. Optou-se pela linearização desses dois modelos em vez da utilização de parâmetros de regressão não-linear devido o fato de que esta última técnica não foi capaz de ajustar os parâmetros dos modelos em todos os solos estudados. Já para os envelopes de adsorção, foram elaborados gráficos das concentrações adsorvidas (S) em função do pH para os metais no sistema competitivo e não competitivo de adsorção.

3.4 Cálculo da energia livre

A partir dos resultados das isotermas de adsorção, foi calculada a energia livre molar do sistema, utilizando-se a equação termodinâmica (SINGH, 1971):

$$\Delta G_0 = RT (\ln [\text{metal}] \text{ em equilíbrio} - \ln [\text{metal}] \text{ adicionado}) \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

sendo, R = constante dos gases perfeitos, igual $8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ e T = temperatura absoluta, igual a 298 K.

3.5 Extração de Cd, Cu, Ni e Zn nos solos

O método empregado foi a de digestão com solução de Água Régia (HCl:HNO₃, 3:1, v/v) (McGRATH; CUNLIFFE, 1985). Em 0,5 g de terra, previamente moída e peneirada para 100 mesh foram adicionados 8 ml de solução de Água Régia a mistura foi deixada em pré-digestão por uma noite. A digestão foi realizada em bloco digestor a 105 °C, por 1 h. Após esse tempo, a temperatura foi elevada até 140° C até toda a solução evaporar. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e adicionados mais 12 ml de solução de HCl 20 %. Na seqüência foram colocados novamente em bloco digestor a 80 °C por mais 20 min. O extrato final foi filtrado em filtro de faixa azul e teve seu volume completado para 50 ml, com água ultrapura. O extrato final foi armazenado em frascos para posterior determinação dos teores dos metais por espectrometria de absorção atômica.

Como controle de qualidade, foi utilizada uma amostra certificada como referência, SRM 2711 - Montana Soil, caracterizada por possuir uma concentração de elementos traços moderadamente elevado.

3.6 Análises estatísticas

Os resultados do experimento de adsorção foram analisados por meio de regressões simples e múltiplas, relacionando os atributos químicos e físicos dos solos com os parâmetros de adsorção ($Ad_{m\acute{a}x}$ e K_L de Langmuir; K_F e n de Freundlich) para cada metal.

Os resultados de seqüência de seletividade foram analisados por meio do teste de Tukey, sendo comparadas as médias de porcentagem adsorvida entre os metais ao pH 5,5 em cada

sistema, individual e competitivo. Esse valor de pH foi escolhido por ser considerado relativamente pouco prejudicial para o desenvolvimento de plantas em condições tropicais e também por ser um valor no qual a possibilidade de precipitação de metais catiônicos é limitada tanto na forma de óxidos como carbonatos metálicos (PIERANGELI et al., 2007). Adicionalmente, também foram analisados mais dois valores de pH (4,5 e 6,5).

Análises de variâncias, testes de médias e regressões múltiplas, do tipo “stepwise”, foram realizadas com auxílio do pacote estatístico computacional SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1993). Nas análises das regressões, foram utilizados os atributos: teor de argila, teor de matéria orgânica, pH medido em água, capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_e), teores de óxidos de ferro livres (Fe_{dcb}), teores de Fe, Al e de Mn mal cristalizados e teores de Mn facilmente redutível (MnO).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teores totais

As maiores concentrações de Cd, Cu, Ni e Zn foram encontradas nos solos LVef, LVwf, LAwf, NVef e MT (Tabela 4), devido a esses solos apresentarem alta concentração de minerais oxídicos e alto teor de argila (Tabela 3). O material de origem desses solos constitui-se, provavelmente, de rochas ígneas básicas, como o basalto e o diabásio, os quais são mais ricos nesses metais.

Tabela 4 - Teores de Cd, Cu, Ni e Zn extraídos por solução de Água Régia

Solo*	Cd	Cu	Ni	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----				
LVA-1	0,10	0,89	5,27	11,51
LVA-2	0,17	4,28	5,60	12,84
LVA-3	0,68	4,85	7,25	8,47
LV-1	0,90	17,07	14,55	47,85
LV-2	2,06	26,65	17,41	27,67
LVef	3,46	131,51	37,18	114,95
LVwf	3,05	110,85	38,07	132,14
LA-1	0,39	15,59	10,04	16,45
LA-2	0,77	10,89	14,18	17,40
LAwf	2,05	119,35	43,94	32,90
PVA-1	n.d.	5,12	2,56	6,29
PVA-2	n.d.	6,48	3,61	6,04
PVA-3	1,28	37,60	13,21	52,25
PVA-4	0,18	8,45	7,11	16,56
PVA-5	0,94	14,05	10,70	33,67
PVA-6	0,76	20,13	10,84	47,96
PV-1	0,13	8,64	6,17	6,01
PV-2	0,77	21,07	13,40	30,68
RQ	n.d.	7,87	3,77	3,36
RL	0,35	12,73	9,80	22,83
RR	0,22	5,22	7,81	13,70
NX	1,48	26,61	16,89	22,80
NVef	3,80	236,24	65,04	173,67
GX	1,34	25,23	37,33	80,83
GM	0,63	100,63	20,92	22,36
OX	0,54	17,11	12,02	22,90
CX	0,47	9,70	12,64	15,03
SX	0,59	6,30	5,86	13,09
TC	0,01	5,18	3,50	8,34
MT	3,29	84,49	51,67	185,51
SRM 2711	33,14	89,54	20,20	275,15

*: descrição dos solos encontra-se na Tabela 1

n.d.: não detectado

No solo orgânico GM, foi encontrada alta concentração de Cu, 100,63 mg kg⁻¹ (Tabela 4), provavelmente por estar ligado aos compostos orgânicos na forma de complexos. Dentre os quatro metais, o Cu e o Zn apresentaram as maiores concentrações nos solo. Por outro lado, Cd foi o metal que apresentou concentrações mais baixas. O Cu é o 26º elemento, atrás do Zn, em abundância na litosfera. Já o Cd, é 67º elemento em ordem de abundância (ALLOWAY, 1990). No presente estudo, o Ni encontrou-se em uma presença intermediária dentre os quatro metais.

A solução de Água Régia não é o suficiente para extrair os metais ligados à estrutura dos minerais silicatados (McGRATH; CUNLIFFE, 1985). Assim, os valores de concentração de Cd, Cu, Ni e Zn obtidos após extração por Água Régia apresentam-se relativamente inferiores àqueles obtidos quando outros métodos de abertura de amostras são utilizados.

4.1 Isotermas de adsorção

A adequação das equações de Langmuir e de Freundlich aos resultados de adsorção dos quatro metais, ao pH original do solo, foi satisfatória e com altos coeficientes de correlação (R²) para a maioria das observações (Figuras 2 a 9). Os valores que originaram as curvas de adsorção se encontram no Apêndice A. Inúmeros são os exemplos de bom ajuste de resultados experimentais de adsorção de metais pesados às isotermas de Langmuir e de Freundlich para solos brasileiros: Cd (POMBO, 1995; DIAS et al., 2001a,b), Cu (JORDÃO et al., 2000; SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001, SILVEIRA; ALLEONI, 2003), Zn (MACHADO; PAVAN, 1987; CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994) e Ni (CAMARGO; ROVERS; VALADARES, 1989; POMBO et al., 1989).

Para todos os solos, as quantidades de Cd, Cu, Ni e Zn adsorvidas foram diretamente proporcionais às doses adicionadas. Em geral, nas menores quantidades de metais adicionadas aos solos, foram encontradas as menores concentrações dos metais na solução de equilíbrio, que evidencia a adsorção de grande parte do metal adicionado pelo solo. À medida que essas quantidades aumentaram, o incremento da adsorção foi menos acentuado, provavelmente, devido à saturação dos sítios de adsorção pelos metais. Com o aumento na concentração do metal, mais sítios das superfícies de adsorção do solo são preenchidos e se torna mais difícil para o metal encontrar sítios disponíveis (PETRUZZELLI; GUIDI; LUBRANO, 1985).

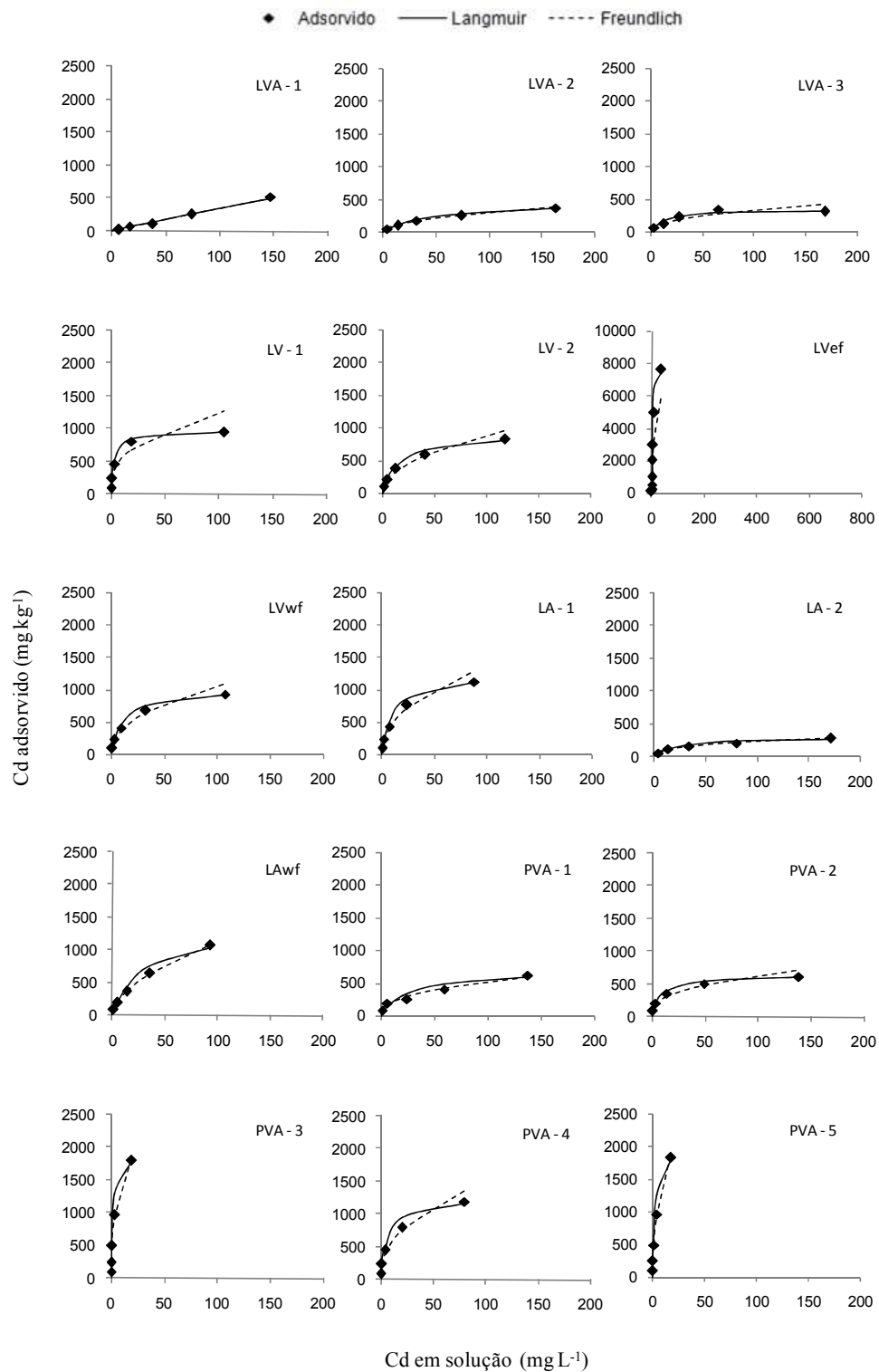


Figura 2 - Isothermas de adsorção de Cd em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

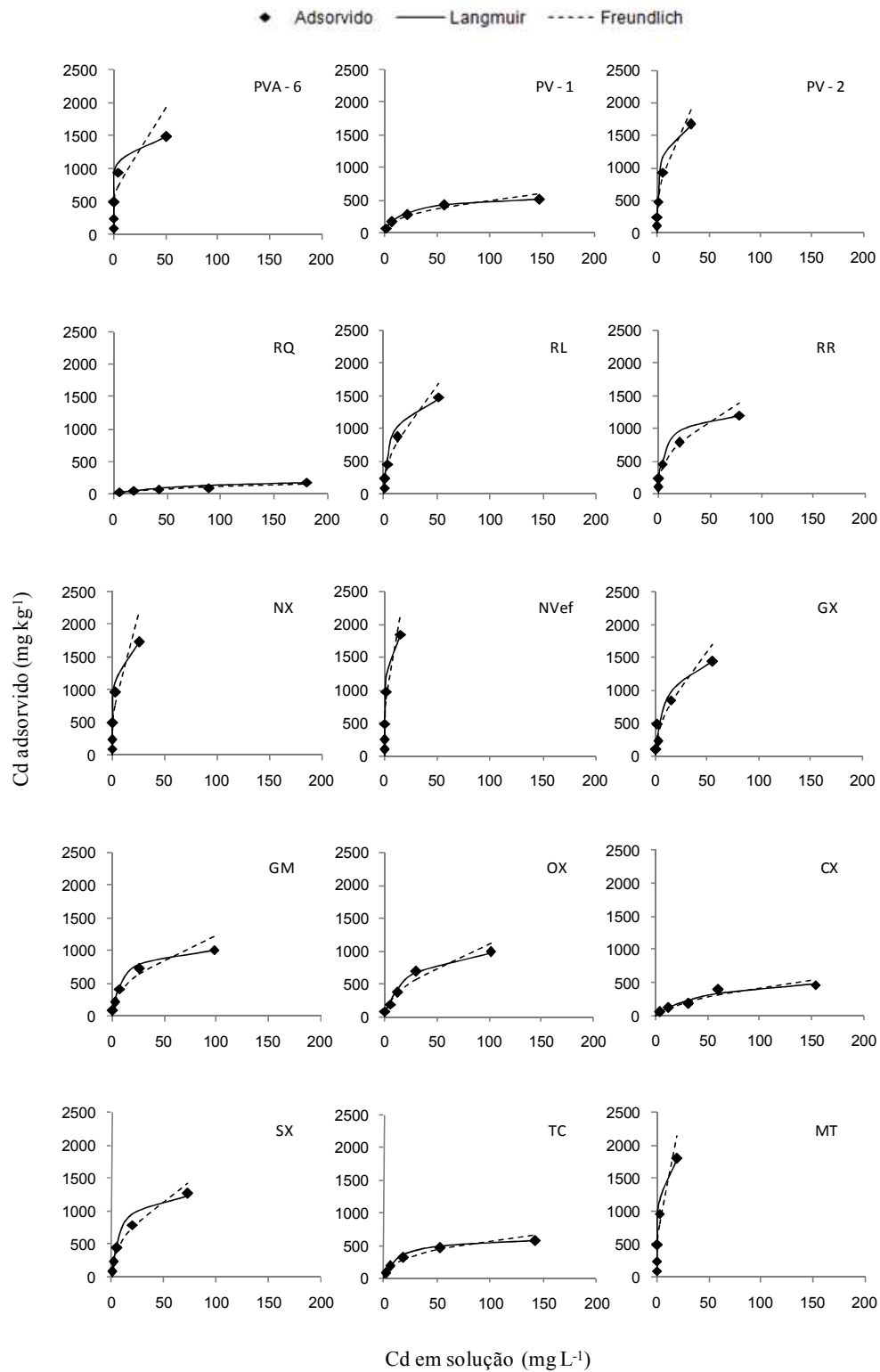


Figura 3 - Isothermas de adsorção de Cd em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

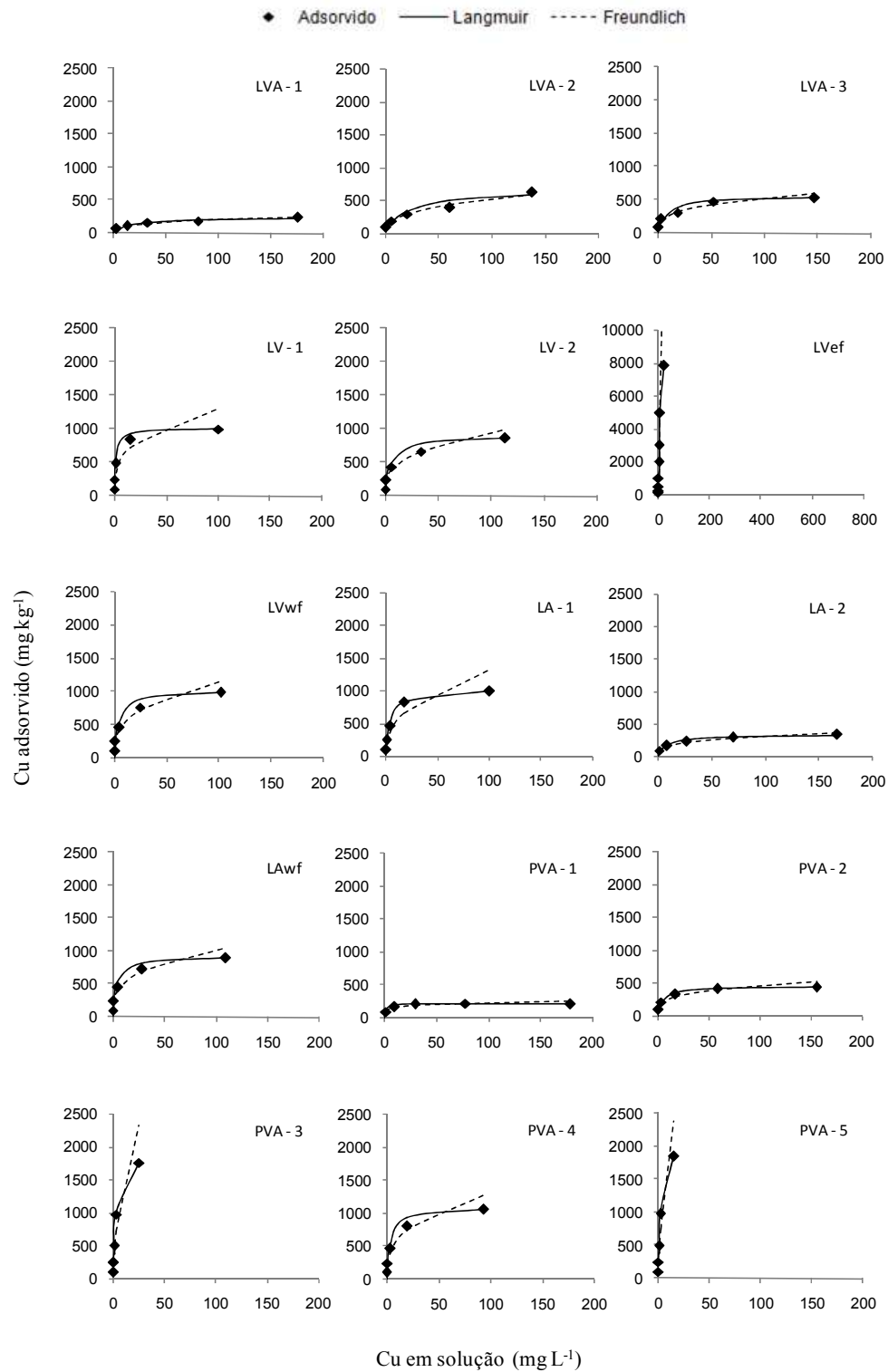


Figura 4 - Isothermas de adsorção de Cu em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

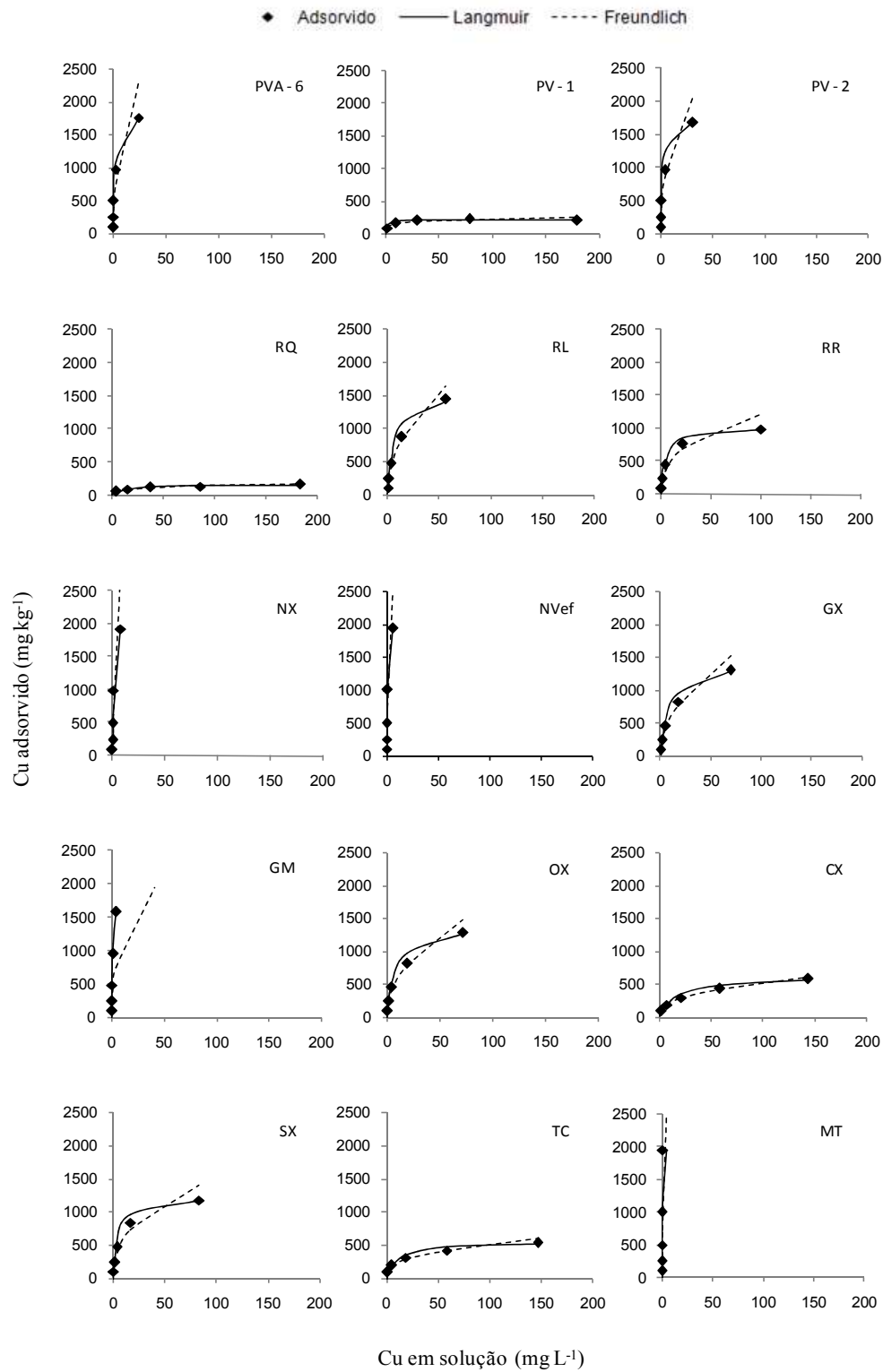


Figura 5 - Isothermas de adsorção de Cu em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

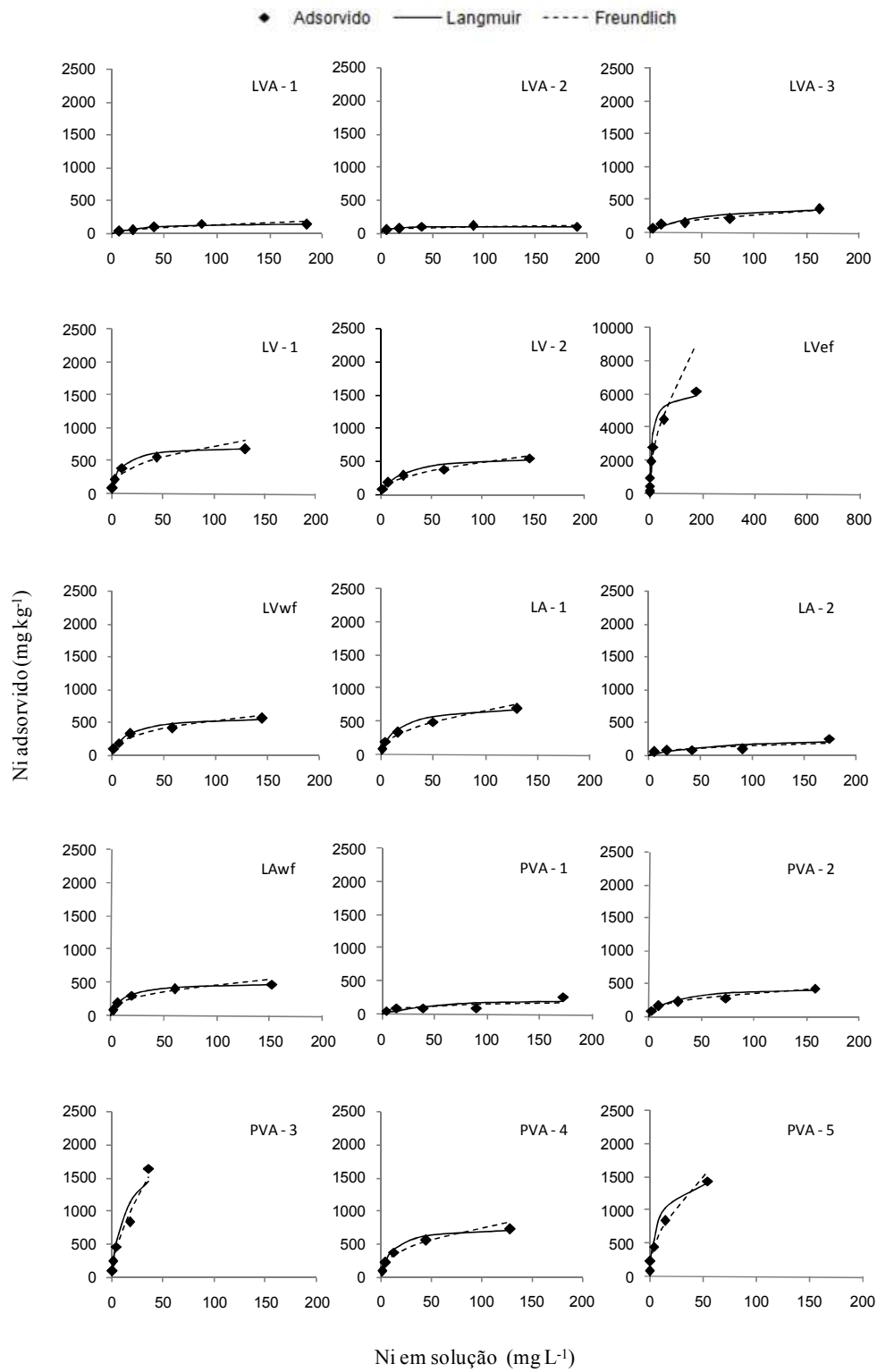


Figura 6 - Isothermas de adsorção de Ni em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

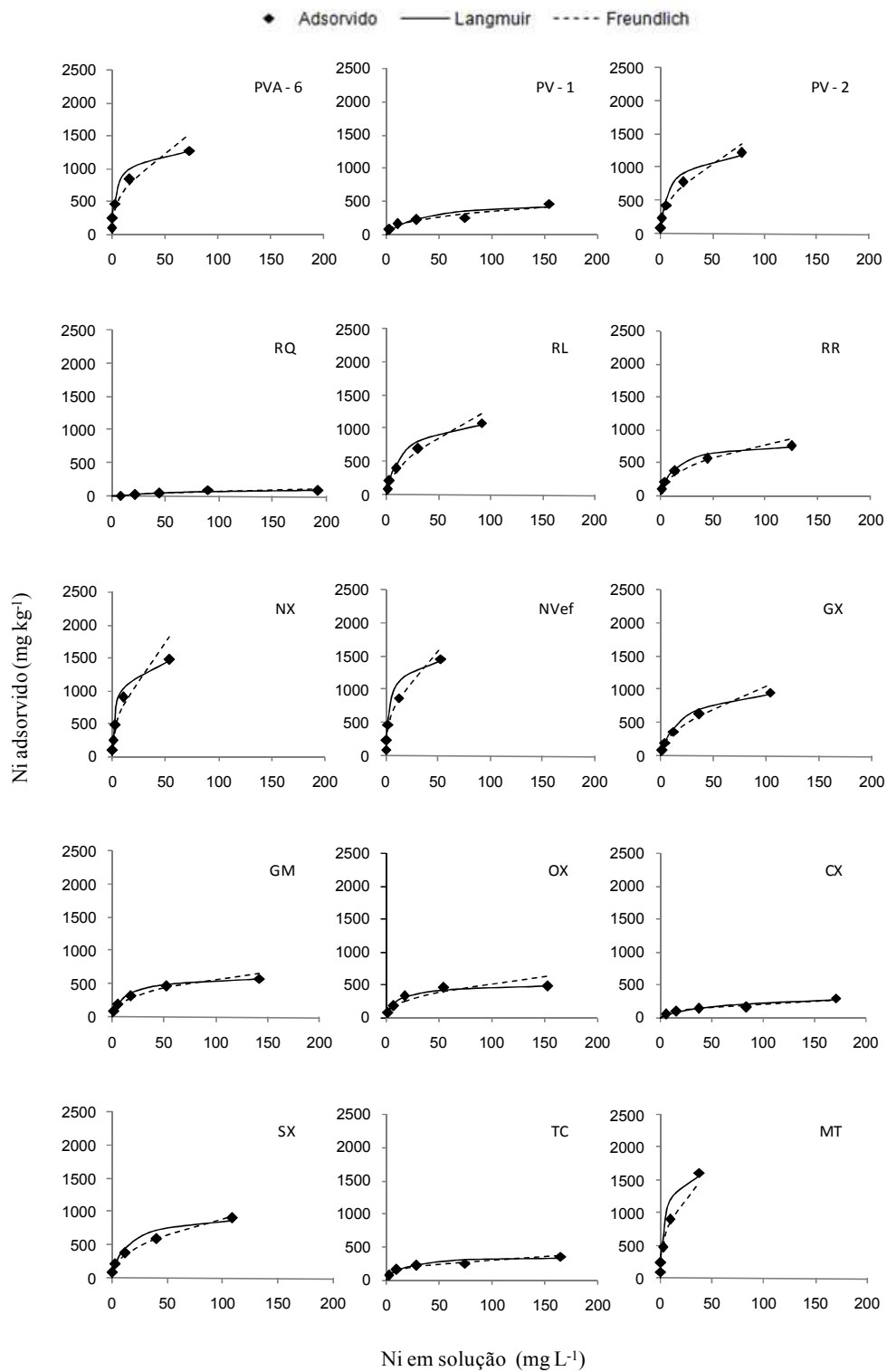


Figura 7 - Isotherma de adsorção de Ni em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

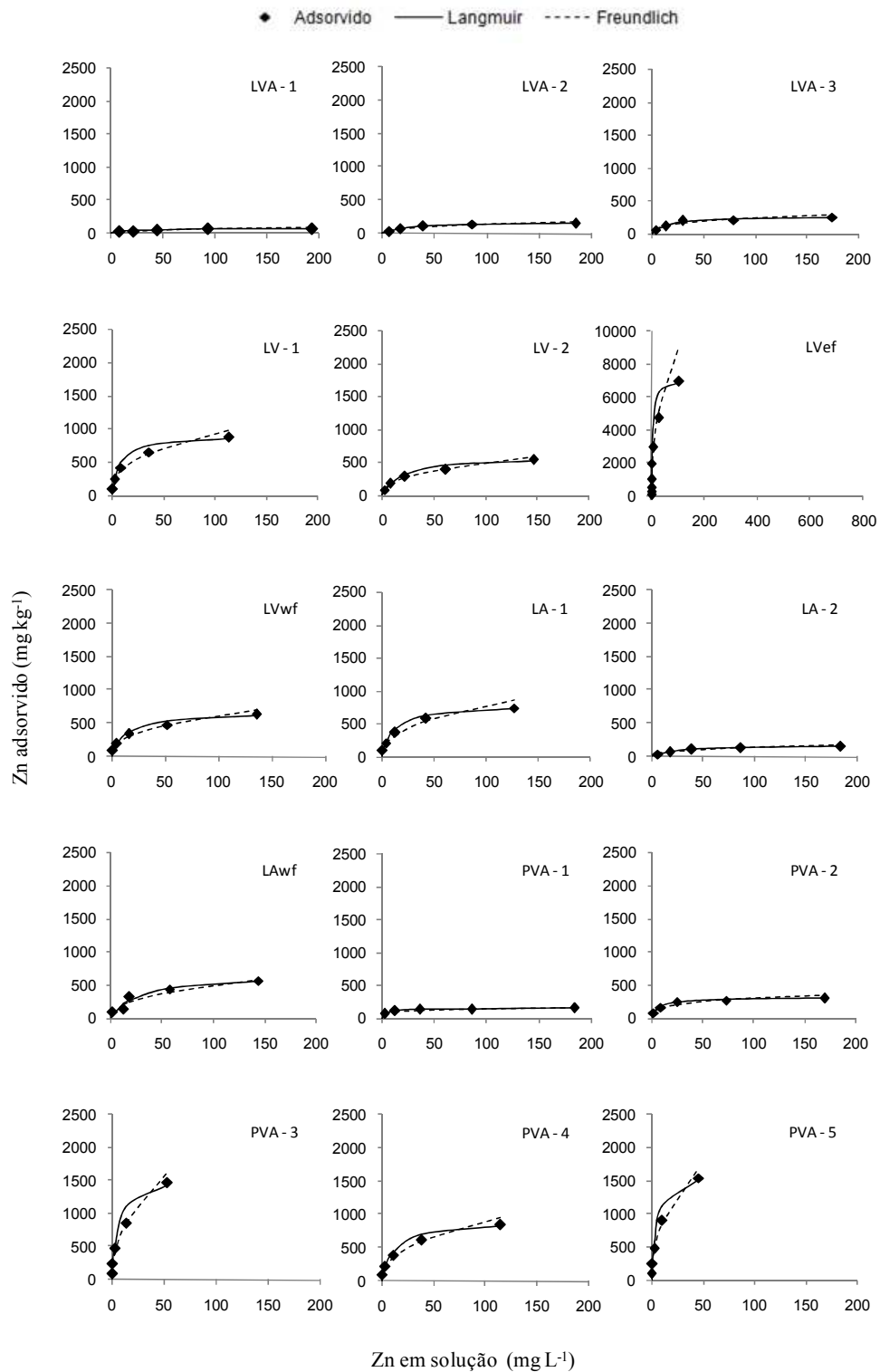


Figura 8 - Isotherma de adsorção de Zn em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

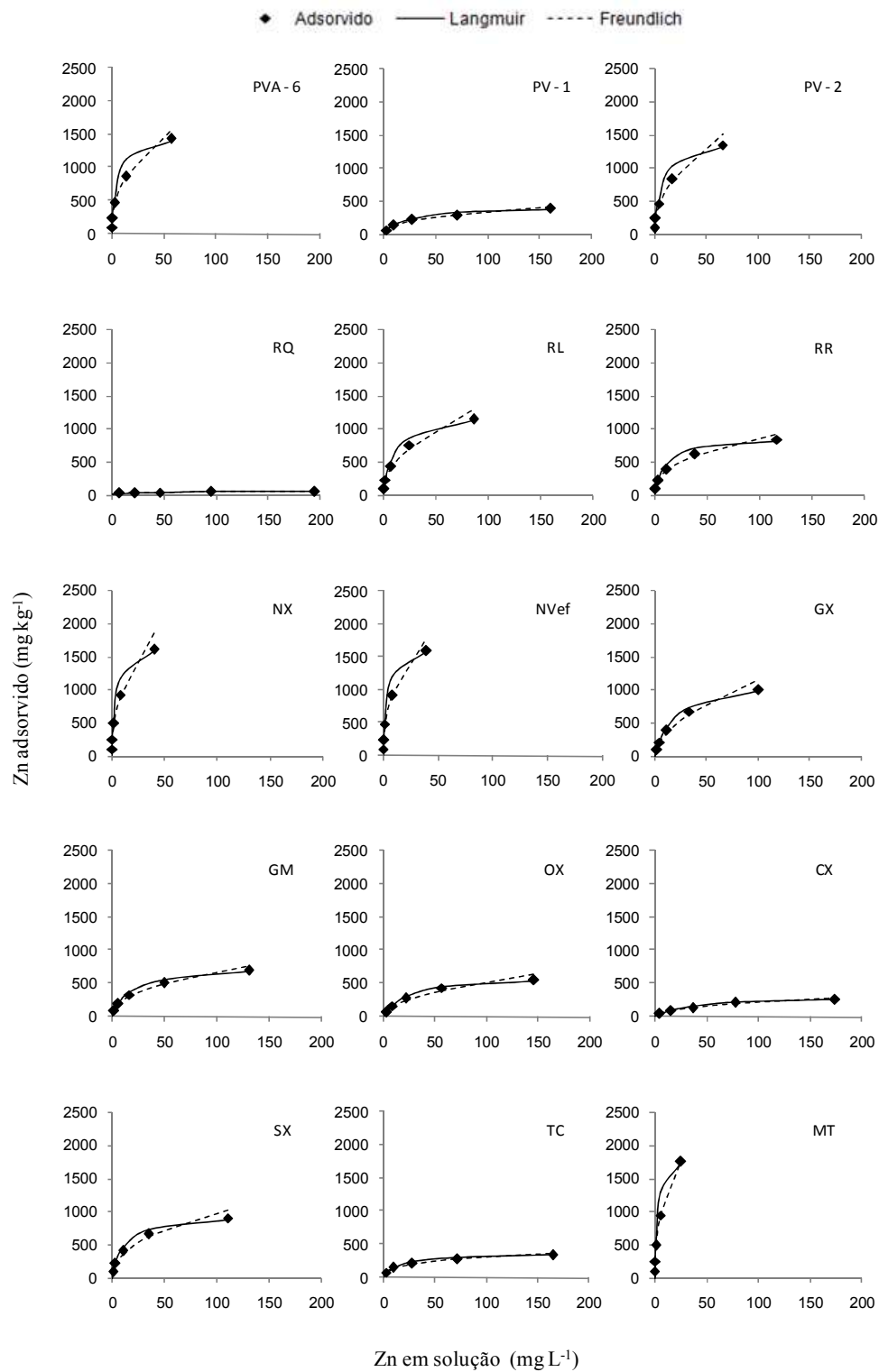


Figura 9 - Isotherma de adsorção de Zn em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

Em estudo de adsorção de Cu em dois Latossolos e em um Nitossolo, com doses de 0 até 800 mg kg⁻¹, Silveira e Alleoni (2003) verificaram, nas concentrações mais baixas (até 20 mg kg⁻¹), que todo o Cu adicionado foi adsorvido pelos solos, sendo que no Nitossolo a adsorção do Cu foi em torno de 98 % até as concentrações de 100 mg kg⁻¹.

O tipo de isoterma L foi predominante para todos os metais e solos analisados. Isso pôde ser observado principalmente para o Ni e o Zn, os quais tiveram suas adsorções satisfatoriamente descritas por este formato de isoterma (Figuras 6 a 9). Resultados semelhantes também foram obtidos por Dias et al. (2001b), que constataram isotermas com formato do tipo L na adsorção de Cd em horizontes superficiais e subsuperficiais de dois Latossolos e um Nitossolo. Nascimento e Fontes (2004) verificaram que isotermas do tipo L também se ajustaram satisfatoriamente na descrição da adsorção de Zn e Cu por Latossolos.

Isotermas do tipo H foram pouco freqüentes neste trabalho. Estas isotermas descrevem fenômenos de adsorção de alta afinidade, que por sua vez, estão relacionados com os sítios altamente energéticos (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). Sua inclinação inicial, maior do que a das isotermas do tipo L, sugere grande afinidade do solo pelos íons, usualmente produzida por mecanismos de adsorção do tipo esfera interna. Para os metais estudados, foram observadas isotermas com formato do tipo H nas seguintes situações:

Cd - LVef, PVA-3, PVA-5, PVA-6, PV-2, NX, NVef e MT (Figuras 2 e 3);

Cu - LVef, PVA-3, PVA-5, PVA-6, PV-2, NX, NVef, GM e MT (Figuras 4 e 5);

Ni - apenas no LVef e MT (Figuras 6 e 7);

Zn - identificadas somente no LVef, NX, NVef e MT (Figura 8 e 9).

Machado e Pavan (1987) avaliaram diferentes solos agrícolas do Paraná (Latosolos, Nitossolos e Cambissolos) relacionados à adsorção de Zn e encontraram isotermas com formato do tipo H apenas para um dos Latossolos e para o Nitossolo avaliados. Isotermas com formato do tipo H também foram observadas por Silveira e Alleoni (2003) em um estudo de adsorção de Cu em solos oxidicos.

A maior porcentagem de adsorção para os quatro metais foi encontrada no LVef, o qual apresentou adsorção acima de 90 % em relação ao metal adicionado até a dose adicionada de 500 mg L⁻¹, fato esse que pode ser atribuído aos altos valores de pH, CTC, MO, e óxidos de Fe, de Al e de Mn encontrados neste solo. O Cu apresentou a maior porcentagem de adsorção pelos solos, seguido pelo Cd, Ni e Zn, sendo que essa seqüência foi distinta entre os solos. O Cu

apresenta expressiva afinidade por determinados grupos funcionais de superfície, formando moléculas estáveis, correspondendo a uma adsorção específica, de alta energia de ligação pelos colóides orgânicos e inorgânicos, o que resulta em baixa mobilidade no solo. Os óxidos de Fe, de Al e de Mn, e suas respectivas formas hidratadas, são os principais grupos responsáveis pela adsorção específica de cátions (YU et al., 1997). O Cu é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos da MO, formando complexos estáveis. Sendo assim, os complexos orgânicos de Cu exercem papel importante tanto na mobilidade como na sua disponibilidade (ABREU; LOPES; SANTOS, 2007).

À medida que a dose adicionada foi aumentada, a porcentagem adsorvida de metal pelo solo foi diminuída. Dias et al. (2001a,b) e Silveira e Alleoni (2003) obtiveram resultado de semelhante em três solos do Estado de São Paulo, com doses de Cd variando de 5 a 200 mg L⁻¹ e de Cu variando de 5 a 800 mg L⁻¹, respectivamente. Moreira (2004) trabalhou com solos do Estado de São Paulo submetidos a doses de Cu variando de 1,08 a 81,21 mg L⁻¹, e verificou que a adsorção de Cu foi maior em relação ao Cd, Ni e Zn, ao considerar sua porcentagem de adsorção em relação à dose máxima adicionada. Em contrapartida, à medida que as doses adicionadas aumentaram, o incremento da adsorção foi menos acentuado, fato também verificado no presente estudo.

4.2 Parâmetros de adsorção

4.2.1 Adsorção máxima

Os maiores valores de adsorção máxima estimados pela isoterma de Langmuir para o Cd foram observados para os solos LVef, PVA-3, PVA-5, PVA-6, PV-2, RL, NX, NVef e MT (Tabelas 4 a 7). No caso do Cu, foram esses mesmos solos mais o GM. Para o Ni e o Zn, os solos que apresentaram adsorção máxima mais elevada foram LVef, PVA-3, PVA-5, NX, NVef e MT. Esses solos possuem valores mais elevados de CTC, matéria orgânica (MO), argila e óxidos de Fe, de Al e de Mn do que os demais solos. Por esta razão, provavelmente, esses solos adsorveram praticamente toda a quantidade de metais adicionada, o que pode ser comprovado pela maior inclinação das isotermas (Figuras 3 a 9). Isso evidencia a afinidade mais elevada desses metais pelos sítios de adsorção dos solos.

Tabela 4 - Valores de adsorção máxima ($Ad_{m\acute{a}x}$) e constante de afinidade (K_L) estimados pela isoterma de Langmuir, constantes empíricas (K_F) e (n) para o modelo de Freundlich e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) das equações para o Cádmi

Solo *	Langmuir			Freundlich		
	$Ad_{m\acute{a}x}$ mg kg ⁻¹	K_L L mg ⁻¹	R^2	K_F L kg ⁻¹	n	R^2
LVA-1	2.941,2	0,001	0,18	5,3	0,91	0,99
LVA-2	454,6	0,02	0,98	28,3	0,52	1,00
LVA-3	348,4	0,06	0,98	38,4	0,46	0,91
LV-1	970,9	0,32	1,00	226,5	0,37	0,94
LV-2	934,6	0,06	0,99	87,6	0,50	0,98
LVEf	7.692,3	0,65	0,97	1.300,2	0,42	0,52
LVwf	1.010,1	0,09	0,99	123,9	0,46	0,97
LA-1	1.234,6	0,09	0,99	149,2	0,48	0,98
LA-2	312,5	0,04	0,98	36,4	0,41	0,97
LAWf	1.315,8	0,04	0,94	89,4	0,55	1,00
PVA-1	684,9	0,04	0,93	76,9	0,41	0,97
PVA-2	645,2	0,11	1,00	115,2	0,37	0,96
PVA-3	1.960,8	0,50	0,98	520,4	0,42	0,99
PVA-4	1.265,8	0,15	0,99	213,5	0,42	0,99
PVA-5	2.040,8	0,40	0,96	477,0	0,47	1,00
PVA-6	1.538,5	0,50	1,00	380,2	0,42	0,94
PV-1	581,4	0,05	1,00	60,7	0,46	0,97
PV-2	1.851,9	0,25	0,98	334,6	0,50	0,99
RQ	232,6	0,01	0,82	13,1	0,49	0,97
RL	1.666,7	0,13	0,98	212,8	0,52	0,99
RR	1.298,7	0,14	0,99	197,5	0,45	0,98
NX	1.886,8	0,46	1,00	432,3	0,50	0,96
NVEf	2.040,8	0,54	0,99	529,7	0,51	0,95
GX	1.724,1	0,09	0,97	172,9	0,57	0,88
GM	1.123,6	0,09	1,00	129,5	0,49	0,97
OX	1.219,5	0,04	0,97	80,1	0,57	0,98
CX	641,0	0,02	0,95	24,1	0,62	0,96
SX	1.408,5	0,11	0,98	177,6	0,48	0,99
TC	628,9	0,07	1,00	85,0	0,42	0,97
MT	1.960,8	0,52	0,99	491,0	0,49	0,98
Média	1.453,9	0,19		227,0	0,49	
Mediana	1.250,2	0,09		139,4	0,48	

*: descrição dos solos encontra-se na Tabela 1

Tabela 5 - Valores de adsorção máxima ($Ad_{m\acute{a}x}$) e constante de afinidade (K_L) estimados para o modelo de Langmuir, constantes empíricas (K_F) e (n) para o modelo de Freundlich e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) das equações para o Cobre

Solo *	Langmuir			Freundlich		
	$Ad_{m\acute{a}x}$ mg kg ⁻¹	K_L L mg ⁻¹	R^2	K_F L kg ⁻¹	n	R^2
LVA-1	253,2	0,06		48,5	0,32	0,98
LVA-2	662,3	0,05	0,98	91,6	0,38	0,99
LVA-3	552,5	0,14	0,94	126,5	0,31	0,95
LV-1	1.010,1	0,63	1,00	306,2	0,31	0,90
LV-2	892,9	0,20	1,00	205,1	0,33	0,96
LVef	9.090,9	0,29	0,99	1.584,9	0,75	0,90
LVwf	1.010,1	0,26	0,98	241,6	0,34	0,96
LA-1	1.041,7	0,20	1,00	183,7	0,43	0,92
LA-2	348,4	0,10	1,00	84,3	0,29	0,98
LAWf	925,9	0,29	1,00	250,0	0,30	0,97
PVA-1	212,8	0,86		93,5	0,19	0,84
PVA-2	454,6	0,21	1,00	123,0	0,29	0,91
PVA-3	1.923,1	0,39	1,00	407,4	0,54	0,92
PVA-4	1.098,9	0,29	1,00	263,0	0,35	0,98
PVA-5	2.083,3	0,50	1,00	509,3	0,56	0,94
PVA-6	1.886,8	0,52	1,00	463,5	0,50	0,88
PV-1	393,7	0,13	1,00	86,5	0,32	0,95
PV-2	1.785,7	0,52	1,00	449,8	0,44	0,96
RQ	168,9	0,08	0,99	42,9	0,27	0,96
RL	1.562,5	0,16	1,00	236,6	0,48	0,99
RR	1.041,7	0,20	0,99	199,1	0,39	0,96
NX	2.702,7	0,34	1,00	602,6	0,74	0,84
NVef	2.040,8	2,88	0,87	1.086,4	0,46	0,76
GX	1.470,6	0,10	1,00	172,2	0,51	0,98
GM	1.666,7	0,46	0,99	401,8	0,43	0,97
OX	1.408,5	0,12	0,97	183,2	0,49	0,98
CX	617,3	0,06	0,99	90,4	0,38	1,00
SX	1.219,5	0,22	0,98	241,6	0,40	0,97
TC	565,0	0,08	1,00	94,0	0,37	0,96
MT	2.127,7	2,24	0,99	1.116,9	0,52	0,87
Média	1.407,3	0,42	1,00	332,9	0,41	
Mediana	1.041,7	0,22		220,9	0,39	

*: descrição dos solos encontra-se na Tabela 1

Tabela 6 - Valores de adsorção máxima ($Ad_{m\acute{a}x}$) e constante de afinidade (K_L) estimados para o modelo de Langmuir, constantes empíricas (K_F) e (n) para o modelo de Freundlich e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) das equações para o Níquel

Solo *	Langmuir			Freundlich		
	$Ad_{m\acute{a}x}$ mg kg ⁻¹	K_L L mg ⁻¹	R^2	K_F L kg ⁻¹	n	R^2
LVA-1	177,6	0,03	0,97	9,9	0,55	0,93
LVA-2	103,5	0,22	1,00	32,7	0,25	0,81
LVA-3	421,9	0,03	0,89	39,6	0,42	0,96
LV-1	724,6	0,13	1,00	133,7	0,37	0,95
LV-2	595,3	0,05	0,97	66,7	0,43	0,98
LVEf	6.250,0	0,10	0,99	580,8	0,53	0,95
LVwf	591,7	0,07	0,99	86,3	0,39	0,97
LA-1	763,4	0,06	0,98	91,2	0,44	0,98
LA-2	271,7	0,01	0,54	22,8	0,39	0,80
LAWf	507,6	0,09	1,00	87,7	0,37	0,95
PVA-1	263,2	0,02	0,58	36,9	0,32	0,71
PVA-2	448,4	0,05	0,94	65,2	0,36	0,97
PVA-3	1.960,8	0,08	0,83	176,2	0,60	0,99
PVA-4	769,2	0,09	0,99	117,0	0,40	0,97
PVA-5	1.639,3	0,12	0,97	208,5	0,51	0,99
PVA-6	1.369,9	0,15	0,99	205,1	0,46	0,97
PV-1	497,5	0,03	0,87	47,5	0,43	0,96
PV-2	1.351,4	0,10	0,98	164,1	0,48	0,99
RQ	112,2	0,02	0,92	5,4	0,58	0,90
RL	1.265,8	0,06	0,98	105,2	0,54	0,98
RR	826,5	0,07	0,99	95,7	0,45	0,97
NX	1.612,9	0,17	1,00	234,4	0,51	0,95
NVEf	1.562,5	0,21	0,98	281,2	0,44	0,99
GX	1.136,4	0,05	0,98	85,5	0,55	0,99
GM	628,9	0,08	1,00	89,1	0,41	0,97
OX	515,5	0,08	1,00	66,4	0,44	0,89
CX	343,6	0,02	0,85	23,3	0,47	0,97
SX	1.000,0	0,07	0,97	118,8	0,44	1,00
TC	371,8	0,05	0,97	60,3	0,35	0,96
MT	1.754,4	0,23	0,96	375,8	0,37	0,98
Média	994,6	0,08		123,8	0,44	
Mediana	676,8	0,07		88,4	0,44	

*: descrição dos solos encontra-se na Tabela 1

Tabela 7 - Valores de adsorção máxima ($Ad_{m\acute{a}x}$) e constante de afinidade (K_L) estimados para o modelo de Langmuir, constantes empíricas (K_F) e (n) para o modelo de Freundlich e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) das equações para o Zinco

Solo *	Langmuir			Freundlich		
	$Ad_{m\acute{a}x}$ mg kg ⁻¹	K_L L mg ⁻¹	R^2	K_F L kg ⁻¹	n	R^2
LVA-1	80,0	0,05	1,00	11,4	0,38	0,91
LVA-2	177,3	0,04	1,00	16,9	0,46	0,91
LVA-3	273,2	0,07	0,99	46,3	0,36	0,91
LV-1	909,1	0,14	0,99	171,4	0,37	0,98
LV-2	591,7	0,05	0,98	69,2	0,43	0,98
LVef	7.142,9	0,27	0,99	1.312,2	0,41	0,97
LVwf	689,7	0,07	0,99	97,5	0,40	0,98
LA-1	793,7	0,08	1,00	105,2	0,43	0,97
LA-2	177,0	0,04	0,99	22,8	0,39	0,96
LAWf	653,6	0,04	0,94	73,1	0,42	0,89
PVA-1	160,8	0,16	1,00	65,5	0,18	0,89
PVA-2	309,6	0,15	1,00	83,2	0,28	0,91
PVA-3	1.612,9	0,15	0,98	239,3	0,48	0,98
PVA-4	917,4	0,08	0,99	124,2	0,43	0,99
PVA-5	1.694,9	0,18	0,98	274,8	0,48	0,99
PVA-6	1.515,2	0,21	0,98	281,8	0,43	0,99
PV-1	431,0	0,04	0,99	49,3	0,42	0,98
PV-2	1.470,6	0,13	0,98	207,0	0,47	0,99
RQ	59,7	0,05	1,00	11,9	0,30	0,96
RL	1.282,1	0,08	0,99	136,8	0,50	0,99
RR	892,9	0,09	0,99	135,5	0,40	0,99
NX	1.724,1	0,27	0,99	329,6	0,47	0,98
NVef	1.724,1	0,27	0,98	338,1	0,45	0,99
GX	1.176,5	0,05	0,99	87,9	0,56	0,98
GM	769,2	0,06	0,99	81,3	0,46	0,98
OX	636,9	0,04	1,00	50,6	0,51	0,96
CX	311,5	0,03	0,99	23,1	0,49	0,98
SX	970,9	0,09	0,99	129,4	0,44	0,98
TC	370,4	0,07	0,99	65,0	0,34	0,97
MT	1.886,8	0,39	0,97	461,3	0,41	1,00
Média	1.046,8	0,12		170,1	0,42	
Mediana	781,4	0,08		92,7	0,43	

*: descrição dos solos encontra-se na Tabela 1

Fontes e Gomes (2003) também encontraram maiores valores de adsorção máxima para metais em um Nitossolo e Argissolo, e concluíram que estes solos poderiam receber e adsorver teores mais elevados de metais pesados. Entretanto, no mesmo estudo, os autores encontraram menores valores de adsorção máxima para os Latossolos, além de um baixo poder tampão desses solos, sendo assim, mais propensos a atingir a sua capacidade crítica de adsorção e mais vulneráveis a adições de metais pesados.

Era esperado que os solos orgânicos (GX, GM e OX) apresentassem valores de adsorção máxima mais elevada para o Cu devido à alta afinidade deste metal pela matéria orgânica do solo (GUILHERME; ANDERSON, 1998; FELIX, 2005). Entretanto, isso não foi verificado devido, provavelmente, ao baixo pH (Tabela 2). Com isso, a participação dos sítios dependentes de pH, que são influentes na adsorção de metais pesados, não foi totalmente ativa (ALLEONI, 2000). Dentre os solos orgânicos, a maior adsorção máxima de Cu foi observada no GM, que apresentou adsorção máxima de Cu relativamente maior que a dos demais solos orgânicos, com valor de $1.666,7 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 5).

Os solos com mais baixos valores de pH e teores de MO, de argila e de óxidos de Fe, de Al e de Mn apresentaram os mais baixos valores de CTC e, conseqüentemente, menores valores de adsorção máxima. No entanto, somente o LA-2 e o RQ apresentaram adsorção máxima mais baixa para os quatro metais estudados. Era esperado que os menores valores obtidos nos parâmetros de adsorção para os quatro metais estudados fossem os mais baixos para o RQ, por se tratar de um Neossolo Quartzarênico, cujos atributos químicos e físicos pouco influenciam na adsorção de metais. Para o LVA-1, foram verificados baixos valores de adsorção máxima para Cu, Ni e Zn, ($253,2$; $177,6$ e 80 mg kg^{-1} , respectivamente), não sendo verificado esse mesmo comportamento adsorptivo para o Cd, que apresentou valor de adsorção máxima de $2.941,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabelas 4 a 7). Também foram observados baixos valores de adsorção máxima para a adsorção de Cd no LVA-3, de Cu pelo PVA-1, de Ni no LVA-2 e PVA-1, e de Zn no LVA-2, LVA-3 e PVA-1. Esses baixos valores de adsorção máxima se devem, provavelmente, aos baixos teores de argila, de óxidos e de MO, e ocasionando baixa CTC dos solos.

Considerando as medianas dos 30 solos para os valores de adsorção máxima, pode-se ordenar a seguinte seqüência de capacidade de adsorção por elemento: $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ (Tabelas 4 a 7). Observou-se que o LVEf apresentou o maior valor de adsorção máxima para o Cu

(9.090,9 mg kg⁻¹), enquanto o RQ teve o menor para o Zn (59,7 mg kg⁻¹). Em geral, os valores de adsorção máxima para o Ni e o Zn foram relativamente mais baixos do que os do Cd e do Cu.

4.2.2 Constante de afinidade

Os valores para o coeficiente de afinidade da equação de Langmuir, que expressam a energia de ligação da adsorção, variaram conforme o metal e o tipo de solo (Tabelas 4 a 7). Maiores valores de coeficiente de afinidade foram obtidos na adsorção do Cu pelo N_{Vef} e pelo MT (2,88 e 2,24 L mg⁻¹, respectivamente). Para os outros metais, os maiores valores obtidos para o Cd foram nos solos L_{Vef}, N_{Vef} e MT; para o Ni, nos solos LVA-2, N_{Vef} e MT; e, para o Zn, nos solos L_{Vef} e MT. Para esses solos, que apresentaram os maiores coeficientes de afinidade, a influência dos teores de argila e dos óxidos e, em menor grau, da MO foram os principais atributos do solo relacionados à adsorção dos metais. Os resultados verificados para o Cu concordam com aqueles obtidos por outros autores. Para Bradl (2004), os mais importantes sítios de adsorção de Cu no solo são óxidos de Fe e de Mn, a MO e carbonatos. Atanassova (1995) encontrou valores de constante de afinidade para o Cu de 0,88 e 0,15 L mg⁻¹ em horizontes de superfície (0 – 0,35 m), e um valor bem inferior (0,035 L mg⁻¹) em subsuperfície (0,55 – 0,85 m), em dois solos da Bulgária, com presença de minerais de argila 2:1. Entretanto, Casagrande et al. (2004) estudaram a adsorção de Zn em solos altamente intemperizados e encontraram maiores valores de coeficiente de afinidade nas amostras de solos em subsuperfície (1,0 – 1,3 m) no valor de pH 7,0, o que indica a forte influência do pH e dos óxidos na afinidade de adsorção.

A mediana dos valores de coeficiente de afinidade (Tabelas 4 a 7) foi considerada a melhor medida de tendência central, sendo encontrada a seguinte ordem de afinidade: Cu > Cd ≅ Zn ≅ Ni. As menores constantes de afinidade encontradas no Cd, no Ni e no Zn indicam maior potencial de mobilidade no solo e de biodisponibilidade desses metais no ambiente.

4.2.3 Parâmetros K_F e n de Freundlich

Assim como a adsorção máxima, determinada pela equação de Langmuir, o parâmetro K_F da equação de Freundlich está relacionado com a capacidade adsorptiva dos solos. Embora os valores de K_F sejam relativamente menores que aqueles da adsorção máxima, os maiores valores

encontrados deste parâmetro para os 30 solos estudados tiveram a mesma tendência (Tabelas 4 a 7). Isto foi devido àqueles mesmos atributos dos solos que afetaram a adsorção máxima os quais, provavelmente, influenciaram nos resultados de K_F , fato constatado em todas as observações. Semelhantemente, Sodré, Lenzi e Costa (2001), em um estudo de adsorção de Cu em solos argilosos, também encontraram a mesma tendência nos valores do parâmetro K_F em relação à $Ad_{máx}$. A partir da mediana dos 30 solos analisados, foi determinada a seguinte seqüência de adsorção de metais: $Cu > Cd > Zn > Ni$.

Os valores observados do parâmetro n apresentaram distintas variações como segue: para o Cd, de 0,37 a 0,91; para o Cu, de 0,19 a 0,74; para o Ni, de 0,25 a 0,58; e para o Zn, de 0,18 a 0,56. Variações nos valores de n demonstram que os metais foram adsorvidos sob diferentes níveis de energia, corroborando Buchter et al. (1989) e Yuan (2003).

4.3 Correlações entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e os atributos do solo

Todos os atributos do solo apresentaram correlação linear positiva com os valores de $Ad_{máx}$ e K_L da equação de Langmuir para os quatro metais (Tabela 8). Porém, para serem inferidas algumas conclusões significativas sobre o comportamento simultâneo dos atributos do solo com os parâmetros da equação de Langmuir é necessário que se tenha $0,6 \leq |r| \leq 1$ (CRESPO, 1998). O pH do solo apresentou maior grau de intensidade de correlação com a adsorção máxima dos quatro metais, sendo altamente significativo ($p < 0,001$). O pH do solo promove alterações na densidade de carga elétrica da superfície dos minerais de carga variável, como a superfície dos óxidos e da MO, ocorrendo assim uma competição pelos sítios de troca e um aumento das cargas negativas dos solos dependentes do pH. Machado e Pavan (1987) encontraram correlações significativas entre a adsorção máxima de Zn com o pH ($r = 0,96^{**}$), em alguns Latossolos e Cambissolo do Paraná. Amacher et al. (1986) também encontram correlações positivas entre pH, MO e CTC e os parâmetros derivados das isotermas de Langmuir para a adsorção de Cd.

Tabela 8 - Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre os valores de $Ad_{m\acute{a}x}$ e K_L da equação de Langmuir e os atributos do solo

Parâmetros	Cádmio		Cobre		Níquel		Zinco	
	$Ad_{m\acute{a}x}$	K_L	$Ad_{m\acute{a}x}$	K_L	$Ad_{m\acute{a}x}$	K_L	$Ad_{m\acute{a}x}$	K_L
pH _{água}	0,57***	0,74***	0,63***	0,28 ^(ns)	0,69***	0,35 ^(ns)	0,68***	0,67***
MO	0,25 ^(ns)	0,11 ^(ns)	0,35*	0,10 ^(ns)	0,23 ^(ns)	0,18 ^(ns)	0,26 ^(ns)	0,04 ^(ns)
Argila	0,48**	0,43**	0,53**	0,42**	0,49**	0,38*	0,52**	0,36 ^(ns)
CTC _e	0,19 ^(ns)	0,56**	0,24 ^(ns)	0,39**	0,30 ^(ns)	0,48**	0,27 ^(ns)	0,50**
Fe _{dcb}	0,50**	0,53**	0,54**	0,51**	0,53**	0,43**	0,55**	0,50**
Fe _{oxa}	0,49**	0,50**	0,52**	0,44*	0,52**	0,37*	0,53**	0,46*
Al _{oxa}	0,48**	0,50**	0,53**	0,50**	0,51**	0,42*	0,53**	0,48**
Mn _{oxa}	0,37*	0,62***	0,37**	0,61***	0,43**	0,41*	0,41*	0,48**
MnO	0,39*	0,65***	0,39**	0,58***	0,46**	0,44**	0,45*	0,56**

Significância estatística (teste F): ^(ns): $p < 0,15$; *: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$. pH_{água} = pH medido em água (relação 1:2,5, solo:água). MO = matéria orgânica determinada por titulometria ($g\ kg^{-1}$). Argila determinada pelo método do hidrômetro ($g\ kg^{-1}$); CTC_e = CTC efetiva medida pelo método indireto ($mmol_c\ kg^{-1}$). Fe_{dcb} = óxidos de ferro cristalinos extraídos por solução de ditionito- citrato bicarbonato. Fe_{oxa} = óxidos de ferro mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio. Al_{oxa} = óxidos de alumínio mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio. Mn_{oxa} = óxidos de manganês mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio. MnO = teores de manganês facilmente redutível determinados pelo método da dissolução seletiva, extraído com hidroxilamina

As correlações entre os teores de argila e dos óxidos de Fe, de Al e de Mn, com a adsorção máxima para os quatro metais foram relativamente baixas, com valores de r menores que 0,60, mas significativas. Para solos altamente intemperizados, com predominância de mineralogia oxídica na fração argila, os óxidos e hidróxidos de Fe e de Al, mesmo em baixas concentrações, influem de forma marcante na adsorção de metais, como o Cu, pela acentuada afinidade do metal pela superfície reativa desses componentes (SILVEIRA; ALLEONI; CASAGRANDE, 1999).

No presente estudo não foram encontradas correlações significativas entre os teores de MO e valores da CTC_e dos solos com a $Ad_{m\acute{a}x}$ dos metais, exceto para o Cu com a MO. Dentre os quatro metais, o Cu é o que apresenta maior afinidade pelas superfícies dos grupos funcionais presentes na matéria orgânica. Nas condições experimentais, o alto grau de seletividade mostrado entre o Cu e a MO se deve, provavelmente, à formação de complexos de esfera interna, também referidos como adsorção específica (GUILHERME; ANDERSON, 1998). A falta de correlação com os demais metais se deve principalmente ao pH baixo dos solos estudados, fato que pode não ter favorecido a disponibilização das cargas negativas da MO. Assim, a MO do conjunto de solos avaliados pode não ter expressado todo seu potencial de aumento da CTC_e. Ademais, a maioria das correlações observadas (relativamente baixas) entre os outros atributos do solo e os parâmetros de adsorção se devem, provavelmente, às características muito contrastantes entre os 30 solos utilizados neste estudo (Tabela 8).

Em relação à constante de afinidade (K_L), o pH do solo foi o atributo que melhor se correlacionou com esta variável para o Cd e o Zn, apresentando coeficientes de correlação (r) de 0,74 e 0,67, respectivamente, altamente significativos. Correlações entre a K_L para o Cd com valores de pH ($r = 0,61^{**}$) e CTC ($r = 0,74^*$) em solos do Rio Grande do Sul também foram observados por Pombo (1995), indicando maior energia de ligação do Cd e, conseqüentemente, menor disponibilidade do metal. Para o Cu, as melhores correlações foram obtidas com os óxidos de Mn, sendo altamente significativas. O Ni apresentou correlações relativamente baixas com todos os atributos do solo para o parâmetro K_L , sendo constatada que a CTC_e apresentou máximo coeficiente de correlação de 0,48. Foram encontradas correlações positivas entre o parâmetro K_L de Langmuir e os teores de argila para Cd, Cu e Ni, não ocorrendo correlação apenas com o Zn. Pelos mesmos motivos verificados para o parâmetro adsorção máxima, também não foi encontrada correlação significativa entre os teores de MO e o parâmetro K_L para todos os metais estudados.

O parâmetro K_F da equação de Freundlich apresentou correlação linear positiva com todos os atributos do solo selecionados para os quatro metais (Tabela 9). De modo similar às observações anteriormente verificadas para a equação de Langmuir, o pH foi a variável que teve a maior influência entre os atributos do solo avaliados (altamente significativa, $p < 0,001$), e a MO também apresentou baixa relação com os parâmetros de adsorção dos metais (não significativa para todas as observações). Vários autores mostram a influência dessas variáveis do solo na adsorção de metais considerando o parâmetro K_F . Nascimento e Fontes (2004) encontram correlações positivas para o Zn entre o parâmetro K_F e os teores de argila de seis Latossolos, e também não verificaram correlação significativa com os teores de MO, os autores comentam que o teor de argila é mais determinante na adsorção de Zn que a MO. Araújo e Amaral Sobrinho (2000) avaliaram os efeitos diretos de alguns atributos do solo, como argila, carbono orgânico e CTC_e, no parâmetro de adsorção K_F para Zn, Cu e Pb. Para o Cu as correlações foram significativas para os teores de argila, de carbono orgânico e de óxidos de Al, pH e CTC_e.

O parâmetro n da equação de Freundlich não apresentou correlação significativa do Ni com nenhum dos nove atributos dos solos selecionados (Tabela 9). Para o Cd, foi verificada correlação significativa apenas com o pH. Para o Cu e o Zn foram observadas correlações altamente significativas com o parâmetro n em relação à CTC_e.

Tabela 9 - Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre os valores de K_F e n da equação de Freundlich e os atributos do solo

Parâmetros	Cádmio		Cobre		Níquel		Zinco	
	K_F	n	K_F	n	K_F	n	K_F	n
pH _{água}	0,74***	-0,45**	0,63***	0,54**	0,73***	0,15 ^(ns)	0,71***	-0,05 ^(ns)
MO	0,20 ^(ns)	0,11 ^(ns)	0,31 ^(ns)	0,41*	0,23 ^(ns)	0,07 ^(ns)	0,20 ^(ns)	0,46*
Argila	0,50**	0,07 ^(ns)	0,65***	0,44**	0,57**	0,09 ^(ns)	0,50**	0,41*
CTC _e	0,40**	-0,02 ^(ns)	0,42**	0,60***	0,45**	0,34 ^(ns)	0,24 ^(ns)	0,58***
Fe _{deb}	0,57***	-0,06 ^(ns)	0,70***	0,35 ^(ns)	0,63***	0,01 ^(ns)	0,58***	0,10 ^(ns)
Fe _{oxa}	0,55**	-0,06 ^(ns)	0,65***	0,36*	0,59***	0,05 ^(ns)	0,56**	0,10 ^(ns)
Al _{oxa}	0,55**	-0,03 ^(ns)	0,68***	0,40**	0,61***	0,03 ^(ns)	0,55**	0,15 ^(ns)
Mn _{oxa}	0,57**	-0,10 ^(ns)	0,58***	0,37**	0,51**	0,24 ^(ns)	0,41*	0,21 ^(ns)
MnO	0,60***	-0,10 ^(ns)	0,61***	0,43**	0,58***	0,23 ^(ns)	0,45*	0,22 ^(ns)

Significância estatística (teste F): ^(ns): $p < 0,15$; *: $p < 0,05$; **: $p < 0,01$; ***: $p < 0,001$. pH_{água} = pH medido em água (relação 1:2,5, solo:água). MO = matéria orgânica determinada por titulometria (g kg^{-1}). Argila determinada pelo método do hidrômetro (g kg^{-1}); CTC_e = CTC efetiva medida pelo método indireto ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Fe_{deb} = óxidos de ferro cristalinos extraídos por solução de ditionito- citrato bicarbonato. Fe_{oxa} = óxidos de ferro mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio. Al_{oxa} = óxidos de alumínio mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio. Mn_{oxa} = óxidos de manganês mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio. MnO = teores de manganês facilmente redutível determinados pelo método da dissolução seletiva, extraído com hidroxilamina

4.4 Regressões lineares múltiplas

Como variáveis independentes das análises de regressões lineares múltiplas, foram selecionados os mesmos atributos do solo anteriormente avaliados mediante correlações simples. A escolha é justificada pela influência significativa destes atributos nos fenômenos de adsorção de metais pelo solo.

Os valores de pH e teor de argila explicaram entre 51 a 68 % da variação nos valores de adsorção máxima ($Ad_{m\acute{a}x}$) dos metais estudados. Assim como verificado para as correlações lineares simples, os resultados evidenciam a forte influência do pH nos valores de $Ad_{m\acute{a}x}$ de Cd, Cu, Ni e Zn (Tabela 10). Pils, Karathanasis e Mueller (2004) observaram, por meio de correlações simples e regressões múltiplas, que o pH também foi um dos fatores que mais afetaram a retenção de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do nordeste dos Estados Unidos. Embora os teores de argila tenham apresentado baixo coeficiente de correlação simples (r) (Tabela 8), o incremento do coeficiente de determinação (R^2) na $Ad_{m\acute{a}x}$ foi verificado com a introdução dessa variável (Tabela 10).

O teor de argila e o pH do solo foram os fatores preponderantes na adsorção máxima dos metais estudados. A fração argila dos solos é composta predominantemente por caulinita, gibsitita, hematita e goethita. Estes minerais fornecem sítios reativos para adsorção eletrostática. Isto pode ser constatado, por exemplo, para o Cd no qual apenas o pH explicaria 32 % da $Ad_{m\acute{a}x}$. Entretanto, quando considerado também o teor de argila e sua influência na $Ad_{m\acute{a}x}$, foram explicados 51 % dos fenômenos de adsorção. Essa observação também foi verdadeira para os

demais metais estudados. Especificamente para o Cu, se considerado somente o pH, apenas 40 % seria explicado da $Ad_{m\acute{a}x}$. Porém, ao serem adicionados os efeitos dos teores de argila e de MO, 63 e 67 %, da $Ad_{m\acute{a}x}$ foram explicados, respectivamente. Um fato interessante é que, a MO também influenciou a adsorção máxima apenas para o Cu. Isso evidencia a participação da fração coloidal em função do pH na geração de cargas negativas variáveis do solo e o controle na adsorção de metais. Araújo et al. (2002) também verificaram o efeito direto dos teores de argila e da matéria orgânica do solo na adsorção de Cu, com efeito indireto do pH, confirmando a especificidade da adsorção de Cu.

Tabela 10 - Coeficientes para regressões lineares múltiplas de parâmetros de solo em relação aos valores de adsorção máxima (N = 30)

$Ad_{m\acute{a}x}$ (mg kg ⁻¹)	Intercepto	Parâmetros do solo		R ²	
$Ad_{m\acute{a}x}$ Cd =	-4279,85	+921,94 pH _{água} ***	+3,00 argila***	0,51***	
$Ad_{m\acute{a}x}$ Cu=	-7031,13	+1454,92 pH _{água} ***	+3,53 argila***	+8,91 MO*	0,67***
$Ad_{m\acute{a}x}$ Ni =	-4720,63	+944,01 pH _{água} ***	+2,56 argila***		0,67***
$Ad_{m\acute{a}x}$ Zn =	-5471,63	+1067,71 pH _{água} ***	+3,07 argila***		0,68***

Significância estatística: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$. pH_{água} = pH medido em água (relação solo:água 1:2,5); Argila pelo método do hidrômetro está expresso em g kg⁻¹; MO = matéria orgânica por titulometria

O pH dos solos estudados também foi a variável que teve mais forte influência no parâmetro K_F de Freundlich para os quatro metais (Tabela 11). Entretanto, foi observado que houve incremento dos coeficientes de determinação, quando se consideraram outras variáveis que pudessem interferir nesse parâmetro do modelo de Freundlich. Assim, a capacidade de adsorção pode ser mais bem explicada por outros atributos além do pH, na seguinte ordem decrescente: argila > óxidos de Fe = óxidos de Mn > MO (Tabela 11). Esses dois óxidos e a MO apresentam cargas variáveis e dependem do pH da solução do solo.

Tabela 11 - Coeficientes para regressões lineares múltiplas de parâmetros de solo em relação aos valores de K_F de Freundlich (N = 30)

K_F (L mg ⁻¹)	Intercepto	Parâmetros do solo			R ²
K_F Cd =	-1081,83	+216,56 pH _{água} ***	+0,49 argila***	+65,94 Mn _{oxa} *	0,77***
K_F Cu=	-1002,58	+204,33 pH _{água} ***	+9,27 Fe _{decb} ***	+1,94 MO*	0,77***
K_F Ni =	-535,28	+107,44 pH _{água} ***	+0,32 argila***		0,79***
K_F Zn =	-1146,67	+230,81 pH _{água} ***	+0,65 argila***		0,73***

Significância estatística: $p = 0,05$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$. pH_{água} = pH medido em água (relação solo:água 1:2,5); Argila pelo método do hidrômetro está expresso em g kg⁻¹; MO = matéria orgânica por titulometria; Mn_{oxa} = óxidos de manganês mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio. Fe_{decb} = óxidos de ferro cristalinos extraídos por solução de ditionito- citrato bicarbonato de sódio

Houve também ampla diversidade dos atributos do solo que influenciaram os valores da constante de afinidade de Langmuir (Tabela 12). A afinidade entre metais pesados por óxidos de Mn em solos e sedimentos já foi relatada por Zasosky e Burau (1988) e Dong et al. (2000). Isso pôde ser constatado para o Cd e o Cu, nos quais a influência desses óxidos de Mn foi altamente significativa (Tabela 12). Entretanto, óxidos de Fe e de Al tiveram influência significativa na constante de afinidade para o Cu, Ni e Zn. A presença dos óxidos pode favorecer uma forte ligação com os cátions metálicos do solo, responsáveis pela formação de complexos de esfera interna de alta energia. Ainda para o Cd, o pH também teve influência altamente significativa, e em menor grau, do teor de argila. Ao ser considerada a CTC_e para o Ni, foi verificado que esse atributo do solo mais influenciou na constante de afinidade de Langmuir, explicando 24 % dessa determinação. Isso também concorda com o maior valor de coeficiente de correlação encontrado ($r = 0,48$) da CTC_e para o Ni (Tabela 8).

Tabela 12 - Coeficientes para regressões lineares múltiplas de parâmetros de solo em relação aos valores de constante de afinidade (K_L) de Langmuir (N = 30)

K_L (L mg ⁻¹)	Intercepto	Parâmetros do solo			R ²
K_L Cd =	-0,72	+0,15 pH _{água} ***	+0,0002 Mn _{oxa} ***	+0,07 argila*	0,75***
K_L Cu=	+0,10	+0,39 Mn _{oxa} ***	-0,29 Fe _{oxa} **	+0,027 Fe _{decb} ^(ns)	0,57***
K_L Ni =	+0,02	+0,0005 CTC _e **	+0,002 Fe _{decb} *	-0,02 Fe _{oxa} ^(ns)	0,43 ^(ns)
K_L Zn =	-0,26	+0,06 pH***	+0,01 Al _{oxa} **	+0,0005 CTC _e *	0,63***

Significância estatística: ^(ns) não significativo a $p = 0,05$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$. pH_{água} = pH medido em água (relação solo:água 1:2,5); CTC_e = CTC efetiva medida pelo método indireto, em mmol_c kg⁻¹; Fe_{oxa} = óxidos de ferro mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio; Mn_{oxa} = óxidos de manganês mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio; Al_{oxa} = óxidos de alumínio mal cristalizado por solução ácida de oxalato de amônio; Fe_{decb} = óxidos de ferro cristalinos extraídos por solução de ditionito- citrato bicarbonato de sódio; Argila pelo método do hidrômetro está expresso em g kg⁻¹

Dentre os atributos dos solos avaliados, foi verificado que tanto a argila quanto os óxidos não tiveram relação com os valores n de Freundlich (Tabela 13). Apenas se relacionaram com os valores de n o pH, a CTC e a MO dentre os metais estudados. Para o Cu e o Zn, foi verificado que a CTC_e influenciou fortemente os valores n de Freundlich, explicando 35 % dessa determinação para ambos os metais. Isso concorda com o maior valor de coeficiente de correlação encontrado, $r = 0,60$ e $0,58$, para o Cu e Zn, respectivamente que foi a CTC_e (Tabela 9).

Tabela 13 - Coeficientes para regressões lineares múltiplas de parâmetros de solo em relação aos valores de n de Freundlich (N = 30)

n (adimensional)	Intercepto	Parâmetros do solo			R ²
n Cd =	+0,79	-0,06 pH _{água} **			0,20**
n Cu =	-0,10	+0,0008 CTC _e ***	+0,07 pH _{água} *	+0,001 MO**	0,59***
n Ni =	+0,39	+0,0005 CTC _e ^(ns)			0,12 ^(ns)
n Zn =	+0,33	+0,0005 CTC _e ***	+0,0007 MO*		0,44***

Significância estatística: ^(ns) não significativo a $p = 0,05$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$. pH_{água} = pH medido em água (relação solo:água 1:2,5); CTC_e = CTC efetiva medida pelo método indireto, em mmol_c kg⁻¹; MO = matéria orgânica por titulometria.

4.5 Energia livre (ΔG_0)

Os resultados negativos de ΔG_0 demonstram que a quantidade de metais em equilíbrio na solução do solo foram inferiores às doses adicionadas e evidenciam que as reações de adsorção dos metais estudados foram termodinamicamente exotérmicas e espontâneas (Figuras 10 e 11). Os valores que originaram os gráficos de energia livre se encontram no Apêndice A.

Os valores de energia livre, em módulo, tendem a decrescer com o aumento da concentração de metal na solução, pois quanto mais concentrada a solução em contato com o solo, mais fraca se torna a retenção de metais. Em geral, em concentrações mais baixas de metal adicionado, o Cu e o Cd foram os que apresentaram os maiores valores energia livre, seguidos pelo Zn e Ni. Sparks (1995) mostra que o Cu, em baixas concentrações na solução do solo, forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos colóides. Entretanto, à medida que os sítios de adsorção se tornam saturados, a capacidade do solo em formar ligações de alta estabilidade com o metal diminui (PETRUZELLI; GUIDI; LUBRANO, 1985). Os maiores valores de energia livre foram encontrados para os solos LVef, PVA-3, NVef e MT. Esses solos apresentam altos teores de argila, de MO, e de óxidos de Fe, de Al e de Mn.

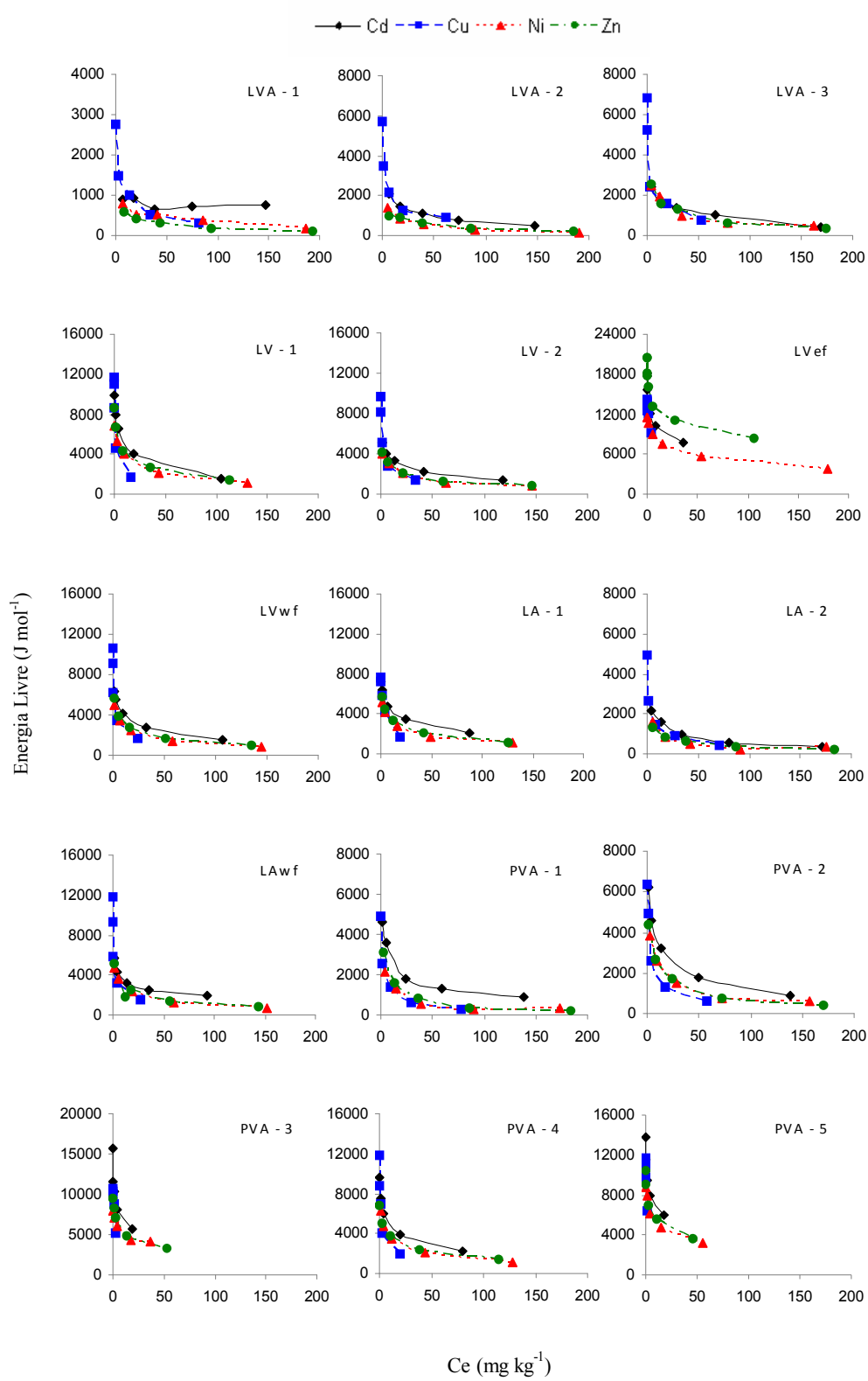


Figura 10 - Valores de energia livre das reações de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

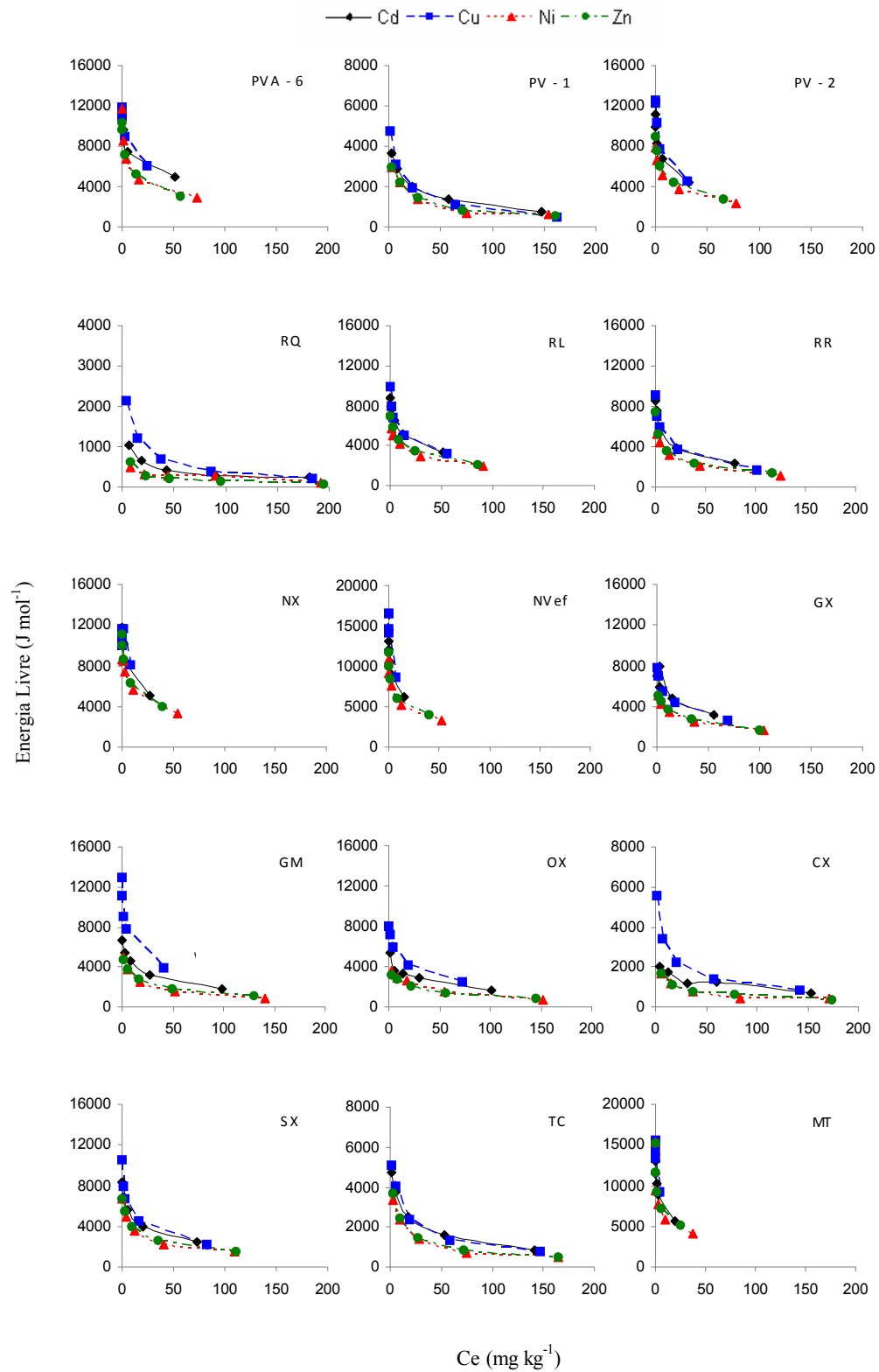


Figura 11 - Valores de energia livre das reações de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em 15 dos solos estudados, sendo que os pontos correspondem aos resultados experimentais

Silveira, Alleoni e Casagrande (1999) estudaram a adsorção de Cu em dois solos (um Latossolo e um Nitossolo). Os autores verificaram que a reação de adsorção pelos solos foi espontânea, visto que a ΔG_0 apresentou valores negativos em todas as concentrações estudadas. Os autores também verificaram que o Nitossolo apresentou maior ΔG_0 que o Latossolo devido, principalmente, as suas características químicas e mineralógicas. Ainda, em geral, os horizontes superficiais apresentaram maior ΔG_0 em relação aos subsuperficiais, em razão do teor de MO relativamente mais elevado encontrado em superfície. Dias, Alleoni e Casagrande (2003) e Iglesias, Casagrande e Alleoni (2007) que estudaram a ΔG_0 em solos ácidos para o Cd e o Ni, respectivamente, também obtiveram as mesmas conclusões de Silveira, Alleoni e Casagrande (1999).

Os resultados apresentados nas Figuras 10 e 11 concordam com as informações relatadas por Mellis (2006), que estudou a adsorção de metais em solos tratados com lodo de esgoto e verificou que o Cu foi o metal que apresentou os maiores valores de ΔG_0 , seguido pelo Cd, Ni e Zn.

4.5 Adsorção em função do pH

Os valores que originaram os envelopes de adsorção bem como os valores de pH obtidos para os solos estudados, encontram-se no apêndice B.

As quantidades de metais adsorvidos variaram entre os solos, notadamente em função das mudanças nos valores de pH, o que evidencia a forte correlação entre a adsorção de metais e este atributo do solo. Com a elevação dos valores de pH, a porcentagem de adsorção dos metais também aumentou até valores de pH próximos de 6,0, acima dos quais foi observada queda na adsorção dos metais, para a maioria dos solos, em ambos os sistemas (individual e competitivo) (Figuras 12 a 15). Isso pôde ser verificado em maior magnitude para o Cu. Apesar de ter tido elevada retenção, esse metal também apresentou em quase todos os solos maior queda da porcentagem adsorvida em uma faixa de pH acima de 6,5, aproximadamente se comparada àquela para o Cd, o Ni e o Zn.

A queda na adsorção de Cu em valores de pH mais altos chega a ser bastante acentuada nos solos LVA-2, LV-2, LA-1, PVA-3, PVA-4, PVA-6, NX, NVef, GX, GM, OX e MT para ambos os sistemas (Figuras 12 a 15) e, o LAwf, apenas para o sistema individual.

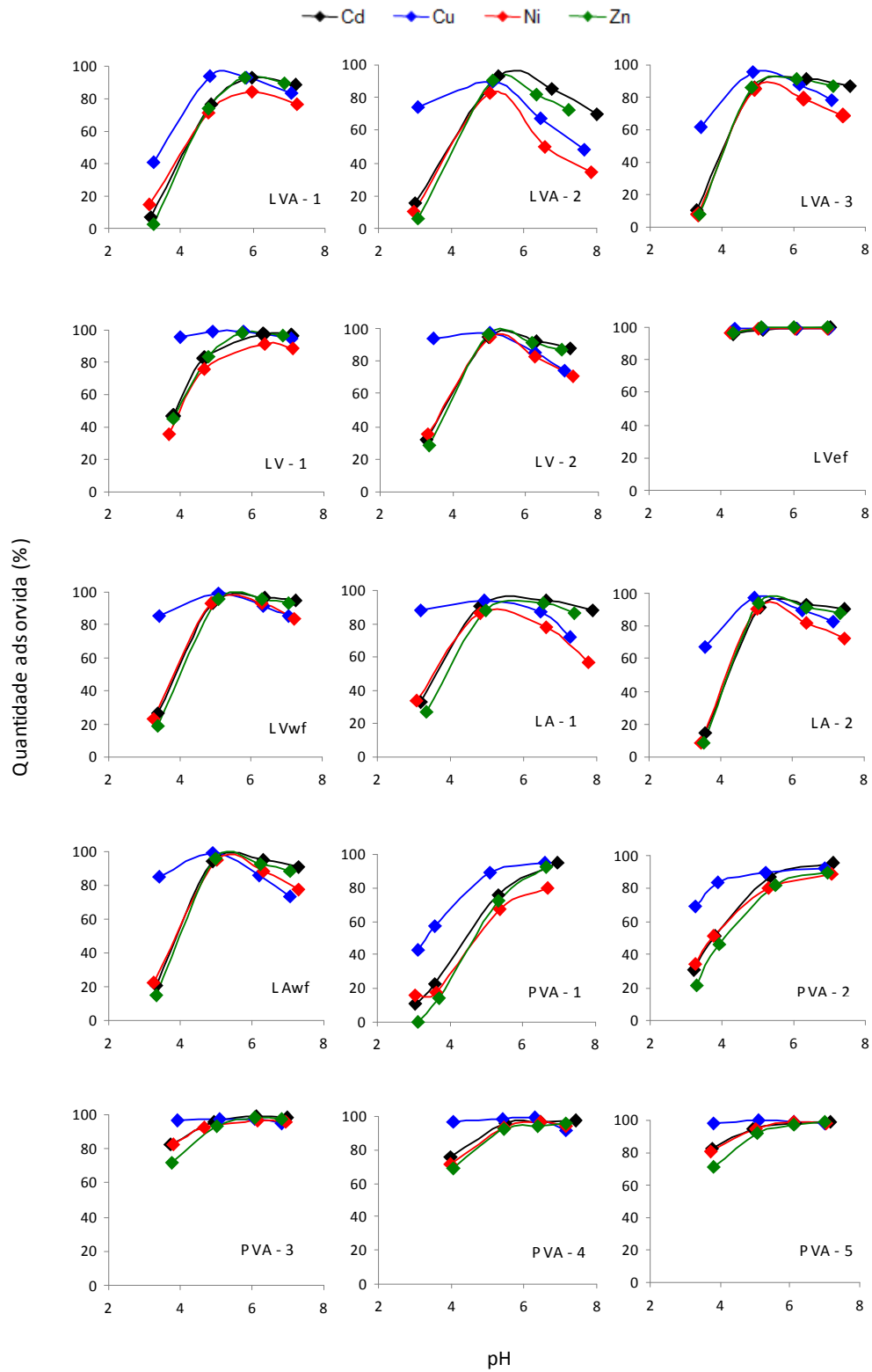


Figura 12 - Envelopes de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema individual. Os pontos correspondem às quantidades adsorvidas dos metais num determinado valor de pH

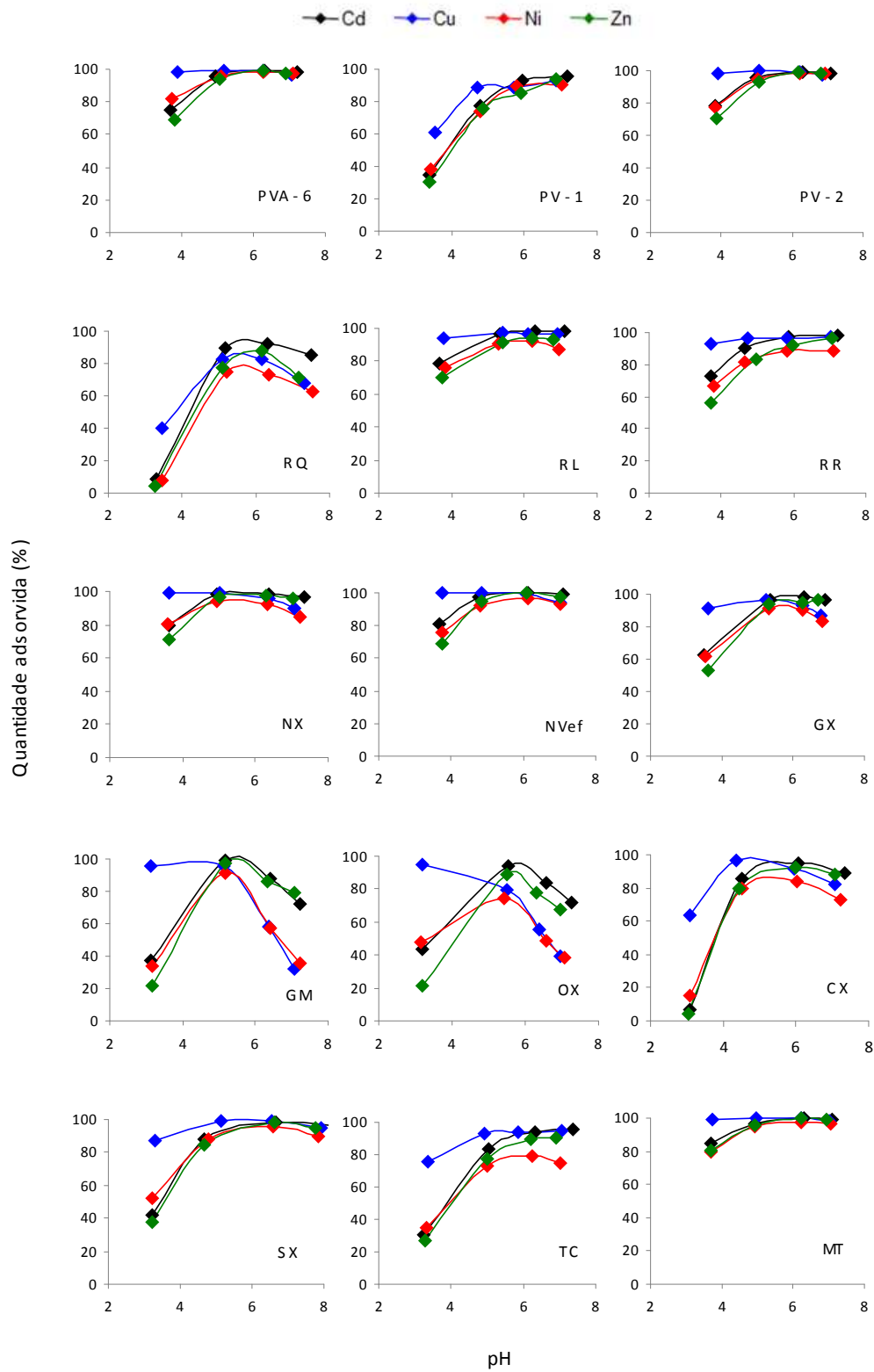


Figura 13 - Envelopes de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema individual. Os pontos correspondem às quantidades adsorvidas dos metais num determinado valor de pH

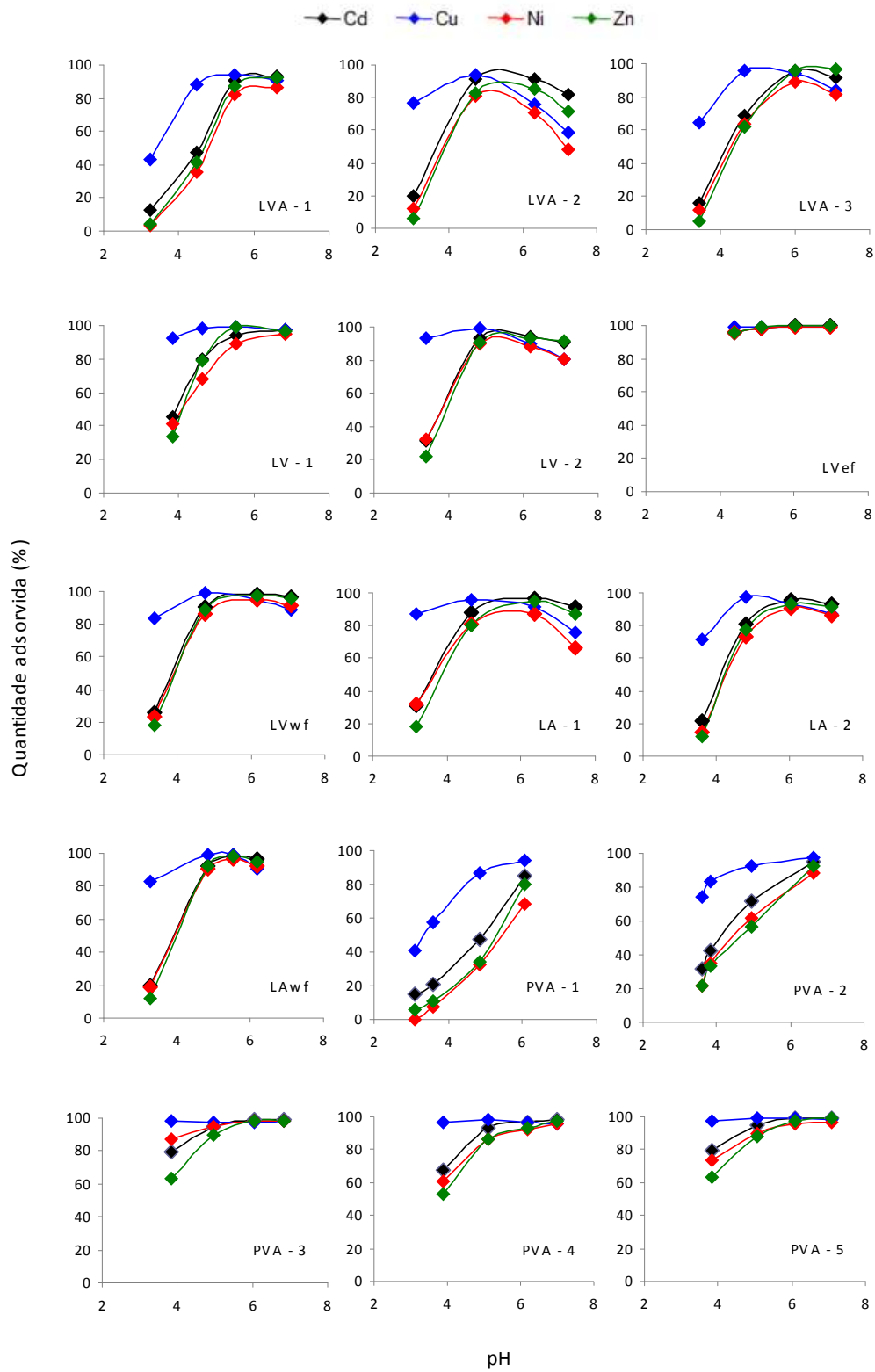


Figura 14 - Envelopes de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema competitivo. Os pontos correspondem às quantidades adsorvidas dos metais num determinado valor de pH

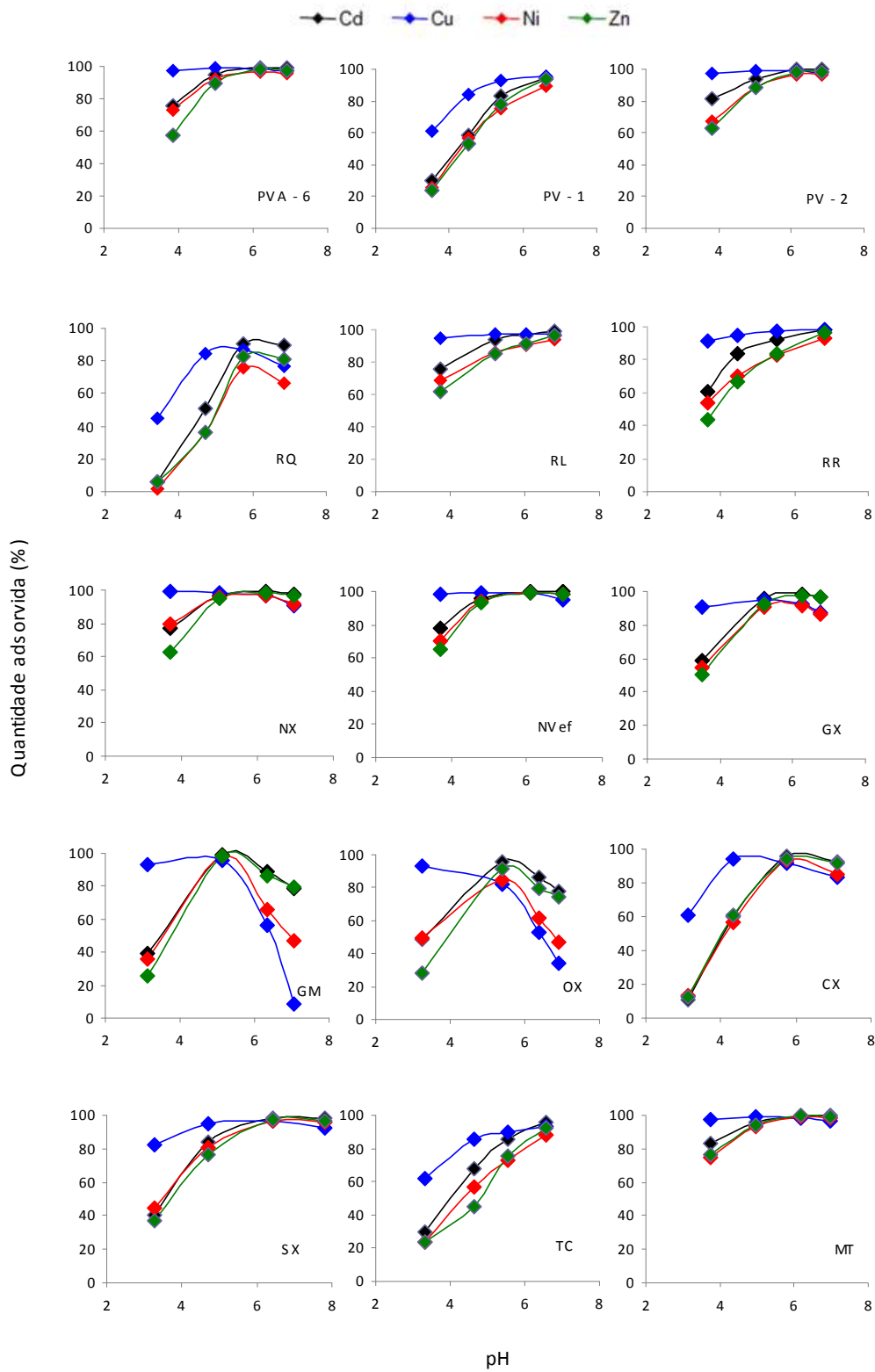


Figura 15 - Envelopes de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema competitivo. Os pontos correspondem às quantidades adsorvidas dos metais num determinado valor de pH

Essa queda na retenção de Cu foi mais significativa nos solos com elevado teor de MO, principalmente o GM e o OX (Figuras 13 e 15). Já para o Cd, Ni e Zn, as quedas de retenção foram relativamente menores que aquela observada para o Cu, devido à menor afinidade pela MO. Jordão et al. (2000) encontraram redução na adsorção de Cu em valores elevados de pH (acima de 9), possivelmente por ter ocorrido a solubilização da matéria orgânica, com conseqüente complexação deste íon. Zhou e Wong (2001) estudaram o efeito da matéria orgânica do solo dissolvida e também encontraram um inesperado decréscimo na adsorção de Cu com o aumento do pH. Os autores verificaram que, a partir de valores de pH 6,8, ocorreram decréscimos acentuados da retenção de Cu, fato novamente atribuído à formação de complexos solúveis entre o metal e a MO dissolvida do solo.

As quedas na porcentagem adsorvida para os quatro metais podem também ser devidas a precipitações em valores de pH mais elevados, com formação de hidróxidos (TAKAHASHI; IMAI, 1983) e/ou carbonatos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). A forma predominante de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} ocorre em valores de pH abaixo de 6,5, 6,9, 7,7, respectivamente. Já as formas insolúveis, $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ tornam-se importantes na solução do solo em valores de pH superiores a 7,0, 6,9 e 9,1, respectivamente, (LINDSAY, 1979). Observam-se nas Figuras 12 a 15 quedas na adsorção para o Cd e o Cu, indicando que o fenômeno de precipitação também possa ter ocorrido.

A retenção do Cd foi maior em todos os solos em condições de pH mais altos, com exceção do GM no qual a maior adsorção foi de Zn (Figuras 12 a 15). Os resultados de adsorção concordam com aqueles verificados por vários autores. Gray et al. (1998) e Filius, Streck e Richter. (1998) relataram que, para baixos valores de pH, o Cd se encontra ligado nos sítios de baixa afinidade. Em contraste, para valores elevados de pH, ocorre aumento do número de sítios de forte ou alta afinidade ocupados pelo Cd por adsorção específica. Em estudo de envelope de adsorção em sistema competitivo para Cu e Zn em horizonte Bt de solos da Savana africana, Agbenin e Olojo (2004), observaram que a máxima adsorção de Cu ocorreu em valor de pH 5,5 e, para o Zn, em valor de pH 6,8. Os autores concluíram que essa diferença na adsorção provavelmente se deveu às diferentes constantes de hidrólise dos metais.

Considerando o sistema individual, praticamente não foi verificado acréscimo na porcentagem média adsorvida de Cu em virtude da elevação do pH de 4,5 para 5,5, sendo que para o Cd, Ni e Zn os acréscimos médios foram de 20 %. Quando o pH se elevou de 5,5 para 6,5,

ocorreram pequenos decréscimos (na ordem de 5 %) na porcentagem média adsorvida, de Cu e Ni. Para o Cd e o Zn não houve alteração na porcentagem média adsorvida nessa faixa de pH. Já para o sistema competitivo, verificaram-se acréscimos na porcentagem média adsorvida de 21, 24 e 30 % para o Cd, Ni e Zn, respectivamente, em virtude da elevação do pH de 4,5 para 5,5. Nessa faixa de pH a adsorção de Cu permaneceu constante. Quando se elevou o pH de 5,5 para 6,5, ocorreram pequenos decréscimos na porcentagem média adsorvida de Cd, Ni e Zn (< 5 %), sendo que a queda para o Cu foi de 13 %. Essas quedas na adsorção pode ter sido causada por possíveis reações de precipitação ou por solubilização da matéria orgânica presente nos solos.

Os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com relatos prévios da literatura para estudos de adsorção de metais em solos tropicais para sistemas individuais. Dias et al. (2001a) estudaram a adsorção de Cd e observaram acréscimos no Cd adsorvido de aproximadamente 5 e 20 % por um Nitossolo e um Latossolo ácido, quando o pH foi elevado de 4,5 para 5,5, respectivamente. Pierangeli et al. (2005) também estudaram a adsorção de Cd em 17 Latossolos com mineralogias contrastantes e verificaram acréscimos médios na adsorção média de 30 % em virtude da elevação do pH de 4,5 para 5,5 e de 70 % quando se elevou o pH de 5,5 para 6,5. Para o Zn, os resultados de adsorção estão de acordo com aqueles obtidos por Casagrande, Soares e Mouta (2008), que estudaram envelopes de adsorção para este metal em solos altamente intemperizados e verificaram que a adsorção de Zn aumentou drasticamente com o aumento do pH, variando de 20 para 90 % em um pequeno intervalo de pH (de 4 a 6).

O efeito do pH na adsorção de cátions metálicos em solos altamente intemperizados se manifesta pela mudança da densidade de carga na superfície com cargas variáveis. Com a elevação do pH, ocorre aumento de cargas negativas, o que diminui a atividade do H^+ na solução, e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de adsorção do solo por metais. Essa constatação foi relevante para os Latossolos que, em geral, possuem baixos teores de MO e grandes quantidades de minerais oxídicos (Tabela 3). Nas superfícies dos colóides orgânicos a carga é sempre negativa, mas a magnitude varia em função do pH. Por outro lado, nas superfícies dos óxidos e hidróxidos de Fe e de Al podem-se desenvolver cargas positivas ou negativas por meio da protonação ou desprotonação, respectivamente, sendo o pH um fator preponderante sobre a origem dessas cargas variáveis.

Em valores de pH entre 3 a 4, o Zn foi o metal menos adsorvido em quase todos os solos analisados, tanto para o sistema individual como para o sistema competitivo, com exceção do

LV-1, o PVA-1, o RQ e o MT nos quais a menor porcentagem de adsorção foi do Ni apenas para o sistema competitivo. Nessa mesma faixa de pH, o Cu foi o metal mais adsorvido nos dois sistemas para todos os solos considerados (Figuras 12 a 15). A menor adsorção de íons pelo solo favorece a ocorrência de maior concentração destes em solução, que podem apresentar maior mobilidade e disponibilidade desses metais no solo.

A retenção de metais é um processo competitivo entre os íons em solução e aqueles adsorvidos na superfície do solo. Conseqüentemente, a composição iônica da solução pode exercer grande efeito na adsorção desses íons nas partículas do solo (MURALY; AYLMOORE, 1983; ECHEVERRÍA et al, 1998). Portanto, é esperado que a adsorção de metais seja menor em sistemas competitivos (SC) que em sistemas individuais (SI) devido ao aumento da competição dos íons pelos sítios de troca do solo e à diminuição da atividade destes em solução.

Entretanto, neste estudo, a diferença entre os sistemas nas porcentagens adsorvidas de Cd, Cu, Ni e Zn foram bastante reduzidas para a maioria dos solos (Figuras 12 a 15). Essas diferenças na magnitude estão em torno de 1 %, que em termos práticos podem ser desprezadas. Isso pode ter ocorrido devido a dose utilizada para os quatro metais ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) ser relativamente baixa, o que tornou a competição entre os metais pelos sítios de troca do solo pouco expressiva. Por exemplo, em valor de pH 4,5, no Cambissolo, no Planossolo, no Chernossolo e nos Argissolos a porcentagem adsorvida de Cu não diferiu entre os sistemas.

Também, à medida que os valores de pH aumentaram, para os Neossolos, os Nitossolos, o Gleissolo Háptico e o Luvissole a adsorção competitiva teve sua magnitude igualada àquela do SI devido aos teores mais elevados de MO e de óxidos de Fe, de Al e de Mn fornecerem maiores quantidades de sítios de troca, contribuindo para que a competição entre os íons por esses sítios não apresentem diferenças (Figuras 13 e 15).

4.6 Seletividade de adsorção dos metais

As seqüências de preferência de adsorção foram variáveis para os sistemas individual e competitivo nos 30 solos (Tabela 14). Ao pH 4,5, o Cu foi o íon mais adsorvido nos dois sistemas de adsorção para a maioria dos solos, enquanto o Zn foi o menos adsorvido. O predomínio do Cu na maioria das seqüências de afinidade dos solos concorda com sua constante de hidrólise, evidenciando a participação de mecanismos específicos de ligação, nos quais há formação de complexos estáveis com elevada energia de ligação (JAMES; HEALY, 1972).

Tabela 14 - Sequência de seletividade nos envelopes de adsorção em pH 4,5, 5,5 e 6,5 para os quatro metais estudados, no sistema individual (SI) e no sistema competitivo (SC), pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Solo	4,5			5,5			6,5		
	SI	SC	SI	SC	SI	SC	SI	SC	
LVA-1	Cu > Cd = Ni = Zn	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu = Zn = Cd > Ni	Cu = Cd > Zn = Ni	Cd = Zn = Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
LVA-2	Cu > Cd = Ni = Zn	Cu > Cd > Zn = Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Cu = Zn > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
LVA-3	Cu > Zn = Cd = Ni	Cu > Cd = Zn = Ni	Cu > Zn = Cd > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Zn = Cd > Cu > Ni	Zn = Cd > Cu > Ni	Zn = Cd > Cu > Ni	
LV-1	Cu > Cd > Zn = Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Zn > Cd > Ni	Cu = Zn > Cd > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
LV-2	Cu > Cd = Ni = Zn	Cu > Cd > Ni = Zn	Zn = Cd > Ni > Cu	Cu = Cd > Zn > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
LVef	Cu = Zn = Ni = Cd	Cu > Zn = Cd = Ni	Zn = Cu > Ni = Cd	Zn = Cu = Cd > Ni	Zn > Cd > Ni > Cu	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
LVwf	Cu > Ni > Cd > Zn	Cu > Cd = Zn > Ni	Zn = Cd > Ni > Cu	Cu = Cd > Zn > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
LA-1	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu = Zn = Cd > Ni	Cd = Cu > Zn > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
LA-2	Cu > Ni = Zn > Cd	Cu > Cd > Zn > Ni	Cd > Cu = Zn > Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
LAWf	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu = Zn > Cd > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
PVA-1	Cu > Cd > Zn = Ni	Cu > Cd > Zn = Ni	Cd = Zn = Cu = Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	
PVA-2	Cu > Cd = Ni > Zn	Cu > Cd > Ni = Zn	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd > Ni = Zn	Cd = Cu > Zn = Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
PVA-3	Cu > Cd = Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Zn = Ni	Cd = Cu = Ni = Zn	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
PVA-4	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cd = Cu = Zn > Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Ni > Zn	Cu = Cd > Ni > Zn	Cu = Cd > Ni > Zn	Cu = Cd > Ni > Zn	
PVA-5	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cd = Cu = Zn = Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	
PVA-6	Cu > Ni = Cd > Zn	Cu > Cd = Ni > Zn	Cu > Cd = Ni = Zn	Cu = Cd > Zn = Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	
PV-1	Cu > Cd > Ni = Zn	Cu > Cd = Ni > Zn	Cu = Cd > Ni = Zn	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	
PV-2	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd = Ni > Zn	Cu > Cd > Zn = Ni	Cu > Cd = Cu = Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
RQ	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd > Zn = Ni	Cd > Cu = Zn > Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Zn = Cd = Cu = Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
RL	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni = Zn	Cu = Cd > Zn = Ni	Cu > Cd > Ni = Zn	Zn = Cd = Cu = Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
RR	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu = Cd > Zn = Ni	Cu > Cd > Ni = Zn	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
NX	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Ni = Cd > Zn	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd > Zn = Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
NVef	Cu > Cd > Ni = Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu = Cd > Ni = Zn	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
GX	Cu > Cd > Ni = Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu = Cd > Ni = Zn	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
GM	Cu > Cd > Ni = Zn	Cu > Cd = Ni > Zn	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Ni > Cu	Cd = Zn > Ni > Cu	Cd = Zn > Ni > Cu	Cd = Zn > Ni > Cu	Cd = Zn > Ni > Cu	
OX	Cu > Cd > Ni > Zn	Cu > Cd > Ni > Zn	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Ni > Cu	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	Cd > Zn > Cu > Ni	
CX	Cu > Cd > Zn = Ni	Cu > Zn = Cd = Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Zn = Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	Cd = Zn > Cu > Ni	
SX	Cu > Cd = Ni > Zn	Cu > Cd = Ni = Zn	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Zn = Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	
TC	Cu > Cd > Zn = Ni	Cu > Cd = Ni > Zn	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Zn = Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	
MT	Cu > Cd > Zn = Ni	Cu > Cd > Zn > Ni	Cu > Cd = Zn > Ni	Cu = Cd = Zn = Ni	Cu = Cd > Zn = Ni	Cu = Cd > Zn = Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	Cu = Cd > Zn > Ni	

* Não foi atingido o pH 6,5 para esse solo.

Ao pH 5,5, as seqüências de preferência de adsorção não permitiram separar os quatro metais em uma ordem padronizada de seletividade (Tabela 14) pois a maioria dos metais foram adsorvidos de modo semelhante em ambos os sistemas. Na maioria das observações, o Cu predominou na seqüência de preferência adsortiva, enquanto o Ni foi o menos adsorvido. Para a maioria dos solos, houve predominância da adsorção de Zn em relação a de Ni, o que está em conformidade com a constante de hidrólise dos metais.

Em valor de pH 6,5, o Cd foi o mais adsorvido em quase todos os solos, e o Ni apresentou seqüência de preferência de adsorção semelhante àquela ao pH 5,5 (Tabela 14). Pode-se inferir que, numa situação de correção de acidez do solo por meio de calagem, pode haver um aumento na adsorção do Cd pelo solo e, conseqüentemente, diminuição de sua geodisponibilidade. Na seqüência de seletividade o Ni é um dos metais com menor retenção no que diz respeito aos minerais de argila e os óxidos de Fe. Fontes e Gomes (2003) estudaram a adsorção competitiva de metais em solos tropicais, ao pH natural do solo, e encontraram a seguinte seqüência de adsorção $Cr \sim Pb \gg Cu \gg Ni > Cd \sim Zn$ nos solos. Os autores concluíram que Cr, Cu e Pb são mais fortemente adsorvidos em relação ao Cd, Ni e Zn.

Morera et al. (2001) estudaram isotermas de adsorção competitiva de metais e encontraram seqüência de afinidade de metais em quatro solos com diferentes propriedades físico-químicas. A partir da inclinação inicial das isotermas os autores mostraram que os solos têm um grande número de sítios de superfície de alta afinidade pelo Pb e Cu em relação ao Cd, Ni e Zn. Num estudo de adsorção competitiva em quatro solos da Espanha, Covelo, Couce e Vega (2004) também observaram que o Pb, Cr, e Cu competem favoravelmente pelos sítios de adsorção com o Cd, Ni e Zn. Moreira (2004) estudou a adsorção individual e competitiva em 15 solos do Estado de São Paulo e encontrou a seguinte seqüência de afinidade para a maioria dos solos: $Cu > Zn > Ni > Cd$ no sistema individual e $Cu > Cd > Zn > Ni$ no sistema competitivo.

5 CONCLUSÕES

- As equações do modelo de Langmuir e de Freundlich foram adequadas para descrever a adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn;
- O Cu apresentou os maiores valores de adsorção máxima ($Ad_{máx}$) e constante de afinidade (K_L) derivados do modelo de Langmuir, assim como os maiores valores de capacidade adsortiva (K_F) e n para o modelo de Freundlich;
- Os parâmetros de $Ad_{máx}$ estimados pelos modelos de Langmuir e de K_F de Freundlich foram positivamente correlacionados com o pH, teor de argila e óxidos de Fe, de Al e de Mn. O parâmetro que mede a constante de afinidade dos solos (K_L) estimada pelo modelo de Langmuir correlacionou-se positivamente com os teores de óxidos de Fe, de Al e de Mn dos solos;
- Para todos os solos houve aumento na adsorção de Cd, Cu Ni e Zn à medida que aumentou o pH. Na maioria dos solos onde se obteve pH acima de 6,5 ocorreu diminuição na adsorção dos metais;
- As diferenças entre os sistemas individual e competitivo de adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn foram bastante reduzidas para a maioria dos solos;
- Ao pH 4,5 a seguinte seqüência de adsorção foi encontrada para a maioria dos solos: Cu > Cd > Ni > Zn. Por outro lado, ao pH 6,5, a seqüência de adsorção encontrada para a maioria dos solos foi Cd > Zn > Cu > Ni;
- A energia livre (ΔG_0) das reações de reações de adsorção dos metais no solo foram maiores nas concentrações mais baixas dos metais e nos solos que apresentaram os maiores teores de óxidos, argila e de MO. Maiores valores de ΔG_0 foram observados para Cu e Cd.

REFERÊNCIAS

- 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**, London, v. 32, p. 271-283, 1981.
- ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F; ALVARES, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 645-736.
- AGBENIN, J.O.; OLOJO, L.A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, p. 85-95, 2004.
- ALLEONI, L.R.F. **Química de Latossolos ácidos**. 2000. 121p. Tese (Livre-Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2000.
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros, In: VIDAL- TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v. 4, p. 1-42.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic and Professional, 1995. 368 p.
- AMACHER, M.C.; AMACHER, J.K.; SELIM, H.M.; ISKANDAR, I.K. Retention and release of metals by soils-evaluation of several models. **Geoderma**, Amsterdam, v. 38, p. 131-154, 1986.
- ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems **Applied Geochemistry**, Aberystwyth, v. 22 p. 2375–2380, 2007.
- ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 7, n. 1, p. 167-180, 2000.
- ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 17-27, 2002.

ATANASSOVA, I.D. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from bulgaria **Environmental Pollution**, Oxford, v. 87, p. 17-21, 1995.

BARROW, N.J.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.E.; QUIRK, J.P. Describing the adsorption of cooper, zinc and lead on a variable mineral surface. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 19, p. 309-321, 1981.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. **Soil Science**, New Brunswick, v. 153, n. 3, p. 195-204, 1992a.

_____. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption. **Soil Science**, New Brunswick, v. 153, p. 331-336, 1992b.

BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, p. 3229-3239, 1994.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329 p.

BRADL, H.B. Adsorption of heavy metals ions on soil and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 277, p. 1-18, 2004.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, New Brunswick, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CAMARGO, O.A.; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. Adsorção de níquel em Latossolos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, p. 125-129, 1989.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94 p.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 173-180.

CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; MOUTA, E.R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 1, p. 131-139, 2008.

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; ARNONE, A.D. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 15, p. 2087-2095, 2004.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 247 p.

CRESPO, A.A. Correlação e regressão In: CRESPO, A.A. **Estatística fácil**. 16. ed. São Paulo: Ed. Saraiva, 1998. p. 148-158.

COVELO, E.F.; COUCE, M.L.A.; VEGA, F.A. Competitive adsorption of cadmium, chromium copper, nickel, lead and zinc by humic Umbrisols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 19/20, p. 2709-2729, 2004.

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

DIAS, N.M.P. **Adsorção de cádmio em Latossolos ácidos paulistas**. 1999. 100 p. (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em Latossolos ácidos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 5, p. 829-834, 2003.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 297-304, 2001a.

_____. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001b.

DONG, D.; NELSON, Y.M.; SHULER, L.W.M.; GHIORSE, W.C. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 2, p. 427-436, 2000.

ECHEVERRIA, J.C.; MOREIRA, M.T; MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J.J Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 101, p. 275-284, 1998.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412 p.

FELIX, F.F. **Comportamento de cobre aplicado no solo por calda bordalesa**. 2005. 74 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

FILIUS, A.; STRECK, T.; RICHTER, J. Cadmium sorption and desorption in limited topsoils as influenced by pH: Isotherms and simulated leaching. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 1, p. 12-18, 1998.

FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, Aberystwyth, v. 18, p. 795-804, 2003.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communication of Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 17/18, p. 2939-2958, 2000.

FORBES, E.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, London, v. 27, p. 154-166, 1976.

FORD, R.G.; SCHINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, New York, v. 74, p. 41-62, 2001.

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

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 65, p. 1115-1121, 2001.

GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C.; CONDRON, L.M. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soil in New Zealand. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, n. 1, p. 127-137, 1999.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: VENNE, E.A. (Ed.). **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. chap. 9, p. 209-228.

HARTER, R.D. Competitive sorption of cobalt, copper and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 444-449, 1992.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, n. 3, p. 597-612, 2001.

HINZS, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 225-243, 2001.

IGLESIAS, C.S.M.; CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F. Efeito da natureza do eletrólito e da força iônica na energia livre da reação de adsorção de níquel em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 897-903, 2007.

JALALI, M.; MOHARRAMI, S. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, Amsterdam, v. 140, p. 156-163, 2007.

JAMES, R.O.; HEALY, T.W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v. 30, p. 65-81, 1972.

JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomedia: data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A. (Ed.). **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. chap. 1, p. 1-73.

JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1992. 315 p.

_____. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KUO, S.; BAKER, A.S. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, n. 5, p. 969-974, 1980.

LEE, S.Z.; ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; SPARKS, D.L.; SANDERS, P.F.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 30, p. 3418-3424, 1996.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soil**. New York: John Wiley, 1979. 439 p.

MACHADO, P.L.O.A.; PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.11, p.253-256, 1987.

MALAVOLTA, E. **Fertilizante e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

_____. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Soil Science**, New Brunswick, v. 10, p. 1-56, 1989.

_____. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, 1994. 415 p.

McGRATH, S.P.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 36, p. 794-798, 1985.

MELLIS, E.V. **Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratados com lodo de esgoto.** 173 p. 2006. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

MELLIS, E.V.; CRUZ, M.C.P.; CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter and iron oxides. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 61, n. 2, p.190-195, 2004.

MESQUITA, M.E.; SILVA, J.M.V. Preliminary study of pH effect in application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. **Geoderma**, Amsterdam, v. 106, p. 219-234, 2002.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**, 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 290 p.

MORAGHAN, J.T.; MASCAGNI JR., H.J. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: SSSA, 1991. p. 371-425.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** 2004. 108 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 113, p. 113-144, 2001.

MSAKY, J.J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils – Influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, Baltimore, v. 150, n. 2, p. 513-521, 1990.

MURALY, V.; AYLMOORE, LA.AG. Competitive adsorption during solute transport in soils. 2. Simulations of competitive adsorption. **Soil Science**, Baltimore, v. 135, p. 203-213, 1983.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre as características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 965-971, 2004.

OKAZAKI, M. TAKAMIDOH, K., YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different cationic limitities. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 32, p. 523-533, 1986.

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

PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 16, p. 971-986, 1985.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; DE LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4 p. 523-532, 2005.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; DE LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M.; FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 819-826, 2007.

PILS, J.R.V., KARATHANASIS, A.D., MUELLER, T.G. Concentration and distribution of six trace metals in northern Kentucky soils. **Soil & Sediment Contamination**, Philadelphia, v. 13, p. 37-51, 2004.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, p. 19-24, 1995.

POMBO, L.C.A.; SALGADO, V.; VOLKWEISS, S.; KLAMT, E. Adsorção de níquel por dois solos: Terra Bruna estruturada similar e Podzólico Vermelho-Amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 24, n. 5, p. 593-598, 1989.

PUNZ, W.F.; SIEGHARDT, H. The response of roots herbaceous plant species to heavy metals. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 85-98, 1993.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H. QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p. 181-188.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H. QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p. 189-199.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.). **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide, version 8.2**: software de análise estatística (software). Cary, 2001.

SILVEIRA, M.L.A. **Adsorção de cobre em latossolos ácidos paulistas**. 1999. 91 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 1999.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 26, p. 529-536, 2003.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Energia livre da reação de adsorção de cobre em Latossolos ácidos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 56, p. 1117-1122, 1999.

SINGH, B.R. Sulfate sorption by acid forest soils: 1. Sulfate adsorption isotherms and comparison of different equations in describing sulfate adsorption. **Soil Science**, Baltimore, v. 138, n. 3, p. 189-197, 1984.

SINGH, D.; McLAREN, R.J.; CAMERON, K.C. Desorption of native and added zinc from a range of New Zealand soil in relation to soil properties. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, p. 1253-1266, 1997.

SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO_3 and exchangeable ions. **Geoderma**, Amsterdam, v. 5, p. 219-227, 1971.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2004.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento de cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p.324-330, 2001

SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils In: _____. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. p. 99-139.

_____. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: _____. **Soil physical chemistry**. 2nd ed. New York: CRC Press, 1999. chap. 4, p. 135-192.

SPOSITO, G. Derivation of the Langmuir equation for ion exchange in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 43, n. 1 p. 197-198, 1979.

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

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge. I: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 260-264, 1982.

STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 145-186.

TAKAHASHI, Y.; IMAI, H. Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 29, p. 111-122, 1983.

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 48, p. 141-203, 1992.

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

YUAN, G. Defining the distribution coefficient of heavy metals introduced to soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 34, n. 15/16, p. 2315-2326, 2003.

ZASOSKY, R.J.; BURAU, R.G. Sorption and sorptive interactions of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 81-87, 1988.

ZHOU, L.X.; WONG, J.W.C. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, p.878-883, 2001.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela A1 - Cádmio adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio		Adsorvido	Cd Adsorvido		Energia Livre
		-----mg L ⁻¹ -----	%		Observado	Langmuir	
LVA - 1	0	0,11	0,0	-1,08	0,00	0,69	0,00
	10	6,97	30,3	30,31	27,66	30,78	-893,00
	25	17,11	31,6	78,95	66,96	69,69	-938,66
	50	38,31	23,4	116,89	145,85	145,15	-658,63
	100	74,33	25,7	256,72	270,37	265,31	-733,82
	200	147,57	26,2	524,31	492,20	495,21	-751,97
LVA - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	4,24	57,6	57,55	41,54	60,05	-2119,51
	25	13,98	44,1	110,21	113,11	111,60	-1437,81
	50	31,79	36,4	182,14	195,28	171,07	-1120,43
	100	73,91	26,1	260,88	289,34	265,30	-747,70
	200	162,70	18,7	373,01	360,93	399,87	-510,55
LVA - 3	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	3,73	62,7	62,71	63,44	70,39	-2439,86
	25	13,18	47,3	118,20	153,42	125,82	-1583,48
	50	28,26	43,5	217,38	218,76	178,71	-1411,09
	100	66,47	33,5	335,34	278,29	264,85	-1010,32
	200	169,14	15,4	308,63	317,03	407,00	-414,56
LV - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,19	98,1	98,12	55,12	122,09	-9826,82
	25	0,99	96,0	240,10	233,45	225,65	-7987,24
	50	3,63	92,7	463,68	521,74	365,04	-6486,09
	100	19,33	80,7	806,72	835,70	677,62	-4065,38
	200	105,13	47,4	948,65	942,84	1268,08	-1590,59
LV - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,000	0,00	0,00
	10	1,26	87,4	87,38	61,30	98,37	-5120,63
	25	4,91	80,4	200,91	200,51	193,52	-4026,15
	50	12,95	74,1	370,54	391,33	313,65	-3342,15
	100	41,36	58,6	586,45	651,47	559,28	-2183,94
	200	117,62	41,2	823,76	810,71	941,26	-1312,94
LVef	0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,00
	10	0,00	100,0	100,00	0,00	0,00	0,00
	25	0,02	99,9	249,81	95,87	250,98	-17710,98
	50	0,03	99,9	499,68	158,92	311,00	-18154,59
	100	0,18	99,8	998,16	822,32	641,74	-15575,43
	200	1,00	99,5	1990,02	3025,94	1298,88	-13110,74
	300	2,27	99,2	2977,31	4584,38	1830,27	-12080,84
	500	8,07	98,4	4919,32	6460,37	3107,34	-10207,05
	800	35,76	95,5	7642,41	7375,01	5783,99	-7686,86
LVwf	0	0,03	0,0	0,00	2,46	23,74	0,00
	10	0,77	92,3	92,28	62,88	109,87	-6333,79
	25	2,74	89,0	222,59	192,56	197,71	-5467,72
	50	9,50	81,0	405,02	453,95	351,90	-4108,19
	100	32,81	67,2	671,85	745,68	625,47	-2756,09
	200	107,33	46,3	926,71	911,30	1083,80	-1539,49
LA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,54	94,6	94,62	59,50	110,72	-7227,47
	25	1,93	92,3	230,68	189,87	204,89	-6332,87
	50	7,29	85,4	427,07	502,38	388,50	-4761,42
	100	24,30	75,7	756,97	858,90	693,63	-3498,83
	200	88,20	55,9	1118,04	1101,78	1290,41	-2025,11
LA - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	4,19	58,1	58,13	42,92	65,08	-2153,35
	25	13,21	47,2	117,89	104,49	103,81	-1577,66
	50	33,53	32,9	164,72	175,13	151,56	-988,47
	100	79,66	20,3	203,44	234,93	215,41	-562,59
	200	171,75	14,1	282,47	271,00	294,34	-376,59
LAWf	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,01	89,9	89,87	49,03	90,03	-5664,45
	25	4,45	82,2	205,47	191,41	203,16	-4267,36
	50	13,47	73,1	365,32	447,21	373,21	-3244,37
	100	35,46	64,5	645,36	757,25	635,35	-2564,04
	200	92,67	53,7	1073,33	1026,13	1077,02	-1902,81

Tabela A2 - Cádmio adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Cd Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%		mg kg ⁻¹		J mol ⁻¹
PVA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,53	84,7	84,69	39,86	91,71	-4641,61
	25	5,78	76,9	192,16	129,62	158,91	-3620,44
	50	24,54	50,9	254,56	340,82	288,92	-1759,96
	100	59,56	40,4	404,44	483,68	416,88	-1281,86
	200	138,15	30,9	618,52	580,76	590,40	-915,14
PVA - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,82	91,8	91,81	54,59	106,94	-6189,86
	25	3,93	84,3	210,73	198,16	191,39	-4578,35
	50	13,75	72,5	362,45	392,44	304,79	-3192,22
	100	49,18	50,8	508,18	546,70	489,10	-1755,23
	200	138,49	30,8	615,14	606,38	718,27	-909,10
PVA - 3	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0
	10	0,02	99,8	99,82	17,25	94,44	-15690,11
	25	0,24	99,0	247,61	210,83	284,11	-11506,00
	50	0,79	98,4	492,11	558,48	470,72	-10263,10
	100	3,84	96,2	961,61	1293,51	918,36	-8063,18
	200	19,41	90,3	1805,86	1779,29	1820,86	-5768,70
PVA - 4	0	0,00	0,0	0,00	0,08	7,94	0,00
	10	0,20	98,0	97,98	38,14	109,01	-9649,73
	25	1,18	95,3	238,22	194,01	228,53	-7557,00
	50	4,40	91,2	455,98	510,80	397,58	-6010,41
	100	20,48	79,5	795,15	960,69	758,40	-3921,56
	200	80,42	59,8	1195,83	1171,07	1346,93	-2253,50
PVA - 5	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,04	99,6	99,61	31,69	102,12	-13722,77
	25	0,23	99,1	247,66	176,97	239,52	-11549,17
	50	1,10	97,8	488,96	630,43	499,88	-9431,76
	100	3,97	96,0	960,35	1257,59	917,50	-7983,30
	200	17,95	91,0	1820,46	1794,06	1879,77	-5962,11
PVA - 6	0	0,02	0,0	0,00	16,79	77,85	0,00
	10	0,07	99,3	99,26	55,48	129,22	-11291,06
	25	0,32	98,7	246,79	213,94	237,11	-10636,50
	50	1,04	97,9	489,65	527,47	385,72	-9615,18
	100	4,95	95,0	950,46	1098,44	738,61	-7470,93
	200	51,10	74,4	1488,96	1480,95	1945,40	-4907,06
PV - 1	0	0,04	0,0	0,00	1,15	13,55	0,00
	10	2,27	77,3	77,32	61,25	88,48	-3669,68
	25	7,78	68,9	172,21	167,26	155,88	-2887,45
	50	22,21	55,6	277,89	311,37	252,43	-2007,05
	100	57,28	42,7	427,23	435,08	390,11	-1378,37
	200	148,16	25,9	518,40	514,51	603,74	-742,08
PV - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,11	98,9	98,91	49,44	111,71	-11172,25
	25	0,46	98,2	245,39	192,09	227,93	-9877,95
	50	1,77	96,5	482,29	570,15	444,10	-8262,18
	100	6,65	93,4	933,53	1158,15	855,13	-6705,34
	200	32,89	83,6	1671,15	1651,86	1888,09	-4465,21
RQ	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	6,61	33,9	33,86	20,19	32,72	-1022,66
	25	19,29	22,9	57,14	50,47	55,02	-641,90
	50	42,44	15,1	75,56	88,11	80,70	-405,24
	100	89,96	10,0	100,38	131,13	116,22	-261,65
	200	181,21	9,4	187,94	168,04	163,29	-244,08
RL	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,28	97,2	97,19	58,13	109,37	-8832,44
	25	1,11	95,5	238,85	208,81	225,31	-7692,74
	50	3,64	92,7	463,56	531,44	419,46	-6477,92
	100	12,50	87,5	875,05	1026,96	800,89	-5144,24
	200	51,71	74,1	1482,87	1448,63	1687,71	-3345,53

Tabela A3 - Cádmiu adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Cd Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%	mg kg ⁻¹			J mol ⁻¹
RR	0	0,05	0,0	0,00	9,01	52,00	0,00
	10	0,31	96,9	96,92	53,44	116,83	-8606,40
	25	1,17	95,3	238,26	182,48	212,12	-7564,60
	50	4,44	91,1	455,57	496,37	383,98	-5987,26
	100	20,67	79,3	793,29	963,84	762,12	-3899,14
	200	79,39	60,3	1206,09	1190,97	1388,70	-2285,25
NX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,09	99,1	99,13	71,81	128,00	-11746,36
	25	0,29	98,8	247,06	223,59	235,22	-10987,47
	50	0,84	98,3	491,62	522,20	395,83	-10114,41
	100	3,17	96,8	968,32	1115,87	767,26	-8538,34
	200	26,58	86,7	1734,23	1743,24	2210,53	-4991,95
NVef	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,07	99,3	99,26	78,95	142,10	-12138,09
	25	0,12	99,5	248,76	129,12	184,58	-13123,54
	50	0,74	98,5	492,63	584,23	453,91	-10431,77
	100	2,60	97,4	974,00	1195,94	858,22	-9027,11
	200	15,81	92,1	1841,95	1828,35	2135,58	-6277,41
GX	0	0,05	0,0	0,00	7,63	31,56	0,00
	10	0,60	94,0	93,96	87,74	129,78	-6943,75
	25	2,31	90,8	226,90	293,58	278,13	-5890,19
	50	2,06	95,9	479,42	266,45	260,44	-7890,86
	100	14,66	85,3	853,45	975,06	794,09	-4749,84
	200	55,43	72,3	1445,72	1433,05	1690,30	-3173,95
GM	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,68	93,2	93,20	63,21	107,28	-6647,31
	25	2,80	88,8	222,01	221,22	214,24	-5416,21
	50	7,94	84,1	420,57	461,00	356,84	-4550,54
	100	26,83	73,2	731,75	788,18	647,14	-3254,57
	200	98,22	50,9	1017,78	1006,60	1220,92	-1758,81
OX	0	0,08	0,0	0,00	3,66	18,37	0,00
	10	1,16	88,4	88,42	53,75	87,05	-5332,89
	25	6,01	76,0	189,88	235,58	222,57	-3524,91
	50	13,08	73,8	369,22	417,64	346,59	-3317,06
	100	30,68	69,3	693,19	670,65	563,47	-2922,37
	200	101,80	49,1	982,03	978,22	1116,11	-1670,37
CX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	4,41	55,9	55,91	49,94	60,88	-2025,48
	25	12,46	50,2	125,41	123,55	116,48	-1722,47
	50	30,95	38,1	190,47	238,66	205,63	-1186,13
	100	59,92	40,1	400,76	342,64	310,66	-1266,59
	200	152,83	23,6	471,65	477,86	557,53	-665,25
SX	0	0,06	0,0	0,00	8,69	44,82	0,00
	10	0,35	96,5	96,49	50,67	106,93	-8284,04
	25	1,62	93,5	233,82	206,63	224,28	-6771,93
	50	5,23	89,5	447,73	503,05	396,09	-5585,18
	100	20,05	80,0	799,55	958,55	760,05	-3975,21
	200	72,94	63,5	1270,58	1247,54	1421,87	-2494,79
TC	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,47	85,3	85,29	61,05	99,88	-4740,16
	25	5,42	78,3	195,83	178,34	171,93	-3782,79
	50	18,05	63,9	319,46	357,75	283,93	-2519,52
	100	53,00	47,0	470,00	499,86	444,74	-1570,32
	200	141,99	29,0	580,11	573,64	670,57	-847,30
MT	0	0,02	0,0	0,00	23,12	76,45	0,00
	10	0,05	99,5	99,48	52,08	114,92	-12987,25
	25	0,24	99,0	247,62	216,42	242,31	-11507,91
	50	0,77	98,5	492,26	563,06	432,83	-10309,37
	100	2,81	97,2	971,93	1163,98	816,41	-8837,53
	200	20,13	89,9	1798,73	1789,90	2154,48	-5679,55

Tabela A4 - Cobre adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Cu Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%		mg kg ⁻¹		J mol ⁻¹
LVA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	3,28	67,2	67,21	41,63	70,55	-2757,77
	25	13,72	45,1	112,85	114,30	110,72	-1484,91
	50	33,56	32,9	164,40	169,17	146,77	-986,09
	100	81,14	18,7	188,60	210,03	193,82	-516,93
	200	176,25	11,9	237,52	231,30	247,47	-312,70
LVA - 2	0	0,03	0,0	0,00	0,98	24,37	0,00
	10	1,00	90,0	90,04	31,52	91,47	-5705,91
	25	6,09	75,6	189,10	155,02	180,73	-3492,92
	50	20,70	58,6	293,03	337,40	286,27	-2181,65
	100	61,08	38,9	389,20	499,34	430,03	-1219,36
	200	137,91	31,0	620,89	578,64	584,10	-919,39
LVA - 3	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,64	93,6	93,60	44,99	109,96	-6800,59
	25	3,03	87,9	219,73	163,30	178,89	-5221,74
	50	18,64	62,7	313,64	398,28	315,95	-2441,02
	100	52,15	47,9	478,52	485,33	436,01	-1610,41
	200	146,96	26,5	530,39	526,63	603,02	-762,18
LV - 1	0	0,01	0,0	0,00	5,01	66,85	0,00
	10	0,09	99,1	99,13	52,69	142,09	-11742,91
	25	0,30	98,8	247,01	161,31	209,69	-10943,89
	50	1,55	96,9	484,45	501,67	351,71	-8584,36
	100	15,70	84,3	843,01	917,96	726,95	-4579,67
	200	100,09	50,0	999,08	994,45	1300,55	-1712,15
LV - 2	0	0,08	0,0	0,00	14,19	89,48	0,00
	10	0,20	98,0	98,02	33,48	119,87	-9697,41
	25	0,94	96,2	240,58	139,40	201,06	-8110,36
	50	6,35	87,3	436,54	495,49	378,82	-5105,62
	100	33,60	66,4	664,03	775,40	658,77	-2697,82
	200	113,22	43,4	867,84	854,45	986,05	-1407,41
LVef	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,06	99,4	99,37	161,67	197,67	-12551,14
	25	0,11	99,5	248,85	292,15	311,70	-13317,48
	50	0,19	99,6	498,06	482,74	462,04	-13735,57
	100	0,36	99,6	996,40	857,54	735,54	-13918,72
	200	0,66	99,7	1993,39	1460,78	1161,86	-14127,47
	300	1,16	99,6	2988,41	2284,09	1770,86	-13742,33
	500	3,76	99,2	4962,40	4738,20	4285,58	-12095,07
	800	20,18	97,5	7798,22	7762,03	15134,38	-9102,15
LVwf	0	0,02	0,0	0,00	6,54	68,82	0,00
	10	0,13	98,7	98,67	34,47	122,05	-10675,92
	25	0,64	97,4	243,56	147,19	208,12	-9048,44
	50	4,05	91,9	459,53	522,41	387,98	-6218,42
	100	24,35	75,7	756,52	874,43	712,87	-3494,26
	200	101,89	49,1	981,07	973,99	1158,14	-1668,05
LA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,54	94,6	94,62	59,50	110,72	-7674,84
	25	1,93	92,3	230,68	189,87	204,89	-7259,60
	50	7,29	85,4	427,07	502,38	388,50	-5862,68
	100	24,30	75,7	756,97	858,90	693,63	-4136,80
	200	88,20	55,9	1118,04	1101,78	1290,41	-1699,98
LA - 2	0	0,01	0,0	0,00	0,26	20,64	0,00
	10	1,34	86,6	86,60	42,83	91,68	-4970,57
	25	8,56	65,8	164,38	164,58	155,52	-2650,42
	50	27,41	45,2	225,94	258,29	216,66	-1487,18
	100	70,07	29,9	299,28	306,58	283,13	-879,65
	200	166,79	16,6	332,10	329,54	362,51	-449,12
LAWf	0	0,03	0,0	0,00	7,46	84,42	0,00
	10	0,08	99,2	99,16	21,90	117,71	-11824,64
	25	0,57	97,7	244,33	130,33	210,46	-9363,65
	50	4,69	90,6	453,09	532,69	400,01	-5852,92
	100	27,93	72,1	720,74	823,77	688,00	-3155,10
	200	109,64	45,2	903,64	897,58	1042,67	-1486,90

Tabela A5 - Cobre adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Cu Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%		mg kg ⁻¹		J mol ⁻¹
PVA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,39	86,1	86,15	115,53	99,48	-4888,95
	25	8,92	64,3	160,84	188,16	141,44	-2550,06
	50	29,02	42,0	209,79	204,55	176,79	-1345,50
	100	78,08	21,9	219,17	209,64	213,15	-611,90
	200	179,01	10,5	209,87	211,39	249,34	-274,19
PVA - 2	0	0,01	0,0	0,00	0,63	28,87	0,00
	10	0,77	92,3	92,28	64,13	114,19	-6335,03
	25	3,39	86,4	216,05	190,63	174,93	-4938,49
	50	17,68	64,6	323,23	359,08	281,36	-2571,68
	100	58,38	41,6	416,17	420,68	396,91	-1331,03
	200	155,76	22,1	442,37	441,23	526,54	-618,31
PVA - 3	0	0,04	0,0	0,00	29,82	71,28	0,00
	10	0,15	98,5	98,52	104,22	143,91	-10426,43
	25	0,33	98,7	246,67	220,27	224,11	-10678,79
	50	0,87	98,3	491,29	485,93	377,97	-10016,75
	100	2,80	97,2	972,04	1000,75	712,72	-8847,29
	200	24,55	87,7	1754,54	1740,36	2323,51	-5188,67
PVA - 4	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,09	99,1	99,14	26,63	112,65	-11756,99
	25	0,74	97,0	242,57	193,62	237,30	-8697,25
	50	3,06	93,9	469,44	514,38	387,13	-6913,08
	100	19,51	80,5	804,95	932,83	735,18	-4042,73
	200	93,54	53,2	1064,58	1059,57	1264,65	-1879,54
PVA - 5	0	0,03	0,0	0,00	32,96	73,30	0,00
	10	0,10	99,0	98,97	101,87	141,20	-11321,54
	25	0,22	99,1	247,82	205,18	215,99	-11723,66
	50	0,65	98,7	493,45	513,94	401,18	-10722,73
	100	1,99	98,0	980,05	1040,33	751,89	-9682,35
	200	15,39	92,3	1846,06	1843,79	2380,50	-6342,63
PVA - 6	0	0,06	0,0	0,00	53,49	109,189	0,00
	10	0,13	98,7	98,68	121,165	167,742	-11027,94
	25	0,22	99,1	247,78	195,482	217,920	-11802,71
	50	0,51	99,0	494,95	392,405	329,007	-11050,56
	100	2,61	97,4	973,91	1085,854	750,034	-8911,34
	200	24,16	87,9	1758,35	1747,610	2292,760	-6047,81
PV - 1	0	0,01	0,0	0,00	0,64	21,46	0,00
	10	1,46	85,4	85,42	61,20	97,59	-4762,38
	25	7,06	71,8	179,44	185,48	161,64	-3128,85
	50	23,17	53,7	268,25	293,41	236,49	-1901,93
	100	64,71	35,3	352,91	350,76	328,48	-1076,58
	200	162,46	18,8	375,41	375,40	441,00	-514,20
PV - 2	0	0,01	0,0	0,00	11,29	65,19	0,00
	10	0,06	99,4	99,38	56,56	133,53	-12553,20
	25	0,18	99,3	248,23	151,29	210,60	-12246,42
	50	0,77	98,5	492,34	510,97	400,19	-10335,69
	100	4,33	95,7	956,67	1239,25	854,90	-7763,75
	200	31,33	84,3	1686,66	1683,08	2033,55	-4584,74
RQ	0	0,05	0,0	0,00	0,67	19,25	0,00
	10	4,23	57,7	57,72	42,79	62,88	-2129,37
	25	15,39	38,4	96,11	93,34	88,67	-1200,18
	50	37,69	24,6	123,06	126,95	112,53	-698,81
	100	86,20	13,8	137,95	147,59	140,23	-367,16
	200	183,90	8,1	161,05	158,20	171,54	-207,65
RL	0	0,04	0,0	0,00	9,42	50,03	0,00
	10	0,19	98,1	98,11	45,14	106,80	-9819,73
	25	1,04	95,8	239,60	220,07	241,05	-7864,69
	50	3,10	93,8	468,96	513,34	406,11	-6874,48
	100	13,08	86,9	869,20	1052,20	806,55	-5031,02
	200	56,38	71,8	1436,18	1404,48	1619,17	-3131,76

Tabela A6 - Cobre adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Cu Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	-----mg L ⁻¹ -----		%	-----mg kg ⁻¹ -----			J mol ⁻¹
RR	0	0,00	0,0	0,00	0,00	2,64	0,00
	10	0,25	97,5	97,54	48,35	114,54	-9164,74
	25	1,49	94,0	235,10	237,25	232,94	-6975,22
	50	4,44	91,1	455,63	487,08	358,06	-5990,61
	100	22,50	77,5	775,03	850,64	678,79	-3689,79
	200	100,71	49,6	992,92	991,91	1225,20	-1696,98
NX	0	0,04	0,0	0,00	34,53	53,89	0,00
	10	0,18	98,2	98,21	154,87	169,04	-9949,40
	25	0,33	98,7	246,71	271,25	264,76	-10713,92
	50	0,47	99,1	495,34	369,38	342,92	-11562,68
	100	0,90	99,1	991,04	630,50	555,75	-11661,08
	200	7,52	96,2	1924,83	1941,73	2675,44	-8115,61
NVef	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,03	99,7	99,66	180,14	231,18	-14088,85
	25	0,03	99,9	249,68	170,81	225,13	-16499,06
	50	0,06	99,9	499,36	317,12	309,80	-16481,72
	100	0,26	99,7	997,36	881,40	591,64	-14686,90
	200	6,28	96,9	1937,23	1933,93	2510,65	-8561,35
GX	0	0,05	0,0	0,00	7,40	36,74	0,00
	10	0,43	95,7	95,71	62,38	111,59	-7790,62
	25	1,49	94,0	235,06	196,69	211,48	-6968,54
	50	5,35	89,3	446,51	523,50	406,31	-5528,49
	100	17,45	82,6	825,53	945,94	744,32	-4318,60
	200	69,51	65,2	1304,95	1290,87	1510,47	-2614,17
GM	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,05	99,5	99,46	40,59	116,67	-12891,85
	25	0,28	98,9	247,17	191,21	234,95	-11084,16
	50	1,33	97,3	486,73	630,19	453,20	-8975,32
	100	4,27	95,7	957,28	1102,97	744,77	-7798,82
	200	41,15	79,4	1588,49	1582,69	1950,35	-3910,62
OX	0	0,00	0,0	0,00	0,01	1,45	0,00
	10	0,38	96,2	96,16	60,68	115,02	-8065,01
	25	1,35	94,6	236,47	193,00	212,24	-7213,71
	50	4,63	90,7	453,72	495,70	385,81	-5886,58
	100	18,93	81,1	810,67	971,31	765,13	-4116,34
	200	72,25	63,9	1277,47	1259,87	1466,91	-2518,29
CX	0	0,10	0,0	0,00	3,84	37,69	0,00
	10	1,06	89,4	89,44	38,26	92,27	-5559,38
	25	6,36	74,6	186,40	175,68	182,53	-3385,56
	50	20,35	59,3	296,47	345,72	283,98	-2223,05
	100	57,25	42,7	427,47	482,54	420,69	-1379,40
	200	142,77	28,6	572,27	555,12	595,34	-833,69
SX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,14	98,6	98,57	37,66	111,27	-10512,32
	25	0,99	96,0	240,05	221,77	241,05	-7974,45
	50	3,27	93,5	467,27	515,13	387,22	-6743,20
	100	16,33	83,7	836,71	957,16	734,10	-4482,40
	200	82,84	58,6	1171,64	1157,00	1401,04	-2180,20
TC	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,28	87,2	87,20	54,13	102,91	-5084,74
	25	4,89	80,4	201,05	162,93	168,59	-4033,29
	50	19,07	61,9	309,34	345,85	278,06	-2384,71
	100	58,19	41,8	418,15	467,85	419,23	-1339,44
	200	146,68	26,7	533,16	521,99	589,15	-766,84
MT	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,03	99,7	99,69	137,48	180,50	-14298,05
	25	0,05	99,8	249,55	194,69	219,94	-15631,59
	50	0,10	99,8	499,05	373,93	325,81	-15491,14
	100	0,44	99,6	995,55	1061,24	730,39	-13395,11
	200	4,81	97,6	1951,88	1946,89	2544,15	-9218,81

Tabela A7 - Níquel adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Ni Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%	mg kg ⁻¹			J mol ⁻¹
LVA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	7,25	27,5	27,45	27,28	29,57	-793,76
	25	20,22	19,1	47,85	59,65	52,16	-525,43
	50	40,81	18,4	91,86	89,73	76,98	-502,12
	100	85,42	14,6	145,83	120,99	115,90	-389,86
	200	185,91	7,0	140,89	146,18	178,32	-180,68
LVA - 2	0	0,01	0,0	0,00	0,27	10,84	0,00
	10	5,66	43,4	43,43	57,39	50,19	-1409,25
	25	17,93	28,3	70,71	82,57	66,82	-822,31
	50	40,01	20,0	99,93	92,95	81,53	-551,48
	100	89,27	10,7	107,33	98,50	99,49	-280,83
	200	190,09	5,0	99,10	101,10	120,00	-125,69
LVA - 3	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	3,64	63,6	63,61	36,92	68,44	-2500,30
	25	11,51	54,0	134,88	98,20	111,40	-1917,99
	50	33,83	32,3	161,73	198,84	175,74	-966,54
	100	77,77	22,2	222,25	283,56	249,93	-621,70
	200	162,62	18,7	373,78	342,10	341,45	-511,72
LV - 1	0	0,01	0,0	0,00	0,96	24,25	0,00
	10	0,65	93,5	93,54	56,92	113,67	-6775,37
	25	2,90	88,4	220,96	200,72	198,50	-5324,74
	50	10,06	79,9	399,45	413,18	314,70	-3967,10
	100	44,21	55,8	557,90	618,58	545,11	-2018,86
	200	130,81	34,6	691,91	684,95	815,22	-1050,15
LV - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,97	80,3	80,30	50,44	89,25	-4018,52
	25	7,47	70,1	175,30	154,69	158,31	-2987,90
	50	21,93	56,1	280,70	302,14	251,56	-2038,55
	100	62,57	37,4	374,33	444,20	394,85	-1159,86
	200	145,82	27,1	541,82	519,45	568,12	-781,49
LVef	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,10	99,0	99,03	57,33	168,31	-11475,13
	25	0,24	99,1	247,64	138,23	270,21	-11532,34
	50	0,49	99,0	495,08	281,59	398,97	-11428,14
	100	1,31	98,7	986,93	695,73	669,42	-10727,45
	200	5,40	97,3	1946,02	2130,59	1419,38	-8934,47
	300	14,78	95,1	2852,16	3663,54	2420,97	-7445,52
	500	53,36	89,3	4466,41	5227,46	4779,91	-5534,40
	800	178,76	77,7	6212,41	5905,20	9071,98	-3706,57
LVwf	0	0,05	0,0	0,00	2,08	26,65	0,00
	10	1,36	86,4	86,41	51,89	97,34	-4935,77
	25	6,10	75,6	188,95	178,41	175,38	-3487,09
	50	18,02	64,0	319,78	331,55	268,09	-2523,96
	100	58,39	41,6	416,11	476,34	425,01	-1330,78
	200	144,69	27,7	553,06	539,03	606,59	-800,63
LA - 1	0	0,03	0,0	0,00	1,49	20,32	0,00
	10	1,23	87,7	87,68	53,82	99,85	-5180,16
	25	4,67	81,3	203,35	170,38	178,22	-4152,10
	50	16,38	67,2	336,21	383,35	307,76	-2760,35
	100	49,83	50,2	501,69	575,76	499,36	-1722,78
	200	130,28	34,9	697,23	678,76	758,52	-1060,23
LA - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	5,18	48,2	48,17	18,55	43,39	-1625,36
	25	17,70	29,2	72,98	54,39	70,14	-853,81
	50	41,54	16,9	84,64	100,53	97,90	-458,72
	100	90,67	9,3	93,32	152,65	132,85	-242,30
	200	175,14	12,4	248,56	193,56	171,86	-328,24
LAWf	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,47	85,3	85,26	61,52	101,16	-4735,26
	25	5,88	76,5	191,17	180,19	168,35	-3578,36
	50	19,00	62,0	309,98	324,85	259,18	-2393,02
	100	59,74	40,3	402,62	430,56	395,06	-1274,29
	200	151,93	24,0	480,74	474,24	556,98	-680,00

Tabela A8 - Níquel adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Ni Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%	mg kg ⁻¹			J mol ⁻¹
PVA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	4,23	57,7	57,69	21,20	58,12	-2127,49
	25	14,56	41,8	104,38	60,97	85,79	-1336,74
	50	39,57	20,9	104,34	118,51	117,53	-578,93
	100	89,97	10,0	100,28	171,25	152,25	-261,38
	200	173,30	13,3	266,98	205,81	187,16	-354,40
PVA - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	2,11	79,0	78,95	38,90	85,25	-3854,22
	25	8,77	64,9	162,30	127,14	142,70	-2591,05
	50	27,58	44,8	224,18	248,65	215,81	-1471,35
	100	72,96	27,0	270,43	343,95	306,60	-779,86
	200	157,71	21,1	422,88	393,18	404,98	-587,55
PVA - 3	0	0,04	0,0	0,00	5,56	24,66	0,00
	10	0,40	96,0	95,99	59,07	102,26	-7956,78
	25	1,41	94,4	235,92	192,88	215,95	-7115,86
	50	4,47	91,1	455,33	504,24	429,27	-5974,27
	100	17,61	82,4	823,87	1131,76	971,12	-4295,10
	200	36,52	81,7	1634,78	1448,92	1498,71	-4205,80
PVA - 4	0	0,05	0,0	0,00	3,98	36,40	0,00
	10	0,77	92,3	92,26	52,57	105,49	-6329,94
	25	3,66	85,4	213,40	198,20	197,03	-4752,12
	50	12,28	75,4	377,18	413,86	320,54	-3472,45
	100	44,13	55,9	558,73	620,85	536,01	-2023,47
	200	128,05	36,0	719,55	710,70	822,55	-1102,97
PVA - 5	0	0,04	0,0	0,00	8,16	41,82	0,00
	10	0,29	97,1	97,12	54,58	111,02	-8774,78
	25	1,03	95,9	239,74	179,12	211,13	-7899,10
	50	4,20	91,6	457,98	548,35	431,00	-6125,20
	100	14,85	85,2	851,53	1048,76	816,29	-4717,72
	200	55,09	72,5	1449,07	1423,34	1584,88	-3188,93
PVA - 6	0	0,06	0,0	0,00	12,85	56,84	0,00
	10	0,31	96,9	96,93	60,53	118,61	-11733,83
	25	1,14	95,5	238,63	200,13	217,68	-8581,19
	50	3,71	92,6	462,90	490,86	376,87	-6753,74
	100	16,86	83,1	831,38	982,68	760,83	-4742,70
	200	73,33	63,3	1266,69	1256,06	1504,85	-2844,65
PV - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	2,98	70,2	70,20	40,23	76,02	-2994,04
	25	10,12	59,5	148,81	114,43	128,59	-2237,17
	50	28,84	42,3	211,57	228,80	201,75	-1360,73
	100	74,96	25,0	250,37	342,66	304,22	-712,78
	200	154,40	22,8	455,97	408,00	415,07	-640,00
PV - 2	0	0,01	0,0	0,00	1,77	20,55	0,00
	10	0,41	95,9	95,88	51,36	106,83	-7887,35
	25	1,74	93,1	232,63	192,90	214,33	-6595,59
	50	6,41	87,2	435,93	514,16	403,11	-5081,88
	100	22,18	77,8	778,25	919,00	735,19	-3725,43
	200	78,07	61,0	1219,31	1192,06	1351,94	-2326,80
RQ	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	8,25	17,5	17,54	17,72	18,43	-477,01
	25	22,11	11,6	28,90	37,55	32,62	-303,88
	50	44,49	11,0	55,06	56,44	48,91	-288,56
	100	89,60	10,4	104,04	75,28	73,35	-271,74
	200	191,41	4,3	85,94	91,26	113,83	-108,63
RL	0	0,08	0,0	0,00	5,62	26,42	0,00
	10	0,98	90,2	90,22	66,64	103,92	-5750,62
	25	3,22	87,1	217,85	195,58	198,35	-5072,77
	50	9,44	81,1	405,60	442,01	355,97	-4123,23
	100	30,14	69,9	698,57	799,28	668,65	-2966,12
	200	91,27	54,4	1087,33	1061,23	1220,25	-1940,46

Tabela A9 - Níquel adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Ni Adsorvido		Energia Livre	
				Observado	Langmuir		
	-----mg L ⁻¹ -----		%	-----	-----mg kg ⁻¹ -----	J mol ⁻¹	
RR	0	0,07	0,0	0,00	4,10	29,38	0,00
	10	1,18	88,2	88,24	60,89	103,01	-5294,33
	25	4,26	83,0	207,43	184,75	184,49	-4378,83
	50	13,74	72,5	362,61	398,06	313,68	-3195,14
	100	44,55	55,5	554,53	620,50	534,46	-2000,08
	200	124,85	37,6	751,50	738,94	852,44	-1165,47
NX	0	0,02	0,0	0,00	5,98	33,00	0,00
	10	0,31	96,9	96,85	82,44	129,66	-8556,19
	25	0,81	96,8	241,94	195,58	209,88	-8495,91
	50	2,55	94,9	474,47	490,67	378,79	-7357,89
	100	10,31	89,7	896,93	1029,63	773,96	-5620,46
	200	53,77	73,1	1462,28	1454,92	1803,21	-3248,95
NVef	0	0,01	0,0	0,00	3,61	38,38	0,00
	10	0,13	98,7	98,75	39,65	112,04	-10832,85
	25	0,64	97,5	243,63	182,71	230,31	-9076,04
	50	2,31	95,4	476,91	506,63	407,39	-7606,07
	100	12,43	87,6	875,73	1126,32	858,63	-5157,74
	200	53,00	73,5	1470,05	1432,42	1632,44	-3284,96
GX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,27	87,3	87,32	63,07	97,32	-5107,69
	25	4,42	82,3	205,77	193,29	192,27	-4284,10
	50	12,43	75,1	375,66	415,42	337,73	-3441,87
	100	36,33	63,7	636,69	712,91	605,83	-2504,34
	200	103,59	48,2	964,08	940,45	1072,39	-1627,15
GM	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,29	87,1	87,07	56,93	98,93	-5059,40
	25	5,44	78,2	195,58	185,65	177,30	-3771,26
	50	17,72	64,6	322,79	362,86	286,34	-2565,64
	100	52,52	47,5	474,79	504,19	445,10	-1592,77
	200	141,78	29,1	582,25	576,13	666,12	-851,04
OX	0	0,04	0,0	0,00	1,72	15,94	0,00
	10	2,36	76,4	76,38	84,46	97,21	-3569,76
	25	7,62	69,5	173,79	199,69	163,54	-2938,30
	50	17,39	65,2	326,06	304,50	235,91	-2611,61
	100	55,03	45,0	449,67	422,86	393,40	-1477,21
	200	152,66	23,7	473,44	477,75	618,83	-668,14
CX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	5,13	48,7	48,67	30,71	50,39	-1649,26
	25	15,55	37,8	94,53	78,74	85,01	-1174,84
	50	37,20	25,6	128,04	142,82	128,31	-731,70
	100	84,07	15,9	159,30	211,85	188,55	-429,17
	200	170,73	14,6	292,67	263,06	263,42	-391,33
SX	0	0,04	0,0	0,00	2,83	29,89	0,00
	10	0,66	93,4	93,40	41,36	98,97	-6724,11
	25	3,40	86,4	215,99	181,95	203,66	-4934,07
	50	12,13	75,7	378,69	442,40	356,38	-3502,92
	100	40,50	59,5	594,96	725,96	605,76	-2235,38
	200	108,99	45,5	910,11	876,97	936,37	-1501,54
TC	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	2,56	74,4	74,38	45,53	83,67	-3368,27
	25	9,62	61,5	153,84	127,79	132,76	-2363,21
	50	28,61	42,8	213,94	226,44	194,22	-1381,20
	100	75,12	24,9	248,75	298,75	272,05	-707,44
	200	164,92	17,5	350,76	334,51	357,96	-476,96
MT	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,02	99,8	99,81	7,77	86,87	-15433,83
	25	0,55	97,8	244,47	196,59	301,61	-9424,57
	50	2,29	95,4	477,13	601,36	511,31	-7629,36
	100	9,47	90,5	905,30	1199,04	867,35	-5829,99
	200	38,05	81,0	1619,54	1573,04	1455,04	-4104,65

Tabela A10 - Zinco adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Zn Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%	mg kg ⁻¹			J mol ⁻¹
LVA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,83	0,00
	10	7,85	21,5	21,46	22,51	24,84	-597,42
	25	21,08	15,7	39,23	40,99	36,14	-422,25
	50	44,20	11,6	57,98	55,03	47,89	-304,87
	100	93,36	6,6	66,35	65,85	63,63	-169,81
	200	192,78	3,6	72,17	72,46	83,82	-90,90
LVA - 2	0	0,08	0,0	0,00	0,56	5,29	0,00
	10	6,70	33,0	33,04	36,88	40,54	-991,85
	25	17,56	29,8	74,44	72,30	63,16	-874,28
	50	39,22	21,6	107,77	107,45	91,42	-600,42
	100	85,77	14,2	142,35	136,67	131,02	-379,80
	200	184,57	7,7	154,31	155,78	186,39	-198,60
LVA - 3	0	0,02	0,0	0,00	0,38	11,53	0,00
	10	3,57	64,3	64,28	53,85	72,92	-2545,97
	25	13,30	46,8	117,02	130,46	116,43	-1561,28
	50	29,35	41,3	206,48	182,66	154,34	-1317,51
	100	78,70	21,3	212,99	230,59	219,26	-592,43
	200	174,43	12,8	255,66	252,19	291,09	-338,28
LV - 1	0	0,01	0,0	0,00	0,89	28,17	0,00
	10	0,30	97,0	97,02	35,55	110,07	-8688,02
	25	1,71	93,1	232,85	172,41	208,80	-6627,66
	50	8,52	83,0	414,84	488,66	375,38	-4377,97
	100	35,03	65,0	649,72	751,82	629,88	-2594,66
	200	113,20	43,4	868,01	853,82	967,62	-1407,79
LV - 2	0	0,01	0,0	0,00	0,16	7,43	0,00
	10	1,89	81,1	81,05	52,68	90,83	-4114,77
	25	7,12	71,5	178,79	158,96	159,65	-3106,31
	50	21,64	56,7	283,62	312,11	256,33	-2071,61
	100	60,69	39,3	393,07	448,48	397,76	-1235,08
	200	146,07	27,0	539,30	522,39	578,23	-777,22
LVef	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,01	99,9	99,9	12,94	164,30	-18108,73
	25	0,01	100,0	249,9	24,36	213,61	-20375,08
	50	0,08	99,8	499,2	146,89	452,69	-20521,36
	100	0,29	99,7	997,1	529,60	787,95	-17748,63
	200	1,43	99,3	1985,7	2011,04	1520,55	-16151,95
	300	5,50	98,2	2945,0	4297,41	2658,07	-13227,30
	500	27,19	94,6	4728,1	6298,94	5150,47	-11153,91
	800	105,61	86,8	6943,9	6904,70	9032,74	-8364,43
LVwf	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,02	89,8	89,79	47,86	98,32	-5643,89
	25	5,13	79,5	198,68	188,04	188,16	-3916,41
	50	15,98	68,0	340,24	371,40	297,02	-2822,04
	100	51,82	48,2	481,75	545,55	476,70	-1625,78
	200	135,80	32,1	641,96	626,50	702,15	-957,46
LA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,31	10,25	0,00
	10	0,98	90,2	90,24	59,34	104,07	-5756,40
	25	4,07	83,7	209,27	200,22	193,50	-4488,14
	50	12,72	74,6	372,84	407,14	317,17	-3386,51
	100	42,70	57,3	573,03	618,72	536,53	-2104,99
	200	126,40	36,8	735,97	724,46	859,34	-1134,89
LA - 2	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	5,87	41,3	41,32	34,96	45,45	-1318,32
	25	17,76	29,0	72,41	75,56	70,07	-845,91
	50	38,64	22,7	113,63	109,45	94,95	-637,69
	100	87,11	12,9	128,88	138,96	130,49	-341,28
	200	184,04	8,0	159,57	156,69	174,82	-205,66
LAWf	0	0,00	0,0	0,00	0,04	4,75	0,00
	10	1,25	87,5	87,53	31,40	80,18	-5148,30
	25	11,76	53,0	132,41	210,69	204,33	-1865,66
	50	17,73	64,5	322,73	272,97	242,48	-2564,73
	100	56,56	43,4	434,35	454,83	393,38	-1409,31
	200	143,36	28,3	566,40	557,47	579,74	-823,54

Tabela A11 - Zinco adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Zn Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%	mg kg ⁻¹			J mol ⁻¹
PVA - 1	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	2,88	71,2	71,23	50,94	79,18	-3081,52
	25	13,14	47,5	118,64	109,21	104,07	-1591,74
	50	36,28	27,4	137,25	137,30	124,95	-793,68
	100	86,14	13,9	138,60	149,97	145,99	-369,03
	200	184,18	7,9	158,20	155,53	167,40	-203,82
PVA - 2	0	0,01	0,0	0,00	0,28	20,17	0,00
	10	1,70	83,0	82,99	62,81	96,41	-4381,93
	25	8,42	66,3	165,80	172,63	150,40	-2691,63
	50	24,82	50,4	251,79	243,94	203,12	-1732,22
	100	73,04	27,0	269,62	283,65	274,20	-777,13
	200	169,98	15,0	300,20	297,89	346,78	-402,26
PVA - 3	0	0,02	0,0	0,00	3,82	32,10	0,00
	10	0,22	97,8	97,84	52,01	114,40	-9491,09
	25	0,85	96,6	241,48	187,82	221,64	-8356,50
	50	2,82	94,4	471,77	490,13	394,30	-7108,74
	100	14,24	85,8	857,58	1109,18	858,74	-4820,66
	200	53,15	73,4	1468,51	1437,92	1617,94	-3277,80
PVA - 4	0	0,01	0,0	0,00	0,64	15,98	0,00
	10	0,64	93,6	93,59	46,93	102,67	-6793,50
	25	3,29	86,8	217,12	198,62	206,65	-5017,62
	50	10,98	78,0	390,20	440,29	346,24	-3749,53
	100	38,47	61,5	615,34	700,68	592,13	-2363,04
	200	114,80	42,6	852,04	831,27	945,47	-1373,14
PVA - 5	0	0,01	0,0	0,00	2,48	27,80	0,00
	10	0,14	98,6	98,57	43,12	109,22	-10499,51
	25	0,64	97,5	243,65	175,78	221,54	-9083,08
	50	2,94	94,1	470,59	591,15	458,72	-7007,71
	100	10,29	89,7	897,14	1104,97	831,40	-5625,54
	200	45,69	77,2	1543,12	1513,05	1688,14	-3651,90
PVA - 6	0	0,02	0,0	0,00	7,10	56,02	0,00
	10	0,11	98,9	98,85	35,39	111,96	-10300,79
	25	0,58	97,7	244,16	164,75	224,15	-9719,71
	50	2,58	94,8	474,21	530,42	421,96	-7207,78
	100	13,32	86,7	866,81	1114,52	849,24	-5198,53
	200	56,71	71,6	1432,86	1397,20	1574,25	-3020,20
PV - 1	0	0,02	0,0	0,00	0,37	9,39	0,00
	10	3,01	69,9	69,87	50,81	78,46	-2966,99
	25	10,31	58,7	146,87	135,27	131,71	-2190,23
	50	27,65	44,7	223,50	237,43	199,51	-1465,22
	100	71,01	29,0	289,86	327,16	296,77	-846,63
	200	161,04	19,5	389,57	378,10	418,91	-535,85
PV - 2	0	0,01	0,0	0,00	1,77	22,57	0,00
	10	0,26	97,4	97,37	48,83	109,99	-9002,05
	25	1,14	95,4	238,56	191,32	220,59	-7629,50
	50	4,20	91,6	457,98	521,49	408,21	-6125,45
	100	17,09	82,9	829,06	1016,05	792,75	-4369,14
	200	65,65	67,2	1343,55	1317,15	1498,09	-2755,49
RQ	0	0,06	0,0	0,00	0,18	5,16	0,00
	10	7,77	22,3	22,33	16,73	21,99	-624,89
	25	22,25	11,0	27,52	31,49	30,12	-288,42
	50	45,95	8,1	40,47	41,65	37,41	-208,77
	100	95,05	5,0	49,51	49,37	46,49	-125,60
	200	194,57	2,7	54,35	54,18	57,60	-68,14
RL	0	0,03	0,0	0,00	3,03	23,28	0,00
	10	0,59	94,1	94,08	57,69	105,02	-6991,70
	25	2,40	90,4	225,97	205,87	212,78	-5792,65
	50	7,69	84,6	423,08	486,84	382,44	-4629,81
	100	24,87	75,1	751,26	851,80	690,97	-3441,35
	200	86,21	56,9	1137,95	1118,97	1292,73	-2081,58

Tabela A12 - Zinco adicionado, concentração de equilíbrio, quantidade adsorvida e estimada a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, e energia livre

Solo	Adicionado	Concentração de equilíbrio	Adsorvido	Zn Adsorvido			Energia Livre
				Observado	Langmuir	Freundlich	
	mg L ⁻¹		%		mg kg ⁻¹		J mol ⁻¹
RR	0	0,03	0,0	0,00	2,87	35,26	0,00
	10	0,50	95,0	95,04	39,21	102,32	-7428,21
	25	2,93	88,3	220,73	190,32	208,46	-5305,46
	50	11,57	76,9	384,32	461,68	361,71	-3620,58
	100	38,44	61,6	615,55	696,99	585,49	-2364,45
	200	116,59	41,7	834,08	817,14	913,55	-1334,74
NX	0	0,01	0,0	0,00	5,70	41,62	0,00
	10	0,12	98,8	98,84	53,04	120,02	-11023,11
	25	0,44	98,2	245,60	185,30	224,31	-9991,42
	50	1,53	96,9	484,74	507,73	401,83	-8631,16
	100	7,78	92,2	922,23	1172,88	862,55	-6317,12
	200	39,88	80,1	1601,16	1579,39	1856,84	-3987,96
NVef	0	0,02	0,0	0,00	6,96	51,53	0,00
	10	0,09	99,1	99,15	38,42	111,92	-11784,57
	25	0,43	98,3	245,66	179,10	232,33	-10027,87
	50	1,62	96,8	483,81	520,63	419,66	-8485,04
	100	8,65	91,3	913,48	1203,64	890,77	-6053,36
	200	39,87	80,1	1601,28	1576,23	1768,88	-3988,72
GX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,29	87,1	87,06	70,62	101,46	-5058,17
	25	4,09	83,6	209,11	197,57	192,60	-4478,43
	50	11,02	78,0	389,81	414,45	334,55	-3740,86
	100	33,38	66,6	666,19	732,13	620,28	-2713,81
	200	100,57	49,7	994,29	979,22	1146,51	-1700,34
GM	0	0,02	0,0	0,00	0,83	13,16	0,00
	10	1,46	85,4	85,40	57,95	96,80	-4759,88
	25	5,46	78,2	195,38	179,72	178,09	-3762,32
	50	16,43	67,1	335,75	367,92	296,19	-2753,42
	100	49,47	50,5	505,32	564,71	492,92	-1740,87
	200	130,63	34,7	693,72	676,46	771,98	-1053,59
OX	0	0,11	0,0	0,00	2,90	16,39	0,00
	10	2,76	72,4	72,38	65,27	85,10	-3182,32
	25	8,41	66,3	165,86	164,37	150,52	-2693,45
	50	21,44	57,1	285,64	299,24	242,96	-2094,91
	100	56,47	43,5	435,31	445,92	398,96	-1413,48
	200	145,23	27,4	547,68	546,00	647,11	-791,45
CX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	5,06	49,4	49,42	37,88	50,92	-1685,79
	25	16,04	35,8	89,55	95,05	89,33	-1096,95
	50	36,61	26,8	133,95	155,90	133,49	-771,28
	100	77,77	22,2	222,32	211,94	192,67	-621,92
	200	174,23	12,9	257,67	257,52	285,38	-341,14
SX	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,66	93,4	93,41	54,49	107,71	-6727,63
	25	2,70	89,2	223,00	190,26	200,36	-5504,83
	50	10,03	79,9	399,69	461,37	356,94	-3973,08
	100	34,56	65,4	654,37	735,23	615,16	-2627,72
	200	110,28	44,9	897,22	882,25	1024,93	-1472,46
TC	0	0,02	0,0	0,00	0,59	18,03	0,00
	10	2,28	77,2	77,21	49,21	86,23	-3658,27
	25	9,28	62,9	157,16	142,36	139,62	-2450,12
	50	27,85	44,3	221,49	241,45	203,51	-1447,30
	100	72,18	27,8	278,21	307,10	282,12	-806,39
	200	165,18	17,4	348,24	339,78	374,76	-473,17
MT	0	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,02	99,8	99,78	15,99	97,16	-15161,75
	25	0,24	99,1	247,65	159,47	255,94	-11541,80
	50	1,19	97,6	488,15	599,09	494,32	-9256,06
	100	5,57	94,4	944,32	1294,57	927,89	-7143,54
	200	25,54	87,2	1744,58	1715,70	1724,86	-5090,24

APÊNDICE B

Tabela B1 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema competitivo em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	pH	Adsorvido							
		Cd		Cu		Ni		Zn	
		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
LVA - 1	3,2	14,4	12,8	27,6	43,4	1,9	3,2	3,0	4,5
	4,5	53,3	47,4	56,2	88,4	20,7	35,2	26,9	41,1
	5,5	101,6	90,4	59,6	93,8	48,3	82,3	57,0	87,1
	6,6	104,9	93,3	57,5	90,4	50,5	86,0	60,3	92,2
LVA - 2	3,0	22,1	19,6	48,7	76,7	7,2	12,3	3,8	5,8
	4,7	102,5	91,2	59,6	93,9	47,6	81,1	54,2	82,9
	6,3	102,3	91,0	48,4	76,2	41,4	70,6	55,8	85,4
	7,2	91,7	81,6	37,2	58,5	28,4	48,4	46,6	71,2
LVA - 3	3,4	17,8	15,8	40,7	64,1	6,9	11,7	3,4	5,3
	4,6	77,4	68,9	60,9	95,8	37,1	63,2	40,3	61,7
	6,0	107,5	95,6	59,6	93,8	52,3	89,2	62,6	95,8
	7,1	103,1	91,7	53,5	84,2	47,9	81,7	63,1	96,5
LV - 1	3,8	51,0	45,4	58,5	92,1	24,1	41,0	21,8	33,4
	4,6	89,8	79,8	62,4	98,2	40,1	68,3	51,9	79,4
	5,5	105,7	94,1	63,0	99,1	52,2	88,9	64,7	98,9
	6,8	109,6	97,5	61,7	97,1	55,7	94,9	63,4	96,9
LV - 2	3,4	35,0	31,2	59,4	93,5	18,9	32,1	14,2	21,7
	4,8	104,4	92,9	63,0	99,1	52,8	90,0	59,3	90,7
	6,2	106,1	94,4	57,2	90,0	51,7	88,1	61,0	93,3
	7,1	101,8	90,6	51,3	80,7	47,3	80,6	59,6	91,2
LVef	4,4	107,7	95,8	62,9	99,0	56,0	95,5	62,8	96,0
	5,1	110,7	98,5	63,1	99,3	57,5	98,0	64,8	99,1
	6,0	111,9	99,6	63,2	99,4	58,0	98,9	65,1	99,6
	7,0	112,3	99,9	63,0	99,1	58,1	99,1	65,3	99,9
LVwf	3,4	29,2	26,0	53,2	83,8	13,5	23,0	11,8	18,1
	4,8	101,7	90,5	62,7	98,7	50,6	86,2	58,1	88,9
	6,2	110,4	98,2	60,4	95,0	55,8	95,0	63,6	97,3
	7,1	108,6	96,6	56,2	88,4	53,5	91,1	62,4	95,4
LA - 1	3,2	34,8	31,0	55,5	87,4	18,5	31,5	11,6	17,7
	4,6	99,2	88,3	60,9	95,8	47,4	80,8	52,2	79,8
	6,4	108,4	96,4	57,8	91,0	50,9	86,7	61,8	94,4
	7,5	102,3	91,0	48,3	76,0	39,1	66,6	56,8	86,9
LA - 2	3,6	24,6	21,9	45,6	71,8	8,5	14,4	7,8	11,9
	4,8	91,2	81,1	62,1	97,7	43,2	73,6	51,0	77,9
	6,0	107,3	95,5	59,1	93,0	53,1	90,5	60,9	93,2
	7,1	104,9	93,3	55,1	86,8	50,6	86,2	59,6	91,2
LAwf	3,3	22,4	19,9	52,5	82,6	11,2	19,0	8,0	12,2
	4,8	104,0	92,5	63,0	99,1	52,9	90,2	60,5	92,6
	5,6	110,7	98,5	63,0	99,2	56,7	96,6	64,4	98,4
	6,2	108,6	96,7	57,4	90,3	54,0	92,0	62,2	95,1

Tabela B2 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema competitivo em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	pH	Adsorvido							
		Cd		Cu		Ni		Zn	
		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
PVA - 1	3,1	16,6	14,8	25,9	40,7	0,2	0,4	3,7	5,6
	3,6	23,6	21,0	36,7	57,8	4,6	7,8	6,9	10,6
	4,9	53,7	47,8	54,9	86,3	19,0	32,4	22,3	34,1
	6,1	95,7	85,1	59,9	94,3	40,0	68,1	52,1	79,6
PVA - 2	3,6	35,2	31,3	47,2	74,2	12,9	22,1	14,3	21,9
	3,8	47,5	42,3	53,0	83,4	20,4	34,7	21,8	33,3
	4,9	80,5	71,6	59,0	92,8	36,0	61,3	37,3	57,1
	6,6	106,9	95,1	62,0	97,5	52,0	88,6	60,6	92,6
PVA - 3	3,8	89,3	79,4	62,4	98,1	44,6	87,5	41,404	63,32
	5,0	107,0	95,2	62,1	97,8	53,3	95,2	58,711	89,79
	6,1	111,3	99,0	62,2	97,9	56,4	98,0	64,109	98,04
	6,8	111,7	99,3	62,2	97,9	56,3	97,9	64,231	98,23
PVA - 4	3,9	76,0	67,6	61,4	96,6	35,5	60,4	34,7	53,0
	5,1	104,7	93,2	62,2	97,9	50,9	86,7	56,7	86,7
	6,2	108,4	96,4	61,6	97,0	54,4	92,7	61,0	93,3
	7,0	110,3	98,1	60,6	95,4	56,2	95,7	63,5	97,1
PVA - 5	3,9	89,0	79,1	61,9	97,4	42,9	73,1	41,3	63,1
	5,0	106,2	94,5	63,1	99,2	52,5	89,5	57,7	88,2
	6,1	111,3	99,0	63,1	99,3	56,1	95,6	63,9	97,8
	7,1	111,8	99,5	62,3	98,0	56,6	96,4	64,6	98,7
PVA - 6	3,9	84,6	75,2	62,0	97,6	42,6	72,6	37,7	57,6
	5,0	106,7	94,9	62,9	99,0	53,9	91,8	58,6	89,6
	6,2	111,6	99,3	62,6	98,5	56,5	96,2	64,2	98,2
	6,9	111,4	99,1	61,2	96,3	56,2	95,7	63,7	97,4
PV - 1	3,5	34,1	30,3	38,7	60,9	15,0	25,5	15,7	23,9
	4,5	65,5	58,3	53,1	83,6	33,1	56,4	34,5	52,8
	5,4	93,0	82,8	59,3	93,3	44,2	75,2	51,0	78,0
	6,6	106,1	94,4	61,0	95,9	52,7	89,8	61,1	93,5
PV - 2	3,8	91,3	81,2	62,1	97,7	39,3	66,9	41,3	63,2
	5,0	105,7	94,0	63,1	99,4	52,2	88,9	57,8	88,4
	6,2	112,0	99,6	63,1	99,3	56,5	96,3	64,3	98,4
	6,8	112,1	99,7	61,9	97,4	56,5	96,2	64,1	98,0
RQ	3,4	6,7	5,9	28,5	44,8	1,0	1,7	3,7	5,7
	4,7	57,6	51,3	53,5	84,2	21,1	35,9	23,7	36,2
	5,8	101,4	90,2	55,4	87,2	44,3	75,5	54,0	82,6
	6,9	100,8	89,7	48,7	76,6	38,9	66,3	53,1	81,2
RL	3,8	85,1	75,7	60,0	94,4	40,1	68,3	40,3	61,6
	5,2	105,1	93,5	62,1	97,8	50,8	86,5	55,9	85,5
	6,0	108,7	96,7	61,9	97,4	53,2	90,7	59,6	91,1
	6,8	111,4	99,1	61,9	97,4	54,9	93,6	63,1	96,6

Tabela B3 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema competitivo em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	pH	Adsorvido							
		Cd		Cd		Cd		Cd	
		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
RR	3,6	68,6	61,1	58,3	91,7	31,6	53,9	28,7	43,9
	4,5	93,9	83,6	60,5	95,3	41,1	70,1	43,9	67,1
	5,5	103,7	92,2	61,7	97,2	48,7	82,9	54,7	83,6
	6,8	110,9	98,6	62,6	98,4	54,9	93,5	62,9	96,2
NX	3,7	86,9	77,3	62,7	98,7	46,5	79,3	41,0	62,7
	5,0	108,8	96,8	62,6	98,6	56,4	96,2	62,2	95,1
	6,2	111,3	99,0	61,4	96,6	56,7	96,6	64,5	98,6
	7,0	109,6	97,5	57,7	90,9	53,9	91,8	63,3	96,8
NVef	3,7	87,4	77,7	62,4	98,2	47,9	70,2	42,5	65,0
	4,8	107,7	95,8	63,3	99,5	61,7	93,8	60,9	93,1
	6,1	112,2	99,8	62,8	98,8	65,0	99,3	64,9	99,3
	7,0	112,1	99,7	60,3	94,9	64,2	97,9	64,3	98,3
GX	3,5	66,1	58,8	57,6	90,6	32,0	54,6	33,0	50,5
	5,2	107,3	95,5	60,3	94,9	53,5	91,2	60,3	92,2
	6,2	110,2	98,1	59,0	92,8	53,9	91,8	63,7	97,5
	6,8	108,9	96,9	55,4	87,2	50,8	86,6	63,4	97,0
GM	3,1	44,5	39,6	59,2	93,2	20,9	35,6	16,7	25,6
	5,1	111,3	99,0	61,0	95,9	57,7	98,4	64,1	98,0
	6,3	100,3	89,2	35,6	56,0	38,8	66,1	56,5	86,4
	7,1	88,9	79,1	5,4	8,5	27,8	47,4	52,1	79,6
OX	3,3	54,6	48,6	59,1	93,0	29,1	49,6	18,4	28,2
	5,4	107,2	95,4	52,2	82,1	49,7	84,6	60,0	91,8
	6,4	97,2	86,5	33,5	52,8	35,9	61,2	52,2	79,8
	6,9	87,8	78,1	21,7	34,2	27,4	46,7	48,6	74,4
CX	3,1	12,6	11,2	38,9	61,2	7,7	13,0	8,0	12,3
	4,3	67,3	59,8	59,6	93,8	33,2	56,6	39,8	60,8
	5,8	107,6	95,7	58,2	91,6	54,6	92,9	61,7	94,4
	7,1	104,3	92,8	52,7	83,0	49,9	85,0	60,1	91,9
SX	3,3	45,2	40,2	52,6	82,7	26,2	44,6	24,0	36,7
	4,7	94,6	84,1	60,3	94,8	47,1	80,3	50,2	76,8
	6,4	110,6	98,3	61,4	96,7	56,8	96,7	63,7	97,4
	7,8	110,3	98,1	58,7	92,3	56,3	96,0	63,3	96,8
TC	3,3	33,2	29,6	39,4	62,0	13,9	23,7	15,8	24,1
	4,6	75,9	67,5	54,5	85,7	33,1	56,4	29,3	44,8
	5,5	96,1	85,5	57,3	90,2	42,6	72,6	49,2	75,2
	6,6	107,2	95,4	59,2	93,2	51,6	87,9	60,5	92,5
MT	3,8	93,6	83,2	62,2	97,8	44,1	75,2	50,0	76,4
	5,0	108,2	96,2	62,8	98,8	54,6	93,1	61,8	94,5
	6,2	111,9	99,6	62,5	98,3	58,1	99,0	65,2	99,7
	7,0	112,1	99,7	61,5	96,8	57,9	98,7	65,0	99,4

Tabela B4 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn para as amostras em branco em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	pH	Adsorvido			
		Cd	Cd	Cd	Cd
----- mg kg ⁻¹ -----					
LVA - 1	3,3	0,09	0,27	0,03	0,62
	5,2	0,06	0,24	0,24	0,08
	6,1	0,06	0,32	0,29	0,16
	7,1	0,09	0,44	0,23	0,23
LVA - 2	3,0	0,07	0,35	0,83	1,97
	5,5	0,10	0,47	0,62	0,24
	6,5	0,10	0,88	0,85	0,57
	7,8	0,11	1,41	1,02	0,87
LVA - 3	3,3	0,07	0,50	0,68	0,25
	5,2	0,09	0,51	0,80	0,09
	6,4	0,10	0,71	0,95	0,26
	7,4	0,12	0,91	1,01	0,33
LV - 1	3,9	0,09	0,50	0,27	0,46
	4,9	0,09	0,53	0,21	0,03
	6,4	0,11	0,79	0,22	0,20
	7,0	0,12	1,09	0,54	0,50
LV - 2	3,4	0,15	0,56	0,20	0,36
	5,2	0,11	0,74	0,26	0,09
	6,4	0,17	2,04	0,95	0,90
	7,4	0,18	2,96	1,29	1,24
LVef	4,4	0,19	0,84	0,58	0,18
	5,2	0,18	0,81	0,58	0,03
	6,1	0,15	0,82	0,46	0,00
	7,1	0,13	0,94	0,39	0,02
LVwff	3,4	0,11	0,91	0,42	0,54
	5,1	0,12	0,88	0,37	0,00
	6,4	0,15	4,02	1,58	0,89
	7,2	0,17	5,58	1,93	1,13
LA - 1	3,2	0,13	0,77	0,49	1,36
	5,1	0,13	1,03	0,61	0,43
	6,7	0,13	1,19	0,56	0,41
	8,0	0,15	1,91	0,80	0,55
LA - 2	3,5	0,32	0,29	0,47	0,29
	5,3	0,14	0,20	0,60	0,05
	6,6	0,15	0,54	1,21	0,45
	7,9	0,21	0,84	1,47	0,60
LAWf	3,4	0,18	0,47	0,71	0,33
	5,0	0,17	0,22	0,52	0,00
	6,4	0,23	5,21	2,60	0,98
	7,4	0,30	8,77	3,73	1,54

Tabela B5 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn para as amostras em branco em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	pH	Adsorvido			
		Cd	Cd	Cd	Cd
----- mg kg ⁻¹ -----					
PVA - 1	3,1	0,13	0,07	0,62	0,99
	3,8	0,05	0,03	0,62	0,67
	5,6	0,05	0,44	0,64	0,12
	6,8	0,01	0,13	0,60	0,04
PVA - 2	3,3	0,08	0,16	0,76	0,67
	3,9	0,07	0,04	0,73	0,44
	5,6	0,06	0,00	0,71	0,08
	7,0	0,21	0,08	0,75	0,10
PVA - 3	3,7	0,23	0,03	0,83	2,34
	4,9	0,15	0,03	0,74	0,42
	6,1	0,13	0,23	0,78	0,22
	7,0	0,19	0,63	0,95	0,45
PVA - 4	4,0	0,15	0,19	0,56	0,92
	5,4	0,15	0,15	0,57	0,56
	6,4	0,15	0,28	0,43	0,19
	7,2	0,15	0,31	0,43	0,28
PVA - 5	3,8	0,19	0,09	0,48	1,74
	5,0	0,14	0,01	0,40	0,31
	6,1	0,13	0,00	0,34	0,07
	7,1	0,18	0,04	0,41	0,15
PVA - 6	3,7	0,17	0,17	0,52	2,32
	5,0	0,17	0,08	0,36	0,34
	6,3	0,18	0,06	0,38	0,24
	7,3	0,40	0,27	0,53	0,62
PV - 1	3,3	0,19	0,00	0,48	0,17
	4,9	0,20	0,00	0,37	0,10
	6,0	0,20	0,04	0,74	0,37
	7,2	0,19	0,00	0,47	0,13
PV - 2	3,8	0,22	0,30	0,51	1,20
	5,0	0,21	0,17	0,35	0,23
	6,3	0,20	0,22	0,31	0,17
	7,0	0,21	0,42	0,53	0,52
RQ	3,3	0,19	0,10	0,37	0,38
	4,1	0,20	0,04	0,21	0,19
	6,6	0,21	0,14	0,31	0,15
	8,3	0,22	0,25	0,39	0,33
RL	3,7	0,23	0,04	0,35	1,61
	5,5	0,24	0,17	0,52	1,14
	6,3	0,22	0,05	0,28	0,31
	7,1	0,23	0,12	0,38	0,49

Tabela B6 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn para as amostras em branco em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	pH	Adsorvido			
		Cd	Cd	Cd	Cd
----- mg kg ⁻¹ -----					
RR	3,8	0,24	0,00	0,37	1,00
	4,8	0,22	0,00	0,18	0,29
	6,0	0,23	0,00	0,18	0,20
	7,2	0,23	0,05	0,26	0,24
NX	3,5	0,09	0,10	0,50	0,28
	5,0	0,06	0,09	0,45	0,06
	6,4	0,06	0,42	0,66	0,21
	7,3	0,03	0,90	0,74	0,26
NVef	3,7	0,07	0,19	0,72	1,20
	4,8	0,03	0,09	0,53	0,15
	6,2	0,02	0,30	0,51	0,08
	7,1	0,07	3,61	1,31	0,98
GX	3,6	0,08	0,30	1,13	2,35
	5,4	0,06	0,35	0,79	0,50
	6,3	0,04	0,51	0,75	0,25
	6,8	0,05	1,02	0,95	0,39
GM	3,2	0,08	0,39	0,83	1,42
	5,2	0,05	0,91	0,50	0,16
	6,5	0,08	7,71	1,11	0,66
	7,2	0,13	16,10	1,68	1,18
OX	3,1	0,11	0,11	0,73	4,03
	5,5	0,08	0,76	0,64	0,68
	6,6	0,12	2,53	1,10	1,50
	7,2	0,16	4,35	1,49	1,83
CX	3,0	0,08	0,10	0,43	0,43
	4,6	0,07	0,05	0,36	0,11
	6,2	0,09	0,43	0,96	0,64
	7,4	0,12	0,78	1,23	0,95
SX	3,3	0,07	0,07	0,49	0,98
	4,7	0,02	0,04	0,33	0,20
	6,6	0,01	0,07	0,36	0,23
	7,8	0,05	0,20	0,51	0,52
TC	3,2	0,04	0,04	0,42	1,63
	5,3	0,04	0,07	0,40	0,57
	6,3	0,04	0,08	0,40	0,43
	7,1	0,03	0,09	0,30	0,32
MT	3,7	0,08	0,04	0,76	1,55
	4,9	0,06	0,01	0,38	0,29
	6,3	0,04	0,07	0,26	0,12
	7,0	0,02	0,48	0,50	0,40

Tabela B7 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema individual em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	Cd			Cu			Ni			Zn		
	pH	Adsorvido		pH	Adsorvido		pH	Adsorvido		pH	Adsorvido	
		mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%
LVA - 1	3,2	7,4	6,6	3,3	26,1	41,1	3,1	8,8	15,1	3,3	1,8	2,8
	4,9	86,2	76,7	4,8	59,9	94,3	4,8	41,9	71,4	4,8	48,1	73,6
	6,0	104,4	92,8	5,8	59,0	92,8	6,0	49,7	84,7	5,8	60,6	92,7
	7,2	99,5	88,5	7,1	53,3	83,9	7,2	45,1	76,8	6,9	58,6	89,7
LVA - 2	3,0	17,1	15,2	3,1	47,0	74,0	3,0	6,1	10,4	3,1	4,1	6,3
	5,3	104,4	92,9	5,1	57,0	89,7	5,1	48,3	82,4	5,2	59,2	90,6
	6,8	96,2	85,6	6,5	42,8	67,3	6,6	29,2	49,8	6,3	53,8	82,2
	8,0	78,7	70,0	7,6	30,4	47,9	7,9	20,1	34,3	7,2	47,5	72,6
LVA - 3	3,3	12,2	10,8	3,4	39,5	62,1	3,3	4,6	7,9	3,4	4,9	7,5
	4,9	96,9	86,2	4,9	60,7	95,5	4,9	49,8	84,8	4,8	56,4	86,3
	6,4	103,0	91,6	6,1	56,0	88,1	6,3	46,6	79,4	6,1	59,9	91,7
	7,6	97,5	86,8	7,1	49,6	78,0	7,4	40,3	68,7	7,1	57,0	87,1
LV - 1	3,8	52,9	47,0	4,0	60,7	95,6	3,7	21,2	36,1	3,8	29,7	45,4
	4,7	93,1	82,8	4,9	62,8	98,8	4,7	44,5	75,9	4,8	54,5	83,4
	6,3	109,3	97,2	5,8	62,8	98,8	6,3	53,6	91,3	5,7	64,0	97,9
	7,1	108,1	96,1	7,1	60,3	94,8	7,1	52,0	88,6	6,9	63,0	96,3
LV - 2	3,3	36,0	32,0	3,5	59,6	93,8	3,3	20,6	35,1	3,4	18,7	28,6
	5,0	107,0	95,2	5,0	62,0	97,5	5,0	55,8	95,1	5,0	63,0	96,3
	6,3	103,4	92,0	6,3	54,1	85,1	6,3	48,4	82,4	6,2	59,9	91,5
	7,2	98,6	87,7	7,1	47,3	74,5	7,3	41,7	71,0	7,0	57,0	87,1
LVef	4,4	107,7	95,8	4,4	63,1	99,2	4,3	56,8	96,8	4,3	63,3	96,9
	5,2	110,8	98,6	5,2	63,2	99,5	5,0	58,0	98,8	5,1	65,2	99,7
	6,1	111,8	99,5	6,1	63,2	99,4	6,1	58,4	99,5	6,0	65,4	100,0
	7,0	112,1	99,7	7,0	63,0	99,2	7,0	58,4	99,5	6,9	65,4	100,0
LVwf	3,4	29,4	26,1	3,4	54,3	85,5	3,3	13,3	22,7	3,4	12,2	18,6
	4,9	105,1	93,5	5,1	62,9	99,0	4,9	54,6	93,1	5,1	62,7	95,8
	6,4	108,9	96,9	6,3	58,4	91,9	6,3	54,4	92,7	6,3	62,4	95,4
	7,3	106,9	95,1	7,0	54,2	85,3	7,2	49,2	83,9	7,0	60,7	92,8
LA - 1	3,2	36,9	32,9	3,2	55,8	87,9	3,1	20,1	34,2	3,4	17,5	26,8
	4,8	101,8	90,6	4,9	59,7	94,0	4,8	50,6	86,2	5,0	57,7	88,2
	6,6	106,0	94,3	6,5	55,5	87,4	6,6	45,6	77,7	6,5	60,3	92,2
	7,9	99,3	88,4	7,3	46,0	72,4	7,8	33,2	56,5	7,4	56,7	86,7
LA - 2	3,6	16,5	14,7	3,6	42,7	67,2	3,5	5,1	8,7	3,5	5,5	8,4
	5,1	103,0	91,6	5,0	61,8	97,2	5,0	53,3	90,7	5,1	61,3	93,7
	6,4	104,5	93,0	6,3	56,8	89,3	6,4	48,2	82,1	6,4	59,5	91,1
	7,5	101,4	90,2	7,2	52,7	82,9	7,5	42,3	72,1	7,3	57,3	87,7
LAWf	3,3	23,7	21,1	3,4	53,8	84,7	3,3	11,5	22,7	3,3	9,7	14,8
	4,9	105,4	93,8	4,9	63,1	99,3	5,0	54,1	95,2	5,0	62,6	95,8
	6,3	106,6	94,8	6,2	54,6	85,9	6,3	50,3	88,7	6,2	60,4	92,3
	7,3	102,5	91,2	7,1	46,8	73,7	7,3	43,6	77,4	7,1	57,6	88,1

Tabela B8 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema individual em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	Cd		Cu		Ni		Zn					
	pH	Adsorvido		pH	Adsorvido		pH	Adsorvido				
		mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	
PVA - 1	3,0	12,4	11,0	3,1	27,5	43,2	3,1	9,5	16,2	3,1	0,1	0,2
	3,6	25,5	22,7	3,6	36,2	57,0	3,6	10,5	17,9	3,7	9,3	14,2
	5,3	85,1	75,7	5,1	56,5	88,9	5,4	39,4	67,1	5,3	47,1	72,1
	6,9	106,8	95,0	6,6	60,2	94,8	6,7	47,1	80,2	6,7	60,4	92,4
PVA - 2	3,2	34,1	30,4	3,3	43,8	68,9	3,3	19,8	33,8	3,3	14,2	21,8
	3,8	57,7	51,4	3,9	53,0	83,4	3,8	30,1	51,3	3,9	30,3	46,4
	5,3	98,4	87,6	5,2	57,1	89,9	5,3	46,9	79,9	5,5	53,9	82,4
	7,1	107,6	95,8	6,9	58,9	92,6	7,0	52,3	89,1	7,0	58,8	89,9
PVA - 3	3,7	93,3	83,0	3,9	61,7	97,0	3,8	48,6	82,9	3,8	46,9	71,8
	5,0	108,0	96,1	5,1	62,0	97,5	4,7	54,5	92,8	5,0	61,0	93,3
	6,1	111,0	98,8	6,1	61,7	97,1	6,1	56,6	96,5	6,1	64,2	98,2
	7,0	111,0	98,7	6,8	60,3	94,8	7,0	56,1	95,6	6,8	63,9	97,8
PVA - 4	4,0	85,0	75,6	4,0	61,7	97,0	4,0	41,9	71,4	4,0	45,0	68,8
	5,5	107,3	95,5	5,4	62,5	98,4	5,5	54,9	93,6	5,5	60,6	92,6
	6,4	108,6	96,6	6,3	62,8	98,8	6,4	56,6	96,4	6,4	61,6	94,2
	7,4	109,3	97,3	7,1	58,4	91,9	7,2	55,5	94,5	7,1	62,7	95,9
PVA - 5	3,8	93,1	82,8	3,8	62,6	98,5	3,7	47,4	80,7	3,8	46,9	71,7
	4,9	107,0	95,2	5,1	63,3	99,7	5,0	55,6	94,8	5,1	60,1	91,9
	6,1	110,4	98,2	6,1	62,9	99,0	6,1	58,1	98,9	6,1	63,6	97,3
	7,2	111,0	98,8	7,0	62,4	98,3	7,0	57,7	98,4	7,0	64,7	99,0
PVA - 6	3,7	84,4	75,0	3,9	62,6	98,5	3,7	48,0	81,7	3,8	45,1	68,9
	5,0	107,7	95,8	5,2	63,0	99,2	5,1	56,3	95,9	5,0	61,5	94,0
	6,3	111,1	98,8	6,3	62,8	98,8	6,3	57,7	98,2	6,3	64,8	99,2
	7,2	110,0	97,9	7,0	61,2	96,4	7,1	57,1	97,3	6,9	63,7	97,4
PV - 1	3,4	38,8	34,5	3,5	38,6	60,8	3,4	22,6	38,5	3,4	20,2	30,9
	4,8	87,1	77,5	4,7	56,2	88,4	4,8	43,5	74,1	4,9	49,5	75,8
	6,0	105,0	93,4	5,7	56,3	88,6	5,8	52,7	89,8	5,9	55,7	85,1
	7,2	107,2	95,4	6,9	59,2	93,1	7,0	52,9	90,2	6,9	61,3	93,7
PV - 2	3,8	88,4	78,6	3,9	62,6	98,5	3,8	45,6	77,7	3,9	45,8	70,0
	5,0	107,3	95,5	5,1	63,4	99,8	5,0	55,8	95,0	5,1	60,7	92,8
	6,3	111,4	99,1	6,2	63,2	99,4	6,2	57,7	98,3	6,2	65,0	99,5
	7,1	110,9	98,7	6,9	61,8	97,3	6,9	57,6	98,1	6,8	64,3	98,4
RQ	3,3	9,7	8,6	3,4	25,2	39,7	3,4	4,8	8,2	3,3	2,7	4,1
	5,2	100,5	89,4	5,1	52,7	83,0	5,2	43,9	74,9	5,1	50,4	77,1
	6,3	103,9	92,4	6,2	52,6	82,8	6,3	43,0	73,2	6,2	57,4	87,7
	7,5	95,6	85,1	7,3	42,9	67,6	7,6	36,8	62,7	7,2	46,9	71,7
RL	3,7	88,1	78,4	3,8	59,9	94,2	3,8	44,9	76,5	3,7	45,6	69,7
	5,3	108,3	96,4	5,4	62,0	97,6	5,3	53,2	90,6	5,4	59,8	91,5
	6,3	110,4	98,2	6,1	61,1	96,2	6,2	54,1	92,2	6,2	61,4	93,8
	7,1	110,3	98,1	6,9	61,1	96,2	6,9	51,0	86,8	6,8	60,7	92,8

Tabela B9 - Quantidade adsorvida de Cd, Cu, Ni e Zn no sistema individual em cada valor de pH obtido experimentalmente no laboratório

Solo	Cd		Cu		Ni		Zn					
	pH	Adsorvido		pH	Adsorvido		pH	Adsorvido				
		mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	
RR	3,7	81,8	72,8	3,7	59,2	93,2	3,8	39,3	66,9	3,7	36,9	56,4
	4,7	101,2	90,1	4,7	61,1	96,1	4,6	47,7	81,2	5,0	54,3	83,0
	5,9	109,1	97,0	5,8	61,2	96,3	5,8	52,0	88,6	6,0	60,3	92,2
	7,2	110,5	98,3	7,0	61,7	97,0	7,1	52,1	88,8	7,1	62,9	96,2
NX	3,6	89,9	80,0	3,6	62,8	98,8	3,6	47,3	80,5	3,6	46,4	70,9
	4,9	110,0	97,9	5,0	63,1	99,3	4,9	55,4	94,4	5,0	63,4	97,0
	6,4	110,7	98,5	6,4	61,1	96,1	6,3	54,0	92,0	6,3	64,0	97,9
	7,4	108,3	96,3	7,1	57,3	90,2	7,2	49,9	85,1	7,0	62,4	95,4
NVef	3,7	90,7	80,7	3,8	63,4	99,8	3,7	44,3	75,5	3,8	45,1	68,9
	4,8	109,3	97,2	4,8	63,5	99,9	4,8	54,3	92,5	4,8	62,3	95,2
	6,1	112,2	99,8	6,1	63,3	99,5	6,1	56,7	96,6	6,1	65,2	99,7
	7,1	111,8	99,4	7,0	59,9	94,2	7,0	54,6	93,0	7,0	63,7	97,3
GX	3,5	70,5	62,7	3,6	58,2	91,7	3,5	36,4	62,0	3,6	34,6	52,9
	5,3	108,9	96,9	5,2	61,2	96,4	5,3	53,7	91,4	5,3	61,6	94,1
	6,3	110,4	98,2	6,3	59,3	93,3	6,3	53,2	90,7	6,3	61,7	94,4
	6,9	108,6	96,6	6,8	55,4	87,2	6,8	49,0	83,5	6,7	63,2	96,7
GM	3,1	41,8	37,2	3,1	60,6	95,4	3,2	20,1	34,3	3,1	14,4	22,0
	5,2	111,1	98,8	5,1	60,9	95,9	5,2	53,4	91,1	5,2	63,8	97,6
	6,4	99,2	88,2	6,4	37,1	58,4	6,4	33,5	57,0	6,3	56,0	85,7
	7,2	81,6	72,6	7,1	20,4	32,1	7,2	20,7	35,2	7,1	51,9	79,4
OX	3,2	48,6	43,3	3,2	60,1	94,5	3,2	28,0	47,7	3,2	13,8	21,0
	5,6	105,6	93,9	5,5	50,8	79,9	5,4	43,6	74,3	5,5	57,9	88,6
	6,6	94,6	84,2	6,4	35,2	55,4	6,6	28,5	48,6	6,3	50,7	77,5
	7,3	81,0	72,1	7,0	24,9	39,1	7,1	22,4	38,2	7,0	44,3	67,8
CX	3,1	8,1	7,2	3,1	40,1	63,2	3,1	9,0	15,3	3,1	3,0	4,6
	4,5	96,0	85,4	4,4	61,6	96,9	4,5	47,0	80,0	4,4	51,8	79,2
	6,1	106,3	94,6	5,9	58,2	91,5	6,0	49,1	83,7	6,0	60,5	92,5
	7,4	100,3	89,2	7,1	52,3	82,3	7,2	42,9	73,1	7,1	57,4	87,8
SX	3,2	47,2	42,0	3,3	55,6	87,5	3,2	30,4	51,8	3,2	24,4	37,4
	4,7	99,3	88,3	5,1	63,1	99,4	4,8	51,5	87,8	4,7	55,4	84,8
	6,7	110,6	98,4	6,5	63,1	99,3	6,6	56,3	96,0	6,6	64,3	98,3
	8,1	108,3	96,3	7,9	60,3	94,8	7,8	52,8	89,9	7,8	62,0	94,8
TC	3,3	34,3	30,5	3,4	48,1	75,7	3,3	20,4	34,8	3,3	17,4	26,6
	5,1	94,0	83,6	4,9	59,3	93,3	5,0	42,8	72,9	5,0	50,7	77,5
	6,3	105,1	93,5	5,9	59,9	94,2	6,3	46,5	79,2	6,2	58,5	89,4
	7,4	107,5	95,6	7,1	60,0	94,4	7,0	43,9	74,8	6,9	59,0	90,2
MT	3,7	95,0	84,5	3,7	63,0	99,1	3,7	46,9	80,0	3,7	52,4	80,2
	4,9	108,9	96,9	5,0	63,4	99,8	4,9	55,8	95,1	4,9	62,8	96,1
	6,3	111,9	99,6	6,2	63,3	99,6	6,2	57,3	97,6	6,2	65,3	99,9
	7,1	111,8	99,5	7,0	62,5	98,3	7,1	56,8	96,7	7,0	65,0	99,4