**RETENÇÃO E MOVIMENTO DE ZINCO
EM
SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

RODRIGO CÉSAR DE ARAÚJO CUNHA
engenheiro agrônomo

Orientador: Prof. Dr. TOSHIAKI KINJO

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Mestre em
Agronomia. Área de Concentração: Solos e Nutrição de
Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho - 1989

C972r   Cunha, Rodrigo César de Araujo
            Retenção e movimento de zinco em solos
            do Estado de São Paulo. Piracicaba, 1989.
            115p.

            Diss. (Mestre) - ESALQ
            Bibliografia.

1. Solo - Química - São Paulo (Estado).
2. Zinco em solo - São Paulo (Estado). I.
Escola Superior de Agricultura Luiz de
Queiroz, Piracicaba.

CDD 631.41

RETENÇÃO E MOVIMENTO DE ZINCO
EM
SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

RODRIGO CÉSAR DE ARAUJO CUNHA

Aprovada em: 04.10.89

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Toshiaki Kinjo	ESALQ/USP
Prof. Dr. Francisco de A. F. de Mello	ESALQ/USP
Prof. Dr. Otávio Antonio de Camargo	IAC

Toshiaki Kinjo

Prof. Dr. Toshiaki Kinjo
Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Toshiaki Kinjo pela orientação.

Ao Dr. Otávio Antonio de Camargo pelo constante apoio e participação na realização deste trabalho.

Aos colegas: Maria José de Barros Fraccaroli pelo auxílio nos serviços de computação;

Elza Yuriko Onishi Bastian pelo apoio nos ensaios de adsorção;

Antonio de Castro Bruni pelas análises estatísticas.

A CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - por possibilitar a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	ix
SUMMARY	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Retenção de zinco em solos	4
2.1.1 Interação com a matéria orgânica	7
2.1.2 Interação com os minerais de argila	9
2.1.3 Interação com os óxidos	10
2.2 Equações de adsorção	12
2.2.1 Equação de Freundlich	13
2.2.2 Equação de Langmuir	15
2.2.3 Equação de Temkin	22
2.3 Movimento	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1 Solo	28
3.2 Caracterização física e química dos solos	28
3.3 Adsorção de zinco nos solos	31
3.4 Interpretação dos resultados	32
3.5 Movimento de zinco em colunas de solo	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Adsorção	37
4.1.1 Isotermas de adsorção	41
4.1.2 Adsorção e propriedades	64
4.1.2.1 Análise de regressão simples	64
4.1.2.2 Análise de regressão múltipla	69
4.2 Movimento	75
5. CONCLUSÕES	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
7. ANEXO 1	104

LISTA DE FIGURAS

Número	Página
1 - Sistema utilizado no ensaio de movimento	34
2a - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Alva.	42
2b - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra de profundidade da unidade Alva.	42
3a - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Hortolândia.	43
3b - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra de profundidade da unidade Hortolândia.	43
4a - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Laranja Azeda.	44
4b - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra de profundidade da unidade Laranja Azeda. .	44
5a - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Limeira.	45
5b - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra de profundidade da unidade Limeira.	45
6a - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Ribeirão Preto.	46
6b - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra de profundidade da unidade Ribeirão Preto.	46
7a - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Terra Roxa.	47
7b - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra de profundidade da unidade Terra Roxa.	47

8a - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Valinhos.	48
8b - Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra de profundidade da unidade Valinhos.	48
9a - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Alva.	52
9b - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Alva.	52
10a - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Hortolândia.	53
10b - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Hortolândia. ...	53
11a - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Laranja Azeda.	54
11b - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Laranja Azeda. .	54
12a - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Limeira.	55
12b - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Limeira.	55
13a - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Ribeirão Preto.	56
13b - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Ribeirão Preto. ...	56
14a - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Terra Roxa.	57
14b - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Terra Roxa.	57
15a - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Valinhos.	58
15b - Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Valinhos.	58
16 - Curvas de eluição para amostra superficial da unidade Alva obtidas a partir de pulso contendo soluções com cloreto de zinco e ZnEDTA.	77
17a - Isoterma de adsorção obtida para o solo Alva a partir de solução de equilíbrio contendo ZnEDTA. ..	77
17b - Isoterma de adsorção obtida para o solo Limeira a partir de solução de equilíbrio contendo ZnEDTA. ..	77
18 - Curvas de eluição para amostra superficial da unidade Limeira obtidas a partir de pulso contendo soluções com cloreto de zinco e ZnEDTA.	80
19 - Curvas de eluição para amostras superficiais das unidades Alva e Limeira, obtidas a partir de pulso com solução contendo ZnEDTA.	81
20 - Distribuição de zinco trocável e extraído com DTPA no interior das colunas preenchidas com amostra da unidade Alva, utilizadas nos ensaios de movimento..	89

Número

Página

21	- Distribuição de zinco trocável e extraído com DTPA no interior das colunas preenchidas com amostra da unidade Limeira, utilizadas nos ensaios de movimento.	90

LISTA DE TABELAS

Número	Página
1 - Características físicas das amostras de solos estudadas	29
2 - Características químicas das amostras de solos.....	30
3 - Características das colunas utilizadas nos ensaios de movimento	35
4 - Quantidade de zinco na solução de equilíbrio e retido pelos solos a diferentes níveis de aplicação de zinco	37
5 - Coeficientes das equações de Freundlich, Langmuir e Temkin obtidos para a descrição da adsorção de zinco nas amostras de solos estudadas	49
6 - Somatório do quadrado dos desvios dos valores de adsorção obtidos a partir das equações de Freundlich, Langmuir e Temkin e dos dados experimentais	51
7 - Adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir e sua relação com a CTC das amostras de solos estudadas	62
8 - Equações de regressão linear simples e coeficientes de correlação para o parâmetro relativo à afinidade (K) da equação de Langmuir e propriedades das amostras de solos estudadas	65
9 - Equações de regressão linear simples e coeficientes de correlação para o parâmetro relativo a adsorção máxima (M) da equação de Langmuir e propriedades das amostras de solos estudadas	65
10 - Equações de regressão linear simples e coeficientes de correlação para o parâmetro K da equação de Freundlich e propriedades das amostras de solos estudadas	66
11 - Análise de regressão linear múltipla para o parâmetro K da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas	69
12- Análise de regressão linear múltipla para o parâmetro M da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas	70
13 - Análise de regressão linear múltipla para o parâmetro K da equação de Freundlich e das propriedades das amostras estudadas	70
14 - Análise de variância para a regressão múltipla entre o coeficiente K da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas	71
15 - Análise de variância para a regressão múltipla entre o coeficiente M da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas	71
16 - Análise de variância para a regressão múltipla entre o coeficiente K da equação de Freundlich e propriedades das amostras estudadas	72
17 - Matriz de correlação entre as propriedades dos solos utilizadas na análise de regressão múltipla ..	73

Número	Página
18 - Valores médios de Kd calculados para os solos Alva e Limeira quando empregados ZnEDTA e ZnCl ₂	78
19 - Cátions trocáveis, zinco trocável e solúvel em DTPA em cinco profundidades nas colunas das duas amostras de solos estudadas	84
20 - Distribuição do zinco solúvel em DTPA e trocável e percentual nas colunas de solos estudados para três diferentes tratamentos	86
21 - Balanço de massa	92

RETENÇÃO E MOVIMENTO DE ZINCO EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Autor: Rodrigo César de Araujo Cunha

Orientador: Prof. Dr. Toshiaki Kinjo

RESUMO

Com o objetivo de avaliar a retenção e o movimento de zinco em solos do Estado de São Paulo, foram desenvolvidos ensaios de laboratório envolvendo horizontes de superfície e de subsuperfície de sete diferentes solos da região de Campinas, SP. No ensaio de retenção as amostras de solo eram equilibradas com uma solução de cloreto de cálcio 0,002 M, contendo as seguintes concentrações de zinco: 0 - 0,3 - 0,6 - 0,9 - 1,5 - 3,0 - 6,0 - 9,0 - 12,0 e 24,0 $\mu\text{g/ml}$. A partir dos resultados obtidos e com base nas equações de Freundlich, Langmuir e Temkin, foram construídas isotermas de adsorção e verificados os ajustes das curvas obtidas por estas equações em relação aos dados obtidos experimentalmente. Observou-se que a isoterma obtida através da equação de Freundlich foi a que mais se ajustou aos dados experimentais, seguida da equação de Langmuir. A equação de Temkin proporcionou os ajustes menos adequados entre as equações testadas. Tendo em vista a possibilidade de estimar-se a energia de ligação e a adsorção máxima de zinco através dos coeficientes da equação de Langmuir, verificou-se através de análises de regressão linear simples e múltipla as propriedades químicas correlacionadas com os mesmos. Considerando-se a análise de regressão múltipla como o procedimento mais adequado, verificou-se que para o

coeficiente relativo a energia de ligação, o pH, Fe extraído com oxalato e Al extraído com ~~aditionito~~ foram as propriedades que estiveram mais correlacionadas. Para a adsorção máxima, o pH e a CTC foram as propriedades que melhor explicaram este coeficiente.

Para o ensaio de movimento utilizaram-se colunas de vidro preenchidas com amostras de superfície dos solos Alva e Limeira. Após o preenchimento, as mesmas foram saturadas e mantidas em regime de fluxo estacionário através de uma solução diluída de sulfato de cálcio. A seguir aplicaram-se pulsos de solução de cloreto de cálcio contendo 20 ppm de zinco, como cloreto de zinco e ZnEDTA, e 40 ppm de zinco como $ZnCl_2$. Não se observou movimento do metal quando aplicado como cloreto de zinco, independente da taxa de aplicação. Entretanto, quando utilizado ZnEDTA, 11% e 32% do zinco aplicado foi recuperado no percolado dos solos Alva e Limeira, indicando maior distribuição do metal quando ligado a um agente complexante.

RETENTION AND MOVEMENT OF ZINC IN SOILS
OF SÃO PAULO STATE

Author: Rodrigo César de Araujo Cunha

Adviser: Prof. Dr. Toshiaki Kinjo

SUMMARY

To evaluate the retention and movement of zinc in soils of São Paulo State, laboratory assays were developed with surface and subsurface horizons samples from seven Campinas region soils. The retention was evaluated equilibrating samples with a calcium chloride solution 0,002 M, containing 0, 0.6, 0.9, 1.5, 3.0, 6.0, 9.0, 12.0 and 24.0 ug/ml of zinc. Adsorption isotherms were obtained from the results and the use of the Freundlich, Langmuir and Temkin equations. The use of Freundlich model resulted the most suitable fit for the experimental isotherm, followed by the Langmuir equation. Temkin isotherm did not present a good fit for the experimental data and it was the less suitable of all.

The adsorption maximum and the bonding energy estimated by the Langmuir equation were correlated to soil properties through simple and multiple regression analysis. With the multiple regression analysis the properties most related to the bounded energy were pH, Fe extracted with oxalate, and Al extrated with CDB. The adsorption maximum was related to the pH and CTC.

The movement of zinc was observed through soil columns filled with the Alva and Limeira soils material. The columns were saturated and kept in a stationary flow with a

diluted calcium sulphate solution. Pulses were applied with a zinc chloride or with ZnEDTA solution, containing 20ppm of zinc, or with a zinc chloride solution containing 40ppm of zinc. No movement of zinc was observed when applied as zinc chloride, despite of the rate of zinc application. However, when ZnEDTA was used, 11% and 32% of zinc were recovered in the leachate of the Alva and Limeira columns respectively. This fact revealed the highest mobility of zinc when linked to a chelate agent.

1. INTRODUÇÃO

Deficiências de zinco têm sido observadas frequentemente para culturas de importância econômica em diversas regiões do planeta. No Estado de São Paulo este fato vem sendo relatado principalmente para as culturas de café, milho e citrus.

Por outro lado, algumas atividades humanas podem proporcionar elevação dos níveis de zinco no ambiente, atingindo muitas vezes níveis tóxicos. Entre os locais mais sujeitos a altas concentrações deste elemento estão aqueles destinados à disposição de resíduos industriais e lodo de esgoto, assim como as áreas próximas às minerações e metalúrgicas. Outras possíveis fontes de zinco no solo são os fertilizantes, os agrotóxicos e a deposição atmosférica.

Desta forma, a extensão com que um determinado constituinte do solo reage com o zinco, interferindo em sua mobilidade, passa a assumir relevante importância tanto para a nutrição das plantas como para o controle da poluição dos solos e das águas subterrâneas.

Entre os atributos dos solos que influem na disponibilidade do zinco estão o pH, a capacidade de troca catiônica e os teores de argila, matéria orgânica e óxidos, entre outros. A intensidade da influência destes atributos assim como os processos de retenção envolvidos na redução de sua disponibilidade, têm sido estudados por vários pesquisadores, porém são escassas as informações relativas aos solos brasileiros.

Assim sendo, torna-se importante a avaliação

das propriedades dos solos, geográfica e economicamente importantes do Estado de São Paulo, que possam influir na retenção e na mobilidade do zinco.

Neste sentido, o presente trabalho foi desenvolvido tendo em vista os seguintes objetivos:

- avaliar a retenção do zinco em sete solos, apresentando diferentes características químicas, físicas e mineralógicas, e a mobilidade em dois deles;
- verificar a importância dos diversos constituintes destes solos na adsorção do zinco;
- determinar a adequabilidade das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin na descrição da adsorção de zinco nos solos estudados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O zinco não é dos metais mais abundantes na natureza, com uma concentração média na litosfera de 80ppm (COLLINS, 1981). Os teores totais nos solos usualmente encontram-se entre 10 e 300ppm (SWAINE, 1955), tendo VALADARES (1975) observado variações nestes teores em solos do Estado de São Paulo em função do material de origem dos mesmos. Assim, solos derivados de rochas básicas, com teores médios entre 87 e 315ppm, eram os mais ricos, seguidos daqueles derivados de materiais aluviais e coluviais (53 a 84ppm), dos derivados de sedimentos modernos (29 a 65ppm), dos derivados do arenito Bauru (16 a 30ppm) e dos derivados de sedimentos arenosos modernos (1 a 17ppm).

A concentração de zinco na solução dos solos é geralmente baixa, chegando a ser em solos calcários menor que 2ppb (COLLINS, 1981). Sais de zinco com os ânions comumente presentes nos solos são relativamente solúveis, não devendo permanecer na solução do solo nas condições normais de acidez, daí o zinco estar normalmente na forma iônica ou ligado a complexos orgânicos.

A distribuição de zinco no perfil do solo é geralmente uniforme, entretanto, os teores extraíveis reduzem-se com a profundidade. Este decréscimo, segundo alguns pesquisadores, deve estar associado à diminuição dos teores de matéria orgânica.

Na fase sólida o zinco pode-se encontrar adsorvido ou fazendo parte da estrutura dos minerais de argila, dos óxidos e da matéria orgânica (LINDSAY, 1972),

sendo os mecanismos desta retenção discutidos a seguir.

2.1. Retenção de zinco em solos

São inúmeros os fatores que podem afetar a adsorção de zinco nos solos. Se os mecanismos de retenção envolvidos forem reações de precipitação-dissolução, adsorção-dessorção ou complexação, estes sofrerão a influência do pH, da atividade microbiana, do potencial de oxi-redução, da composição química e mineralógica do solo e da composição química de sua solução, entre outros fatores.

Segundo LINDAY (1979), os óxidos, hidróxidos, carbonatos e silicatos de zinco são muito solúveis para que possam responder pela concentração de zinco solúvel nos solos. Na opinião deste autor os processos de adsorção aos constituintes dos solos parecem ser os principais mecanismos controladores da dinâmica do zinco neste meio.

Zinco pode ser adsorvido tanto eletrostaticamente como especificamente, sendo a adsorção dependente da natureza dos componentes da fase sólida do solo (WADA & ABD-ELFATTAH, 1978; WADA & KHKUTO, 1980). Através da adsorção eletrostatica o zinco liga-se às superfícies negativamente carregadas dos minerais e da matéria orgânica, sendo ligações fracas do tipo coulombiana. Neste caso, por se tratar de um fenômeno de superfície e por serem fracas as ligações envolvidas, o zinco pode ser substituído por cátions presentes na solução do solo através de troca catiônica.

Na adsorção específica os cátions adsorvidos ligam-se às superfícies através de ligações covalentes com os grupos funcionais das mesmas. Segundo alguns autores (FORBES et alii, 1976), esta adsorção está relacionada com a hidrólise do cátion metálico. Geralmente os cátions que apresentam maior capacidade em formar complexos hidróxidos tendem a ser adsorvidos especificamente (BRUEMMER et alii, 1986).

Segundo KUO & MIKKELSEN (1979), sendo vazio o orbital sp^3 do zinco, este pode aceitar um par de elétrons do oxigênio das hidroxilas dos óxidos e dos silicatos, ligando-se a estes minerais através de reação com alta energia de ativação, o que indica adsorção específica. Este parece, segundo estes autores, ser o principal mecanismo de retenção do zinco em solos, suplantando a adsorção eletrostática.

Esta observação pode ser confirmada pelos resultados obtidos por KIEKENS (1975) e ROESCH (1979), a partir dos quais verifica-se a maior importância relativa da adsorção específica na retenção do zinco.

Maior retenção de zinco tem sido observada em solos com valores elevados de pH. FORBES et alii (1976) observaram que a valores de pH iguais a 5,9 apenas 11% do zinco adicionado era adsorvido, contra 61% quando o pH era elevado a 7,2.

Segundo SHUMAN (1986), esta maior adsorção está relacionada às cargas elétricas dependentes do pH. Para SPOSITO (1984), com a elevação do pH o zinco é complexado por OH^- e mesmo a valores de pH menores que sua constante de estabilidade, metade da concentração de $ZnOH^+$ é adsorvida.

WADA & ABD-ELFATTAH (1978) ao calcularem o coeficiente de seletividade do zinco em relação ao cálcio, observaram que a quantidade de zinco adsorvida e a seletividade do solo por este metal aumentavam com a elevação do pH, indicando a existência de sítios de maior afinidade a maiores valores de pH.

KUO & BAKER (1980) observaram adsorção de zinco mesmo a valores de pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ) dos solos estudados. Segundo estes autores, a adsorção específica ou a ocorrência de adsorção em sítios com PCZ com valores mais baixos que os do solo foram, provavelmente, responsáveis pelo observado.

Além do pH, também a composição da solução do solo e sua força iônica parecem interferir na retenção do

zinco.

KALBASI et alii (1978a) constataram que a solubilidade do zinco era dependente dos ânions presentes na solução do solo, tendo sido observada a seguinte sequência de solubilidade: $\text{ZnS} < \text{ZnSO}_4 < \text{ZnEDTA}$. Este último forma com o zinco complexos altamente estáveis, sendo maior a estabilidade com a elevação do pH.

SHUMAN (1986) observou maiores valores de adsorção máxima de zinco tendo sulfato na solução de equilíbrio, ao invés de cloreto e nitrato. Esta maior adsorção deveria, segundo este autor, estar relacionada com mudanças no potencial elétrico das superfícies devido à adsorção do sulfato, o que não ocorria com o cloreto ou nitrato que não eram adsorvidos especificamente.

BOHN et alii (1979) sugerem, por outro lado, que também o sulfato não é adsorvido especificamente tendo, portanto, o mesmo efeito que cloreto e nitrato sobre o potencial elétrico das superfícies. ELRASHIDI & O'CONNOR (1982) confirmam esta última hipótese através de estudo desenvolvido em um único solo a altos valores de pH, onde não foram observados efeitos dos ânions (SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^-) ou da força iônica sobre a adsorção do zinco. Entre os ânions estudados observaram maior complexação do zinco pelo sulfato, entretanto tal fato não influenciou a adsorção do metal.

A competição de cátions metálicos com o zinco pelos sítios de adsorção nos solos tem sido destacada por vários pesquisadores. KUO & BAKER (1980) observaram ligeira competição entre Cu e Cd com o Zn a baixos valores de pH. KURDI & DONNER (1983) apontam para a enorme influência do cobre sobre a adsorção de zinco, citando reduções de até 68% na sua adsorção. McBRIDE & BLASIAK (1979), entretanto, afirmam que, em seu trabalho, o cobre não competia com o zinco pelos sítios de adsorção a valores de pH superiores a 5,5. Abaixo deste valor era observada uma ligeira competição, provavelmente devido à maior afinidade do cobre pelos sítios

orgânicos de adsorção. ELRASHIDI & O'CONNOR (1982) apontam, também, para a influência do níquel em solos com baixa capacidade adsorptiva e altas concentrações deste metal.

De acordo com KUO & MIKKELSEN (1979), a seguinte sequência no efeito sobre a adsorção de zinco pode ser estabelecida para solos alcalinos: $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$. Na opinião destes autores maior o peso atômico do cátion metálico maior sua interferência na adsorção de zinco.

2.1.1. Interação com a matéria orgânica

A formação de complexos orgânicos é um dos importantes mecanismos de retenção do zinco nos solos. A presença da matéria orgânica pode controlar não apenas a retenção mas, também, a especiação de metais no solo, sendo a formação de complexos solúveis responsável pela manutenção dos níveis de zinco em solução (HODGSON et alii, 1966).

Segundo STEVENSON & ARDAKANI (1972), os metais ligados a complexos solúveis estão normalmente associados a moléculas mais simples como ácidos orgânicos, ao passo que complexos metálicos insolúveis ocorrem da associação entre ácidos húmicos e esses metais.

São inúmeros os ácidos orgânicos que têm sido identificados nos solos, entre estes os di e tricarboxílicos são, segundo STEVENSON & ARDAKANI (1972), os mais eficientes na formação de complexos estáveis com os metais. Alguns exemplos de ácidos orgânicos presentes nos solos são os ácidos cítrico, fórmico, acético, oxálico, propiônico, láctico, succínico, butírico e esteárico, entre outros. Além dos ácidos orgânicos, também os aminoácidos livres e outros compostos orgânicos de baixo peso molecular e de ocorrência natural nos organismos vivos do solo, desempenham importante papel na complexação de metais (MORTENSEN, 1963).

De acordo com STEVENSON & ARDAKANI (1972), tanto os ácidos húmicos como os ácidos fúlvicos podem formar

complexos solúveis com os metais polivalentes. Entretanto, devido sua maior acidez e menor peso molecular, são os ácidos fúlvicos que formam complexos metálicos com maior mobilidade na solução do solo.

A fórmula estrutural dos ácidos húmicos e fúlvicos não pode ser representada, tendo em vista a grande variação na composição química destas moléculas. Entretanto, sabe-se que os íons metálicos podem se ligar a estes compostos por atração eletrostática ou partilhando pares de elétrons (ligação covalente). Estas ligações podem-se dar, segundo STEVENSON & ARDAKANI (1972), através de vários grupos funcionais entre eles os grupos carboxílico, fenólico, alcoólico, enólico, amino e imino. Segundo HODGSON (1963), os grupos carboxílicos e fenólicos parecem ser os mais importantes no suprimento de sítios para complexação. RANDHAWA & BROADBENT (1965) também identificaram estes sítios na complexação de metais pelo ácido húmico, atribuindo às ligações com grupos fenólicos e carboxílicos fracamente ácidos como sendo a fração menos estável desta complexação, sendo as ligações com os grupos carboxílicos fortemente ácidos as mais estáveis.

Embora seja destacada a utilização de constantes de estabilidade na estimativa da solubilidade e movimento dos metais complexados por compostos orgânicos, muitas são as limitações relativas a este procedimento. Uma destas limitações é atribuída por STEVENSON (1977) aos métodos empregados na sua determinação. SCHNITZER & SKINNER (1966) determinaram constantes de estabilidade para complexos formados entre ácidos fúlvicos e ferro, cobre ou zinco. Neste trabalho foram obtidos maiores valores para a constante de estabilidade quando se elevava o pH, o que atribuíram à maior ionização dos grupos funcionais. Também observaram que um mol de ácido fúlvico reagia com dois moles de zinco e que um maior número de grupos funcionais das moléculas do ácido fúlvico estava envolvido nesta reação. Para esta observação

os autores concluíram que a força das ligações é que determina a magnitude das constantes de estabilidade e não o número de ligações envolvidas.

Além de agir diretamente na retenção de metais no solo, a matéria orgânica tem também uma ação indireta ao ligar-se aos minerais e óxidos da fração argila. Estas ligações dão-se, normalmente, através de pontes de hidrogênio e forças de van der Waals (VAN OLPHEN, 1963) e determinam modificações nas características das superfícies, alterando seu ponto de carga zero (PCZ) e o potencial elétrico superficial. Estas modificações irão, com certeza, alterar a capacidade adsortiva das superfícies afetadas.

2.1.2. Interação com os minerais de argila

A importância dos minerais de argila na retenção de zinco tem sido relatada através de vários trabalhos (SHUMAN, 1975; SHUMAN, 1976; KORTE et alii, 1976). Os mecanismos envolvidos nesta interação podem estar relacionados com a adsorção eletrostática ou com a adsorção específica. Entretanto, somente para algumas situações, como a relatada por WADA & ABD-ELFATTAH (1978, 1979), a troca iônica tem sido apontada como o principal mecanismo de retenção de zinco pelas argilas. De uma maneira geral, a adsorção específica é a principal via de retenção de zinco por estes minerais (HODGSON, 1963).

Para os mecanismos de troca iônica, WADA & ABD-ELFATTAH (1978) identificaram, através de coeficientes de seletividade, que os sítios de adsorção dependentes de pH apresentavam maior afinidade pelo zinco, em relação aqueles originados por substituição isomórfica. Em outro trabalho, WADA & ABD-ELFATTAH (1979) estudando grupos de solos com diferentes composições mineralógicas, observaram maior afinidade pelo zinco para os solos compostos por alofana-imogolita, seguidos por aqueles compostos por haloisita,

caulinita e montmorilonita, comprovando a maior importância dos sítios de adsorção dependentes do pH na adsorção de zinco.

Segundo ELLIS & KNEZEK (1972) a adsorção específica dá-se por reação do zinco com os grupos OH dos octaedros, através das superfícies quebradas, das aberturas na rede cristalina e em defeitos na estrutura cristalina.

Outros mecanismos de retenção de zinco pelos minerais de argila têm, também, sido relacionados. Segundo ELGABALY (1950), zinco pode ocorrer substituindo íons nas lâminas octaedrais, mas, na opinião de HODGSON (1963) apenas uma pequena parte do zinco permanece retido por este mecanismo. O aprisionamento deste metal entre as camadas dos minerais de argila expansivos, representa outro mecanismo de retenção. REDDY & PERKINS (1974) observaram que este tipo de retenção ocorria com a alternância de molhamento e secagem de bentonita e illita.

2.1.3. Interação com os óxidos

Os óxidos e hidróxidos metálicos têm sido apontados por diversos autores como os componentes do solo responsáveis pela química do zinco neste meio (SHUMAN, 1976; KALBASI & RACZ, 1978). O desempenho dos óxidos no controle da retenção de zinco torna-se especialmente importante pois o mecanismo de adsorção envolvido é, em grande parte, não trocável (CAVALLARO & McBRIDE, 1984). BOLLAND et alii (1977) observaram adsorção mesmo contra repulsão elétrica da superfície, indicando a ocorrência de adsorção específica. Tal fato tem sido observado tanto para óxidos cristalinos como para os amorfos (FORBES et alii, 1976; SHUMAN 1977).

As reações de zinco com os óxidos sofrem um efeito marcante do pH, sendo maior a adsorção com a elevação deste (OKASAKI et alii, 1986). A influência do pH sobre a retenção de zinco pelos óxidos não se restringe, porém, aos

mecanismos de adsorção, tendo sido observado por CAVALLARO & McBRIDE (1984) que o pH influi, também, nos mecanismos relacionados com a fixação do metal.

KALBASI et alii (1978b) observaram uma elevação na razão entre adsorção específica e adsorção eletrostática com o aumento do pH, indicando uma importância maior daquela, mesmo a valores mais elevados de pH. Estes mesmos autores sugeriram dois mecanismos de adsorção de zinco pelos óxidos. No primeiro, envolvendo adsorção eletrostática, ocorria a liberação de um íon H^+ para cada zinco adsorvido, que neste caso aparecia como complexo $ZnCl^+$. Este mecanismo, dependendo do pH, era responsável entre 8 e 44% da adsorção de zinco pelos óxidos de ferro. No segundo mecanismo, era observada a liberação de dois H^+ para cada Zn^{2+} adsorvido, com a adsorção passando de 56% para 92% nos óxidos de ferro. Neste último mecanismo o zinco era adsorvido mesmo abaixo do ponto isoelétrico dos óxidos, sugerindo ligação química. A liberação de H^+ revela, segundo KALBASI et alii (1978b), o envolvimento dos grupos OH e OH_2 da superfície dos óxidos. FORBES et alii (1976) também verificaram a liberação de dois moles de H^+ para um mol de zinco adsorvido. Segundo estes autores os hidrogênios liberados poderiam, entretanto, terem se originado a partir da superfície dos óxidos ou da hidratação dos ions metálicos.

KALBASI & RACZ (1978) observaram que os teores de zinco no solo, extraídos através de digestão nítrico-perclórica, estavam significativamente correlacionados com os teores de ferro e, em menor nível de significância, com o alumínio, ambos extraídos com oxalato. Outros estudos confirmam a maior influência dos óxidos amorfos, tendo sido observados maiores valores para zinco adsorvido nestes óxidos em relação aos óxidos com maior grau de cristalização (CAVALLARO & McBRIDE, 1984; OKASAKI et alii, 1986).

SHUMAN (1977) estimou, com base na equação de Langmuir, a mesma capacidade adsortiva para goetita e

gibbsita. Entretanto, os óxidos de ferro e alumínio amorfos apresentavam uma capacidade de adsorção para zinco muito maior que os óxidos cristalinos. Esta maior capacidade adsortiva dos óxidos amorfos estava altamente correlacionada com a CTC e a superfície específica, muito maior nestes óxidos.

Segundo BOLLAND et alii (1977), outros fatores podem influir na adsorção de zinco pelos óxidos, entre eles a natureza dos ânions presentes na solução do solo, tendo observado uma ligeira elevação na adsorção de zinco na presença de fosfato, possivelmente pelo fato de este ânion elevar o potencial de adsorção específica dos óxidos.

2.2. Equações de adsorção

O emprego de isotermas para medir a capacidade adsortiva de solos vem sendo realizado desde longa data. Inicialmente esses estudos eram voltados a explicar a adsorção de ânions, principalmente fosfato, tendo sido utilizados modelos que procuravam descrever a adsorção desses ânions no solo.

Segundo BARROW (1978) pode-se identificar duas boas razões para se utilizar modelos que descrevam a adsorção em solos. O primeiro por possibilitar expressar numericamente propriedades de um solo, ao invés do uso de curvas. Estes números podem então ser relacionados às propriedades do solo, permitindo identificar os constituintes do solo envolvidos na adsorção. O segundo motivo está em permitir se conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção.

Inúmeros são os modelos que têm sido utilizados, entretanto, aqui serão comentados aqueles que têm sido mais frequentemente citados na literatura.

2.2.1. Equação de Freundlich

Entre os modelos utilizados a equação de Freundlich é a que vem sendo empregada há mais tempo, tendo sido primeiramente utilizada por RUSSEL & PRESCOTT¹ em 1916, segundo BARROW (1978). Esta equação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$X = kC^b \quad (1)$$

onde: X - quantidade do íon adsorvida por unidade de solo.
 C - concentração do íon na solução de equilíbrio.
 k,b - coeficientes

Embora tenha sido amplamente utilizada (OLSEN & WATANABE, 1957), a equação de adsorção de Freundlich tem sido criticada pelo seu aspecto empírico, não sendo baseada em nenhum modelo físico (GUNARY, 1970).

Entretanto, bons resultados têm advindo de sua utilização. VAN BLADEL & MOREALE (1977) obtiveram resultados razoáveis utilizando-a na descrição da adsorção de resíduos de herbicidas no solo, assim como OLSEN & WATANABE (1957) obtiveram resultados de adsorção de fosfato bastante semelhantes para esta equação e a equação de Langmuir.

Segundo BARROW (1978) a equação de Freundlich corresponde a um modelo de adsorção no qual o termo de afinidade decresce exponencialmente com o aumento da concentração.

VAN BLADEL & MOREALE (1977) relacionaram os coeficientes da equação de Freundlich com a capacidade (k) e

---

1 RUSSEL, E.J. & PRESCOTT, J.A. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, 8: 65-110, 1916.

a intensidade (b) de adsorção, assim como MEAD (1981) observou elevado coeficiente de correlação entre o parâmetro k da equação de Freundlich e a adsorção máxima obtida através da equação de Langmuir.

De acordo com BARROW (1978), dentro de certos limites de concentração a equação de Freundlich descreve bem a adsorção, acima desses valores a equação apresenta limitações. Um aspecto a acentuar tal limitação dá-se pela dificuldade em considerar adequadamente a quantidade do íon já presente no solo. Para íons presentes em concentrações elevadas no solo a equação poderá ser reescrita, segundo o modelo proposto por FITTER & SUTTON (1975) para a adsorção de fosfato:

$$X = kC^b - Q \quad (2)$$

onde: Q - quantidade do íon presente no solo.

Para fosfato estes pesquisadores observaram que seus valores guardavam alta correlação com as quantidades de fósforo extraído por resina, tendo obtido um maior ajuste da isoterma aos dados advindos do uso desta equação.

Outra modificação à equação de Freundlich foi introduzida por SIBBESEN (1981), tendo proposto a seguinte equação, também empírica:

$$X = kC^{b-c-d} \quad (3)$$

onde: d - constante

Utilizando esta equação para adsorção de fosfato, observou um ajuste, na média, ligeiramente melhor do que o obtido com as equações anteriores (1 e 2).

2.2.2. Equação de Langmuir

Dentre as equações utilizadas para descrever a adsorção de íons em solos, a de Langmuir é a que tem merecido maior atenção e, portanto, maior controvérsia existe sobre sua utilização.

Inicialmente desenvolvida por Langmuir, em 1918, para descrever a adsorção de gases em superfícies planas, era escrita da seguinte maneira:

$$X = MbP / 1 + bP \quad (4)$$

onde: X - quantidade de gás adsorvida por unidade de área.

P - pressão de equilíbrio do gás.

M - coeficiente relativo à capacidade de adsorção.

b - coeficiente relativo à energia de ligação.

De acordo com HARTER & SMITH (1981), no desenvolvimento desta equação as seguintes condições foram assumidas inicialmente por Langmuir:

a. as superfícies planas tinham um número fixo de apenas um tipo de espaço elementar.

b. cada espaço era capaz de reter apenas uma molécula adsorvida.

c. a superfície era recoberta somente por uma monocamada.

d. a reação de adsorção era reversível.

e. as moléculas adsorvidas não seriam livres para moverem-se lateralmente na superfície.

f. a energia de ligação era a mesma para todos os sítios de adsorção e não era dependente do recobrimento da superfície.

g. não haveria interação entre as moléculas adsorvidas.

h. a probabilidade de uma molécula condensar em

um sítio não ocupado ou dissociar-se de um sítio ocupado não era afetada pelo recobrimento dos sítios vizinhos.

Se aplicada para descrever a adsorção a partir de uma solução, outras considerações devem ser realizadas de acordo com HARTER & SMITH (1981), a saber:

a. não há adsorção específica do solvente pelas superfícies.

b. não há interação entre o solvente e o soluto (obedece a lei de Henry).

c. os sítios de adsorção são vazios, tendo um coeficiente de atividade igual a um e uma entropia e energia de adsorção iguais a zero.

De acordo com estes autores, parte das considerações assumidas por Langmuir não são aplicáveis nem mesmo à adsorção de gases e, em se tratando de adsorção iônica em soluções, a validade do uso desta equação estaria mais ligada ao fato de se constituir uma boa equação empírica do que baseada nas considerações preliminares.

Os primeiros pesquisadores a fazerem uso da equação de Langmuir para descrever a adsorção de fosfato em solos foram OLSEN & WATANABE (1957). Em seu trabalho utilizaram uma forma linear desta equação:

$$C/X = 1/Mb + C/M \quad (5)$$

onde: X - quantidade do íon adsorvida por unidade de solo.

C - concentração do íon na solução de equilíbrio.

M - adsorção máxima.

b - coeficiente que reflete a energia de ligação.

As vantagens na utilização desta equação estaria na facilidade com que seus coeficientes seriam obtidos pois, plotando-se C/X contra C, seria obtida uma reta cuja inclinação seria o inverso da adsorção máxima e a interceptação forneceria 1/Mb, de onde se extrairia o valor

de b.

Entretanto, a utilização deste recurso, dependendo das concentrações de equilíbrio utilizadas, proporcionam curvas ao invés de retas. Este fato já fora observado por OLSEN & WATANABE (1957) que sugeriram, na época, a limitação do uso desta equação para menores valores iniciais de concentração na solução.

Este aspecto curvilíneo das isotermas obtidas a partir desta equação (5) tem, ultimamente, sido atribuído à heterogeneidade dos sítios de adsorção e aos diferentes mecanismos de adsorção envolvidos.

Segundo GUNARY (1970), devido a esta curvatura a inclinação calculada a partir de uma análise de regressão linear seria dependente dos valores de concentração utilizados, tendo demonstrado experimentalmente este efeito ao calcular a adsorção máxima a partir de diferentes valores iniciais máximos de concentração de fosfato - 24,8 e 37,2 ug/ml. Para o maior valor de concentração os valores de adsorção máxima foram sempre maiores. Através do método dos quadrados mínimos várias equações foram ajustadas aos dados experimentais, tendo sido observado um maior ajuste para os dados obtidos a partir da seguinte equação:

$$C/X = a + bC + dC^{1/2} \quad (6)$$

ou

$$1/X = b + a/C + d/C^{1/2} \quad (7)$$

onde: X - quantidade de íon adsorvida por unidade de solo.

C - concentração do íon na solução de equilíbrio.

a,b,d - constantes

Para esta última equação os valores de adsorção máxima seriam obtidos a partir do inverso do coeficiente b, já que quando C tende ao infinito a adsorção será máxima e X

será igual ao inverso de b_1 .

De acordo com SYERS et alii (1973), a isoterma curva obtida por GUNARY (1970) poderia ser construída através de duas porções lineares se maior número de concentrações de equilíbrio tivesse sido utilizado. A equação proposta por estes pesquisadores para tal isoterma é a seguinte:

$$X = b_1 M_1 C / 1 + b_1 C + b_2 M_2 C / 1 + b_2 C \quad (8)$$

onde os números subscritos referem-se às partes 1 (primeira porção da reta, correspondente a baixos valores de concentração) e 2 (segunda porção da reta, correspondente a maiores valores de concentração) da isoterma.

Os valores para adsorção máxima (M) e energia de ligação (b) eram obtidos por meio de análise de regressão linear para a primeira parte da isoterma. Para a segunda parte, os valores obtidos de adsorção máxima para a primeira parte eram descontados dos valores de C/X e nova regressão era realizada entre esses novos valores e os valores de concentração referentes à segunda região da isoterma. O valor total de adsorção máxima era obtido pela adição das adsorções máximas parciais.

A partir deste procedimento, duas ou mais regiões com diferentes características adsorptivas poderiam ser identificadas, estando relacionadas com constituintes do solo de naturezas diversas.

Também HOLFORD et alii (1974), por considerar que os coeficientes da equação anterior (equação 8) estariam relacionados com constituintes do solo com diferentes energias de ligação, utilizaram esta equação para descrever a adsorção de fosfato em quarenta e um solos com diferentes características. Observaram que tanto as isotermas como os valores de adsorção máxima, obtidos a partir desta equação, se ajustavam melhor aos dados experimentais do que os obtidos pela equação convencional de Langmuir (equação 5).

SHUMAN (1975) estudando a adsorção de zinco em quatro solos amostrados em duas diferentes profundidades, verificou que a isoterma obtida experimentalmente também se ajustava àquela obtida a partir da equação de Langmuir para duas regiões.

SYERS et alii (1973), HOLFORD et alii (1974) e SHUMAN (1975) constataram que a primeira região da isoterma apresentava maiores valores de energia de ligação e menor capacidade adsorptiva, traduzida pelos valores de adsorção máxima. Estes sítios de adsorção representariam aqueles com maior afinidade pelo íon em questão.

BARROW (1978), por outro lado, discorda da interpretação segundo a qual a falha decorrente da utilização da equação convencional de Langmuir (equação 5), esteja no fato de o termo de afinidade ser dependente dos constituintes do solo de naturezas distintas. Na sua opinião esta falha pode estar relacionada à quantidade adsorvida do íon.

POSNER & BOWDEN (1980) e SPOSITO (1982) consideram errônea a interpretação segundo a qual os coeficientes da equação de Langmuir para duas regiões estariam correlacionados com reações de superfície, a menos que os dados evidenciem que somente adsorção em dois tipos de superfície esteja envolvida nas reações de retenção.

De acordo com HARTER & SMITH (1981) o emprego da equação de Langmuir deve ser repensado, considerando as informações que poderão ser obtidas a partir de sua utilização. Como exemplo, citam sua utilidade na caracterização das reações instantâneas iniciais que ocorrem muito rapidamente, ou mesmo para estimar a adsorção máxima, mas alertam para os riscos decorrentes da tentativa de diferenciar reações que ocorrem no solo através desta equação.

A tendência das isotermas construídas a partir dos dados obtidos pela equação convencional de Langmuir (equação 5) em não resultarem linhas retas, tem induzido a

várias soluções, invariavelmente com modificações na própria equação. HARTER & BAKER (1977), assim como GRIFFIN & AU (1977), consideram que isto se dá pelo fato de os íons dessorvidos não serem considerados na quantificação da adsorção pela equação e propõem a utilização de equações que incluam a concentração de íons dessorvidos, como a equação a seguir:

$$\frac{C_1/C_2}{(X)_1} = \frac{b_2}{b_1 k_1} + \frac{1}{k_1} \cdot \frac{C_1}{C_2} \quad (9)$$

onde: C - concentração de equilíbrio do íon

b - constante relativa à energia de ligação

k - adsorção máxima

X - quantidade do íon adsorvida por unidade de solo

1 e 2 referem-se ao íon adsorvido e ao íon originalmente ligado à superfície, respectivamente.

HARTER & BAKER (1977) concluem esclarecendo que faz pouca diferença a forma como se calcula a adsorção máxima, quando o objetivo é correlacioná-la com as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos. Entretanto, se o princípio do estudo for avaliar a dinâmica da adsorção, torna-se importante a consideração dos íons dessorvidos na estimativa da adsorção máxima.

SIBBESEN (1981), assim como o fez para a equação de Freundlich, também propôs uma equação de adsorção modificada a partir de Langmuir. Porém, poucos são os estudos de adsorção que a utilizam. A equação por ele proposta é a seguinte:

$$X = \frac{bMC^{-pC}}{1+bC^{-pC}} \quad (10)$$

HARTER (1984), analisando o emprego da equação de Langmuir, destaca pontos controversos de sua utilização.

Um deles refere-se ao teste de ajuste realizado entre os dados obtidos experimentalmente e os dados obtidos através da equação. Na sua opinião a forma de uso mais generalizado, onde se estabelece uma análise de regressão linear entre os valores de C/X contra C , é uma das piores alternativas pois reduz a variabilidade dos dados, proporcionando coeficientes de correlação sempre estatisticamente significativos. Como alternativa propõem a comparação entre as formas das isotermas obtidas experimentalmente e com base na equação de Langmuir.

Outro aspecto que HARTER (1984) considera relevante refere-se aos valores de adsorção máxima obtidos. Utilizando a forma convencional desta equação (equação 5) observou:

- para valores de baixa concentração na solução de equilíbrio, eram obtidos erros na estimativa da adsorção máxima que variavam de 25 a 59%.

- quando todos os valores eram utilizados, inclusive as concentrações mais elevadas, a adsorção máxima calculada se aproximava da real, com erros que variavam de 2 a 20%.

- para um determinado conjunto de dados foram observados coeficientes de correlação iguais a 0,997, indicando um bom ajuste linear dos dados calculados com os experimentais. Porém, os valores de adsorção máxima estimados eram muito diferentes dos reais.

Algumas conclusões podem ser extraídas a partir destes fatos:

- a estimativa de adsorção máxima com base na regressão linear dos dados, mesmo que apresente um alto coeficiente de correlação, nem sempre proporciona valores próximos dos reais.

- a equação convencional de Langmuir (equação 5) pode proporcionar boas estimativas da adsorção máxima quando é utilizada uma amplitude de dados que inclua altas

concentrações iniciais na solução, porém neste caso seu emprego reveste-se de pouca utilidade já que a adsorção máxima poderá ser obtida a partir da própria isoterma.

2.2.3. Temkin

Segundo BARROW (1978), o modelo a partir do qual esta equação foi desenvolvida baseia-se no fato de que o termo de afinidade decresce linearmente com o aumento da adsorção, resultando uma equação que na sua forma mais simples (MEAD, 1981) é representada por:

$$X = A + B \ln C \quad (11)$$

onde: X - quantidade adsorvida mais a quantidade inicialmente presente no solo

C - concentração de equilíbrio.

A,B - constantes.

Se os dados experimentais obedecerem a mesma distribuição dos calculados pela equação, plotando-se a adsorção contra o logaritmo da concentração resultará numa linha reta. Segundo BARROW (1978), embora este método possa ser útil, esta equação apresenta limitações para descrever a adsorção em solos. Estas limitações são confirmadas no trabalho de SINGH (1984) onde, comparando cinco equações - Freundlich, Freundlich extendida, Langmuir, Sibbesen e Temkin - para a adsorção de sulfato em quatro solos ácidos de floresta, verificou que a equação de Temkin subestimava a adsorção para baixos e altos valores de concentração de sulfato na solução de equilíbrio e superestimava a valores médios de concentração. SINGH (1984) considera, em sua conclusão, que a equação de Temkin mostrou-se inferior às demais na predição da adsorção de sulfato.

2.3. Movimento

As informações relativas ao movimento de zinco em solos variam enormemente, apresentando resultados que identificam desde intensa movimentação até total imobilização na superfície dos solos.

JURINAK & THORNE (1955) observaram que o zinco aplicado como $ZnCl_2$ à superfície de um solo argilo-barrento movia menos que três centímetros, ainda que o solo fosse submetido a intensa irrigação.

Da mesma forma SINGH (1974), utilizando ^{65}Zn em ensaio de lixiviação com solos de diferentes texturas verificou que, embora parte do metal tenha se movido até doze centímetros no solo arenoso e dezoito centímetros no argiloso para uma precipitação de trezentos milímetros, a maior parte ficou retida nos primeiros três centímetros dos solos.

KORTE et alii (1976), por outro lado, utilizando chorume acrescido de diversas concentrações de vários metais, observou que quando aplicado a diferentes solos o zinco apresentava desde baixa até alta mobilidade, sendo o resultado função das características dos solos.

Grande parte dos estudos referentes ao movimento de metais pesados em solos tem sido desenvolvida com base na aplicação de resíduos aos solos, principalmente lodo de esgoto. Na maior parte desses estudos tem-se verificado que, mesmo sendo grande o aporte de zinco, pouco movimento tem sido observado para este metal.

SIDLE & KARDOS (1977) não observaram migração do zinco abaixo de 7,5 cm quando adicionaram lodo de esgoto contendo 28 e 49 kg de zinco por hectare a um solo de floresta. Analisando amostras de água coletadas a 15 e 120 cm, observaram elevação nas concentrações do metal com a aplicação do lodo, porém menos do que 3% do zinco aplicado lixiviou abaixo da maior profundidade.

WILLIAMS et alii (1980) durante três anos

adicionaram lodo de esgoto a solos ácidos. Embora grandes quantidades de lodo tenham sido aplicadas (225 ton/ha), o zinco moveu apenas dez centímetros abaixo da zona de incorporação do resíduo.

CHANG & BROADBENT (1980) também não observaram movimento de zinco abaixo de vinte centímetros em estudo de lixiviação onde lodo de esgoto foi adicionado a dois solos.

SOMMERS et alii (1979) estudaram o movimento de metais em colunas de amostras não deformadas de solo e, após serem aplicadas 22,4 t/ha de lodo de esgoto, equivalendo à dosagem de 303 kg de Zn/ha, não observaram aumento na concentração do metal abaixo de 15 cm após um ano de ensaio, incorporando mensalmente o equivalente a 32 mm de chuva por mês.

Embora sejam poucos os casos citados na literatura que apresentem intensa movimentação de zinco, DOWDY & VOLK (1983) consideram este metal como sendo um dos que apresenta maior potencial de lixiviação em solos. A maior parte dos metais pesados presentes nos solos são pouco solúveis, ocorrendo a maior percentagem adsorvida ou como parte integrante de precipitados e compostos orgânicos.

Entre as formas de ocorrência do zinco nos solos, as que se encontram na solução são as que apresentam maior tendência a serem transportadas.

Este movimento pode-se dar por difusão ou por fluxo de massa. Difusão ocorre normalmente a pequenas distâncias, desempenhando um papel mais relevante na absorção pelas plantas. Fluxo de massa é, provavelmente, o principal componente responsável pelo transporte dos metais pesados a maiores distâncias dentro dos solos.

Entretanto, para que se dê o transporte desses metais é necessário que estejam na forma solúvel ou associados a ligantes móveis.

A concentração dos metais na solução dependerá das características físicas e químicas do solo e da composição

da própria solução.

BARROWS et alii (1960) consideraram o pH, o teor de matéria orgânica, de minerais de argila e de fosfato como as características de um solo arenoso que condicionam a mobilidade de zinco neste solo.

KORTE et alii (1976) sugerem que os metais quando na forma catiônica estão sujeitos à retenção, principalmente devida ao teor de argila, à superfície específica e ao teor de óxidos de ferro.

Estando o zinco na solução do solo, poderá ocorrer em diversas formas que poderão afetar sua interação com a fase sólida e também sua mobilidade.

Cátions metálicos podem formar pares iônicos, complexos e quelatos com ânions inorgânicos ou orgânicos. Desta associação podem resultar compostos positiva ou negativamente carregados, ou mesmo sem carga elétrica. Os complexos assim resultantes podem ser fracamente adsorvidos à superfície dos minerais ou ainda serem adsorvidos mais fortemente que o elemento em sua forma iônica livre.

No caso da ocorrência de ligantes orgânicos não adsorvíveis à superfície dos minerais, a adsorção do metal pelo solo sofrerá competição com os ligantes dissolvidos. Por outro lado, quando os ligantes são adsorvíveis, a adsorção do metal poderá ser aumentada na forma do complexo metal-ligante orgânico.

Entre os compostos orgânicos com os quais tem sido associada a ocorrência de complexos metálicos móveis estão os ácidos fúlvicos (SPOSITO et alii, 1979; SPOSITO et alii, 1981), sendo solúvel em ampla faixa de valores de pH, de 1 a 11 (HOLTZCLAW et alii, 1976).

Segundo LINDSAY (1979) os quelatos de ocorrência natural nos solos podem desempenhar importante papel na mobilidade dos metais. Embora ainda persistam problemas com sua identificação, alguns podem ser citados como citrato e oxalato.

A mobilidade dos complexos organo-metálicos parece ser governada pela sua constante de estabilidade (MATTIGOD et alii, 1981). Metais com grande afinidade pelos agentes quelantes e complexantes orgânicos estarão, assim, mais sujeitos à lixiviação.

De acordo com os valores da constante de estabilidade apresentados por LINDSAY (1979) para o quelante EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), a seguinte sequência pode ser estabelecida para alguns quelatos metálicos: $\text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Segundo MATTIGOD et alii (1981) alguns dos fatores que afetam a estabilidade dos complexos são a valência dos componentes iônicos, a distância entre eles, o grau de covalência das ligações, o número de ligantes e cátions no complexo e a coordenação, polarização e efeito de campo dos ligantes, no caso de complexos com metais de transição. Geralmente, a estabilidade dos complexos aumenta com a valência dos cátions e decresce com o raio iônico.

O zinco forma também complexos com ânions como cloreto, fosfato, nitrato e sulfato. Dentre estes, segundo LINDSAY (1979), "o complexo ZnSO_4 é muito importante em solos e pode contribuir significativamente para o total de zinco em solução", sendo a atividade desta espécie igual a do Zn^{2+} quando a concentração de SO_4^{2-} for igual a 0,005 M. Ainda de acordo com este autor, os complexos formados a partir de cloreto, fosfato e nitrato pouco contribuem para o total de zinco em solução.

ELRASHIDI & O'CONNOR (1982) observaram que EDTA competia eficientemente com os sítios de adsorção de zinco em solos, reduzindo sua adsorção pela superfície dos minerais e possibilitando a ocorrência de formas de zinco com maior mobilidade.

SINGH & SHUKLA (1976) observaram que o regime hídrico, a textura do solo, a fonte de zinco e o método de aplicação afetavam a lixiviação deste metal, porém, a maior

distância foi atingida quando zinco foi aplicado complexado ao EDTA.

LEITE & SKOGLEY (1977) obtiveram resultados semelhantes para solos de tabuleiro do nordeste do Brasil (PVA e Podzol hidromórfico). Nestes solos as formas de zinco ligadas ao EDTA e resina apresentaram maiores mobilidades em relação a sulfato de zinco.

Segundo LINDSAY (1979), há marcante influência do pH sobre o EDTA, cuja fórmula estrutural é mostrada a seguir:

A medida que se eleva o pH, os íons H^+ dissociam-se dos quatro grupos carboxílicos, proporcionando uma série de espécies de EDTA em solução. Quando todos os íons H^+ são removidos, seis pares de elétrons tornam-se disponíveis para serem compartilhados pelos metais.

KALBASI et alii (1978a) observaram maior solubilidade de zinco aplicado ao solo como quelato Zn-EDTA quando elevava-se o pH. Nesse estudo foram utilizadas várias formas de zinco, entre elas ZnS , ZnSO_4 , Zn-EDTA e $\text{ZnSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Dentre estas formas, o quelato Zn-EDTA foi o que apresentou maior solubilidade e o que permitiu maior difusão do metal nessa circunstância.

LAHAV & HOCHBERG (1975), por outro lado, observaram a ocorrência de fixação de zinco quando aplicado como EDTA. Na presença de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,0375 M) o zinco era somente fixado, não sendo adsorvido. Quando era utilizado KNO_3 (0,0375 M) o zinco não era nem fixado nem adsorvido.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solo

Foram utilizadas amostras dos horizontes A e B de sete solos do Estado de São Paulo, classificados por Oliveira et alii (1979). As unidades utilizadas foram as relacionadas a seguir:

- . Latossolo Roxo eutrófico, unidade Ribeirão Preto - LRe, Typic Eutrorthox;

- . Latossolo Vermelho Escuro, álico, textura argilosa, unidade Limeira - LE-1, Typic Haplorthox;

- . Latossolo Vermelho-Amarelo, álico, textura média, unidade Laranja Azeda - LV-3, Typic Haplorthox;

- . Latossolo Vermelho-Escuro, álico, textura média, unidade Hortolândia - LE-4, Typic Haplorthox.

- . Podzólico Vermelho-Amarelo, abrupto, textura arenosa/média, unidade Alva - PV-1, Arenic Abruptic Paleudult;

- . Podzólico Vermelho-Amarelo, textura argilosa, unidade Valinhos - PV-6, Typic Paleudult.

- . Terra Roxa Estruturada eutrófica, unidade Babilônia - TE, Rhodic Paleudalf.

Após a coleta, os solos foram secos ao ar e, posteriormente, peneirados com peneira de plástico com abertura de malha de dois milímetros.

3.2. Caracterização física e química dos solos

Através dos métodos apresentados por Camargo et

alii (1986), os solos utilizados foram analisados para as características físicas e químicas abaixo relacionadas:

• características físicas: granulometria, densidade global, densidade de partículas e porosidade total;

• características químicas: pH, carbono orgânico total, nitrogênio total, cálcio, magnésio, potássio e sódio trocáveis, alumínio e hidrogênio, capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC_{pH 7,0}) com acetato de amônio e a pH do solo (CTC_s), ferro, alumínio e manganês extraíveis em ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio, ferro, alumínio, manganês, silício e titânio por ataque sulfúrico e zinco solúvel em DTPA.

Os resultados destas análises estão apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Características físicas das amostras de solos estudadas

Solo/Horizonte	Granulometria			Densidade Global	Densidade de Partículas	Porosidade Total
	Areia	Silte	Argila			
	%			g/cm³	%	
Alva - A	79	13	8	1,5	2,7	44
	B	64	12	24	1,7	2,6
Hortolândia - A	71	8	21	1,6	2,6	39
	B	64	9	27	1,4	2,6
Laranja Azeda - A	76	6	18	1,4	2,6	46
	B	73	7	20	1,4	2,6
Limeira - A	57	12	31	1,0	2,6	62
	B	50	9	41	1,0	2,6
Ribeirão Preto - A	28	12	60	1,2	2,7	56
	B	11	16	73	1,2	2,7
Terra roxa - A	27	20	53	1,5	2,7	44
	B	19	18	63	1,4	2,9
Valinhos - A	65	18	17	1,3	2,7	52
	B	40	21	39	1,5	2,7

Tabela 2: Características químicas das amostras de solo

Solo/Horizonte	pH		C	N	Ca	Mg	K	Na	Al	H	CTC _p
	H ₂ O	KCl									
			Z				mg/100 g				
Alva - A	4,6	4,0	0,9	0,12	0,7	0,3	0,11	0,03	1,1	2,2	5,3
B	4,8	4,0	0,2	0,00	0,2	0,4	0,10	0,07	3,5	3,1	7,5
Hortolândia - A	4,8	4,1	0,8	0,12	0,1	0,1	0,07	0,03	0,9	2,6	4,6
B	4,7	4,3	0,2	0,01	0,1	0,0	0,01	0,03	0,7	1,3	2,8
Laranja Azeda - A	5,9	4,9	0,6	0,09	1,5	0,5	0,32	0,04	0,0	1,4	4,8
B	5,8	4,8	0,3	0,01	1,1	0,3	0,41	0,03	0,1	1,2	4,5
Limeira - A	5,9	5,2	1,4	0,17	3,3	0,8	0,33	0,04	0,0	2,6	8,6
B	5,9	5,4	0,4	0,08	1,4	0,2	0,27	0,04	0,0	1,4	5,7
Ribeirão Preto - A	5,2	4,3	2,2	0,25	1,2	1,4	0,05	0,03	0,6	6,2	13,0
B	5,8	5,5	0,8	0,10	2,2	0,5	0,01	0,03	0,0	2,1	7,1
Terra roxa - A	5,4	4,9	1,2	0,19	3,5	0,9	0,7	0,04	0,0	3,5	10,9
B	5,6	5,1	0,8	0,12	3,1	0,9	0,04	0,04	0,0	2,5	7,5
Valinhos - A	5,7	4,7	1,3	0,17	1,4	0,5	0,22	0,04	0,1	2,1	5,2
B	5,1	4,4	0,5	0,09	0,6	0,3	0,07	0,03	0,6	1,9	4,6

Tabela 2: Características químicas das amostras de solo (continuação)

Solo/Horizonte	Fe ₂ O ₃			Al ₂ O ₃			Mn ₂ O ₃			SiO ₂		TiO ₂	
	CDB	Oxalato	Ác. Sulfú.	CDB	Oxalato	Ác. Sulfú.	CDB	Oxalato	Ác. Sulfú.	Ác. Sulfú.	Ác. Sulfú.	Ác. Sulfú.	Ác. Sulfú.
	Z			Z			Z			Z		Z	
Alva - A	1.3	0.1	0.8	0.5	0.1	3.60	0.02	0.01	0.01	4.4	0.2	0.2	0.2
B	2.3	0.1	2.6	1.0	0.2	8.60	0.01	0.00	0.01	10.4	0.4	0.4	0.4
Hortolândia - A	2.3	0.1	2.1	1.1	0.2	5.70	0.01	0.00	0.01	6.0	0.7	0.7	0.7
B	2.3	0.1	2.6	1.3	0.2	7.80	0.01	0.00	0.01	7.2	1.9	1.9	1.9
Laranja Azeda - A	4.0	0.2	5.2	0.8	0.2	7.10	0.03	0.02	0.04	7.2	2.4	2.4	2.4
B	4.7	0.1	5.2	1.1	0.2	8.60	0.02	0.00	0.03	8.8	2.4	2.4	2.4
Limeira - A	7.3	0.2	8.5	2.8	0.3	12.80	0.04	0.02	0.06	9.6	3.7	3.7	3.7
B	7.3	0.1	8.2	1.7	0.3	14.30	0.02	0.01	0.04	10.4	2.8	2.8	2.8
Ribeirão Preto - A	15.3	0.2	20.9	1.7	0.4	18.60	0.08	0.04	0.12	15.2	7.7	7.7	7.7
B	16.6	0.3	22.2	1.7	0.4	21.40	0.05	0.02	0.09	16.8	6.6	6.6	6.6

Tabela 2: Características químicas das amostras de solo (continuação)

Solo/Horizonte	Fe ₂ O ₃			Al ₂ O ₃			Mn ₂ O ₃			SiO ₂	TiO ₂
	CDB	Oxalato	Ác. Sulfúr.	CDB	Oxalato	Ác. Sulfúr.	CDB	Oxalato	Ác. Sulfúr.	Ác. Sulfúr.	Ác. Sulfúr.
	%			%			%			— % —	— % —
Terra roxa - A	13.3	0.3	24.8	1.3	0.3	15.70	0.14	0.09	0.22	19.2	12.3
B	14.6	0.3	22.8	1.9	0.3	18.60	0.08	0.04	0.14	22.4	9.3
Valinhos - A	2.7	0.2	3.1	0.6	0.2	6.40	0.05	0.04	0.12	8.8	1.0
B	4.3	0.1	5.1	1.3	0.3	14.30	0.02	0.01	0.07	18.4	1.4

3.3. Adsorção de zinco nos solos

Em tubos de centrífuga de 50ml, amostras de 2,00g dos solos, tomadas em duplicata, foram suspensas em 20ml de uma solução 0,002M de CaCl₂ contendo zinco, como ZnCl₂, nas concentrações de 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,5; 3,00; 6,0; 9,0; 12,0 e 24ppm ($4,6 \times 10^{-4}$ M a $3,7 \times 10^{-3}$ M).

O período de agitação das suspensões foi estabelecido com base em ensaios preliminares, tendo sido atingido o equilíbrio do zinco com os solos após 15 horas de agitação.

Ao final deste período as suspensões foram centrifugadas a 10.000rpm por vinte minutos, filtrando-se em seguida o sobrenadante em membrana de 0,45 micra para remoção das partículas em suspensão.

Após a filtração foram determinados no filtrado o pH da solução utilizando-se um pH-metro B374 Micronal com eletrodo combinado de vidro e a concentração de zinco por espectrofotometria de absorção atômica, sendo a quantidade adsorvida pelo solo calculada pela diferença entre as concentrações iniciais e finais de zinco na solução de equilíbrio.

3.4. Interpretação dos resultados

A partir dos dados obtidos experimentalmente foram construídas isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade de zinco adsorvido na ordenada e a concentração na solução de equilíbrio na abcissa. Com base em análise de regressão não linear foram obtidos os coeficientes das equações de Freundlich, Langmuir e Temkin, cujos modelos utilizados foram os abaixo relacionados:

$$\text{Freundlich: } X = KC^b \quad (12)$$

X - zinco adsorvido (ug/g)

C - concentração de zinco na solução de equilíbrio (ug/ml)

K, b - coeficientes

$$\text{Langmuir : } X = KMC/(1+KC) \quad (13)$$

X - zinco adsorvido (ug/g)

C - concentração de zinco na solução de equilíbrio (ug/ml)

M - adsorção máxima (ug/g)

K - coeficiente relativo a energia de ligação (ml/ug)

$$\text{Temkin : } X = A \ln C + B \quad (14)$$

X - zinco adsorvido (ug/g)

C - concentração de zinco na solução de equilíbrio (ug/ml)

A, B - coeficientes

As isotermas obtidas com base nestas equações foram comparadas às obtidas experimentalmente, com base nas

formas obtidas e no somatório do quadrado dos desvios, verificando-se, assim, o modelo melhor ajustado aos dados experimentais.

Identificados estes modelos, os coeficientes destas equações foram relacionados às propriedades dos solos através de análises de correlação e regressão linear simples e múltipla, verificando-se as propriedades que descrevem mais apropriadamente estes parâmetros.

3.5. Movimento de zinco em colunas de solos

Para este estudo foram utilizadas amostras do horizonte superficial do Latossolo Vermelho Escuro álico, argiloso (unidade Limeira) - LE-1 - e do Podzólico Vermelho-Amarelo (unidade Alva), previamente secas ao ar e passadas em peneira de plástico de malha de 2mm.

As colunas de solo foram preparadas em tubos de percolação de 4,5cm de diâmetro interno, preenchidos com a amostra até 15cm de altura, tendo em ambas as extremidades discos de papel de filtro para prevenir a perda de solo na base e o turbilhonamento e selagem da superfície.

O acondicionamento do solo foi feito através de funil de haste longa, procurando-se, além de prevenir a segregação de partículas por tamanho, obter uma densidade global próxima à observada no campo.

As colunas foram então saturadas vagarosamente, a partir de suas bases, com uma solução de sulfato de cálcio 0,001M e, obtida a saturação, foram acopladas a um sistema contendo um coletor automático de amostras, quando inverteu-se o fluxo, num sistema como o mostrado na figura 1.

Mantendo-se na parte superior das colunas uma carga hidráulica de 1cm, uma vez atingida a condição de regime de fluxo estacionário, o fluxo dessa solução era interrompido e substituído por igual fluxo de um pulso de solução de cloreto de cálcio 0,002M, contendo 20 ou 40ppm de

- (1) Coluna de solo
- (2) (3) Solução de pulso
- (4) Solução transportadora
- (5) Coletor automático de amostras

FIGURA 1: Sistema utilizado no ensaio de movimento.

zinco, como cloreto de zinco. Em outro tratamento foi utilizado 20ppm de zinco, complexado por EDTA, visando observar o efeito de complexos orgânicos sobre a mobilidade do metal em solos. Para este caso foi utilizado o programa Geochem (SPOSITO & MATTIGOD, 1980) para verificar a especiação iônica nas condições deste estudo, tendo-se constatado que mais de 99% do zinco estava na forma de Zn-EDTA.

Em seguida ao pulso reiniciava-se o fornecimento da solução de sulfato de cálcio, mantida até o final do experimento, sempre com fluxo estável e aproximadamente constante.

As características das colunas utilizadas estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3: Características das colunas utilizadas nos ensaios de movimento

Solo Unidade	Solução	Pulso Volume	Porosidade Total	Massa Solo	Densidade Global	Zinco	Unidade	Velocidade Média	Volume Poros
		cm ³	cm ³	g	g/cm ³	ppm	cm ³ /cm ³	cm/h	*
Alva	ZnCl ₂ -20	197,0	107,6	319,31	1,40	12,34	0,33	23,5	11,2
Alva	ZnCl ₂ -40	180,0	108,0	320,77	1,40	22,44	0,32	21,4	10,0
Alva	ZnEDTA-20	191,9	139,7	370,26	1,40	9,50	0,31	18,5	7,6
Limeira	ZnCl ₂ -20	198,5	132,4	303,86	1,23	13,10	0,38	12,0	10,7
Limeira	ZnCl ₂ -40	160,0	115,0	299,10	1,31	21,40	0,38	20,0	9,7
Limeira	ZnEDTA-20	124,0	125,5	288,03	1,23	8,60	0,40	11,0	6,0

* Relação entre a porosidade total da coluna e o volume de pulso + solução deslocadora

Nas amostras da solução percolada, após filtradas em filtro de membrana de 0,45 micra, eram determinadas as concentrações de zinco por espectrofotometria de absorção atômica, construindo-se, a seguir, curvas de eluição, plotando-se a concentração relativa do metal e o volume de poros correspondente.

Como medida auxiliar na interpretação dos resultados obtidos, foram realizados ensaios de adsorção utilizando-se Zn-EDTA. O procedimento utilizado nestes ensaios foi o mesmo do apresentado no item 3.3, resultando isotermas de adsorção para os solos Alva e Limeira.

Ao final do ensaio as colunas foram desmontadas e os solos analisados, a intervalos de três em três centímetros, quanto aos teores de zinco extraível por soluções de DTPA e de acetato de amônio a pH 7,0, assim como para cálcio, magnésio e potássio trocáveis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção para os solos selecionados encontram-se expostos na tabela 4.

Tabela 4: Quantidade de zinco na solução de equilíbrio e retido pelos solos a diferentes níveis de aplicação.

Solo/Horizonte	Zinco	Zn na solução	Zn adsorvido	
	Aplicado ug/ml	de equilíbrio ug/ml	ug/g	% do aplicado
Alva - A	0,30	0,10	2,00	66,67
	0,58	0,25	3,30	56,90
	0,86	0,32	5,40	62,79
	1,50	0,58	9,15	61,33
	3,02	1,32	16,95	56,13
	6,05	3,10	29,45	48,68
	9,08	4,90	41,85	46,09
	11,02	6,70	43,15	39,16
	23,13	14,96	81,75	35,34
Alva - B	0,28	0,2	0,28	9,65
	0,61	0,39	2,24	36,51
	0,87	0,63	2,44	28,07
	1,52	1,03	4,82	31,85
	3,06	2,13	9,38	30,59
	6,06	4,46	16,02	26,42
	9,20	6,19	30,05	32,68
	11,66	8,90	27,70	23,75
	23,97	18,81	51,60	21,53

Tabela 4: Quantidade de zinco na solução de equilíbrio e retido pelos solos a diferentes níveis de aplicação (cont.).

Solo/Horizonte	Zinco	Zn na solução	Zn adsorvido	
	Aplicado ug/ml	de equilíbrio ug/ml	ug/g	% do aplicado
Valinhos - A	0,30	0,04	2,62	87,50
	0,58	0,12	4,62	79,74
	0,88	0,14	7,38	84,29
	1,52	0,34	11,80	77,89
	3,08	0,78	23,00	74,80
	6,06	1,82	42,48	70,03
	9,20	2,99	62,05	67,48
	11,66	4,36	73,05	62,62
	23,97	10,91	130,60	54,48
Valinhos - B	0,28	0,05	2,35	82,46
	0,60	0,18	4,28	70,66
	0,88	0,26	6,10	69,71
	1,52	0,58	9,32	61,55
	3,08	1,32	17,60	42,76
	6,06	2,52	35,48	41,51
	9,20	4,32	48,80	46,93
	11,66	6,51	51,55	55,81
	23,97	14,14	98,35	58,97
Limeira - A	0,30	0,00	3,05	101,67
	0,58	0,00	5,85	100,86
	0,86	0,01	8,50	98,84
	1,50	0,04	14,60	97,33
	3,02	0,10	28,45	94,20
	6,05	0,48	55,75	92,15
	9,08	0,97	81,10	89,32
	11,02	1,50	95,25	86,43
	23,13	4,28	188,50	81,50
Limeira - B	0,30	-0,02	3,20	106,67
	0,58	-0,01	5,90	101,72
	0,86	-0,01	8,70	101,63
	1,50	0,05	14,50	96,67
	3,02	0,24	27,75	91,89
	6,05	0,84	52,10	86,12
	9,08	1,99	70,90	78,08
	11,02	3,12	78,95	71,64
	23,13	8,92	142,15	61,46

Tabela 4: Quantidade de zinco na solução de equilíbrio e retido pelos solos a diferentes níveis de aplicação (cont.).

Solo/Horizonte	Zinco	Zn na solução	Zn adsorvido	
	Aplicado ug/ml	de equilíbrio ug/ml	ug/g	% do aplicado
Ribeirão Preto - A	0,30	0,04	2,60	86,67
	0,58	0,06	5,20	89,66
	0,86	0,10	7,60	88,37
	1,50	0,23	12,70	84,67
	3,02	0,64	23,85	78,97
	6,05	1,34	47,15	77,93
	9,08	2,18	69,00	75,99
	11,02	3,45	75,70	68,69
	23,13	8,70	144,25	62,36
Ribeirão Preto - B	0,30	0,00	3,00	100,00
	0,58	0,00	5,85	100,86
	0,86	0,00	8,70	99,43
	1,50	0,04	14,65	97,67
	3,02	0,13	28,90	95,70
	6,05	0,52	55,25	91,32
	9,08	0,94	81,45	89,70
	11,02	1,99	90,30	81,94
	23,13	6,37	167,60	72,46
Hortolândia - A	0,30	0,00	3,00	100,00
	0,58	0,02	5,55	95,69
	0,86	0,06	7,95	92,44
	1,50	0,14	13,65	91,00
	3,02	0,57	24,50	81,13
	6,05	1,52	45,35	74,96
	9,20	2,31	68,85	74,88
	11,02	3,36	76,60	69,51
	23,13	10,12	130,10	56,25
Hortolândia - B	0,30	0,03	2,70	90,00
	0,58	0,11	4,72	81,33
	0,86	0,22	6,40	74,42
	1,50	0,40	10,95	73,00
	3,02	1,15	18,70	61,92
	6,06	2,54	35,30	58,20
	9,05	4,32	47,35	52,32
	11,02	5,92	51,05	46,32
	23,13	14,44	86,95	37,59

Tabela 4: Quantidade de zinco na solução de equilíbrio e retido pelos solos a diferentes níveis de aplicação (cont.).

Solo/Horizonte	Zinco	Zn na solucao	Zn adsorvido	
	Aplicado ug/ml	de equilíbrio ug/ml	ug/g	% do aplicado
Laranja Azeda - A	0,28	0,12	1,61	56,49
	0,60	0,42	1,74	29,08
	0,88	0,55	3,24	36,97
	1,52	0,98	5,34	35,21
	3,08	2,02	10,56	34,34
	6,06	4,47	15,96	26,32
	9,20	6,60	25,94	28,21
	11,66	8,77	28,96	24,83
	23,97	19,77	41,96	17,50
Laranja Azeda - B	0,28	0,20	0,88	30,70
	0,60	0,45	1,47	24,58
	0,86	0,65	2,17	25,12
	1,52	1,16	3,55	23,43
	3,08	2,28	7,90	25,69
	6,06	4,71	13,55	22,34
	9,20	7,06	21,35	23,22
	11,66	9,91	17,52	15,02
	23,97	20,74	32,35	13,50
Terra Roxa - A	0,30	0,00	2,95	98,33
	0,58	0,01	5,70	98,28
	0,86	0,02	8,45	98,26
	1,50	0,08	14,20	94,67
	3,02	0,22	28,05	92,88
	6,05	0,57	54,80	90,58
	9,08	1,02	80,55	88,71
	11,02	1,60	94,25	88,53
	23,13	5,00	181,30	78,38
Terra Roxa - B	0,30	-0,02	3,20	106,67
	0,58	-0,01	5,90	101,72
	0,88	0,03	8,44	96,46
	1,50	0,08	14,20	94,67
	3,02	0,27	27,50	91,06
	6,05	0,62	54,35	89,83
	9,08	1,20	78,80	86,78
	11,02	2,21	88,10	79,95
	23,13	6,80	163,25	70,58

A partir desses resultados foram construídas isotermas de adsorção baseadas em diferentes equações e

selecionadas as que melhor descreveram os dados observados. A seguir foi discutida a influência de propriedades dos solos sobre os parâmetros dessas equações.

4.1.1. Isotermas de adsorção

Os coeficientes das equações de adsorção foram estimados através de um programa de regressão não linear. A utilização desse modelo visou minimizar os defeitos advindos da transformação linear dos dados. No que se refere à equação de Langmuir, por exemplo, o aspecto negativo proveniente da utilização de sua forma linear dá-se pelo fato de, ao plotar-se C/x contra C , reduzir-se a variabilidade dos dados, já que C é plotado contra si mesmo (HARTER, 1984). Além do mais, nem sempre a utilização de formas lineares de Langmuir proporcionam curvas melhores ajustadas às isotermas obtidas experimentalmente. HARTER (1984) utilizando formas lineares da equação de Langmuir observou que não somente o ajuste das curvas para algumas dessas equações era pior como também a predição da adsorção máxima não era adequadamente estimada.

Dessa forma, a construção das isotermas de adsorção e a observação do ajuste das curvas foi feita com base na forma não linear das equações.

Os coeficientes das equações, assim obtidos, são mostrados na tabela 5, e as isotermas de adsorção de zinco, para os sete solos estudados, obtidas experimentalmente ou com base nessas equações, são apresentadas nas figuras 2 a 8.

Com base na observação dos coeficientes de correlação obtidos para Freundlich e Langmuir (tabela 5), pode-se concluir que estas equações apresentaram-se igualmente capazes de descrever a adsorção de zinco nos solos estudados. Entretanto, analisando-se as figuras de 2 a 8, pode-se observar uma aproximação maior da isoterma de

Figura 2a: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Alva.

Figura 2b: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra de profundidade da unidade Alva.

Figura 3a: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para a amostra superficial da unidade Hortolândia.

Figura 3b: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra de profundidade da unidade Hortolândia.

Figura 4a: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra superficial da unidade - Laranja Azeda.

Figura 4b: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra de profundidade da unidade de Laranja Azeda.

Figura 5a: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra superficial da unidade Limeira.

Figura 5b: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra de profundidade da unidade Limeira.

Figura 6a: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra superficial da unidade de Ribeirão Preto.

Figura 6b: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra de profundidade da unidade de Ribeirão Preto.

Figura 7a: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra superficial da unidade Terra Roxa.

Figura 7b: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra de profundidade da unidade Terra Roxa.

Figura 8a: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra superficial da unidade Valinhos.

Figura 8b: Isotermas de adsorção calculadas usando os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin e os resultados obtidos experimentalmente para amostra de profundidade da unidade Valinhos.

Freundlich às obtidas experimentalmente, para a maior parte dos solos estudados.

Tabela 5: Coeficientes das equações de Freundlich, Langmuir e Temkin obtidos para a descrição da adsorção de zinco nas amostras de solo estudadas

Solo/Horizonte	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K	b	r	K ml/ug	M ug/g	r	A	B	r
Alva - A	11,81	0,75	0,99	0,13	112,43	0,94	22,23	14,28	0,85
B	3,34	1,06	0,91	0,04	117,36	0,83	8,39	10,69	0,85
Hortolândia - A	5,41	0,73	0,96	0,10	63,49	0,92	10,55	7,94	0,90
B	3,27	0,82	0,98	0,07	53,21	0,92	6,17	6,51	0,87
Laranja Azeda - A	38,16	0,54	0,99	0,49	147,45	0,96	43,51	15,85	0,41
B	18,44	0,59	0,99	0,29	99,07	0,95	30,98	12,60	0,82
Limeira - A	80,89	0,52	0,99	0,94	215,62	0,93	98,93	25,97	0,78
B	52,64	0,43	1,00	0,61	157,51	0,96	66,50	22,55	0,86
Ribeirão Preto - A	34,49	0,71	0,99	0,31	183,27	0,94	57,53	22,41	0,83
B	72,98	0,43	0,99	1,20	178,61	0,96	89,56	20,31	0,81
Terra roxa - A	72,96	0,57	0,99	1,03	200,16	0,94	91,43	21,21	0,78
B	61,11	0,56	0,99	0,71	187,42	0,97	80,96	26,95	0,88
Valinhos - A	26,25	0,71	0,99	0,23	169,43	0,95	46,99	20,39	0,82
B	15,73	0,69	0,99	0,16	127,43	0,91	29,43	15,25	0,79

Porém, para os solos representados pelas unidades Alva (profundidade) e Laranja Azeda (superfície e profundidade), as isotermas obtidas a partir de Langmuir foram as que melhor se ajustaram às obtidas experimentalmente. Tal fato foi igualmente observado para baixas concentrações de zinco na solução de equilíbrio para as unidades Alva (superfície) e Valinhos (profundidade).

Observa-se que a utilização de Langmuir para a maior parte dos solos utilizados proporcionou uma superestimativa dos valores de zinco adsorvido para médias concentrações na solução de equilíbrio. Dados semelhantes

foram observados por SINGH (1984) em estudo com sulfato.

Esta última observação é confirmada por estudos desenvolvidos por UDO et alii (1970) e SHUMAN (1975), os quais utilizando a forma linear da equação de Langmuir e dividindo as respectivas isotermas em duas porções, obtiveram maiores valores para os coeficientes de correlação para a primeira porção da curva, relativa a baixas concentrações do íon na solução de equilíbrio, sugerindo, assim, melhor representatividade de Langmuir para baixas concentrações.

Entre os três modelos utilizados, o de Temkin foi o que proporcionou os mais baixos coeficientes de correlação e as isotermas com formas mais distantes das obtidas experimentalmente.

A análise dos dados com base na determinação do somatório do quadrado dos desvios dos valores de zinco adsorvido, calculados a partir das equações em relação aos dados obtidos experimentalmente, confirma as observações anteriores. Esse procedimento foi utilizado anteriormente por BARROW (1978) em estudos de adsorção de fosfato e por SINGH (1984) comparando diferentes equações para a adsorção de sulfato.

Com base nesse método, Freundlich foi o modelo que apresentou os menores desvios para a maioria dos solos, com exceção das unidades Alva-profundidade, Laranja Azeda-superfície e profundidade. Esses dados podem ser observados na tabela 6.

Tabela 6: Somatório do quadrado dos desvios dos valores de adsorção obtidos a partir das equações de Freundlich, Langmuir e Temkin e dos dados experimentais

Solo/Horizonte	Freundlich	Langmuir	Temkin
Alva - A	15,25	20,66	97,78
B	79,74	8,39	49,58
Laranja Azeda - A	8,12	1,59	23,50
B	11,94	4,26	13,64
Hortolândia - A	16,98	107,15	502,76
B	4,40	39,12	124,01
Limeira - A	50,88	318,93	875,88
B	22,67	213,73	287,68
Ribeirão Preto - A	8,47	268,53	906,82
B	80,54	145,01	340,77
Terra roxa - A	52,52	71,81	428,31
B	36,06	319,60	544,33
Valinhos - A	24,36	46,13	297,90
B	12,86	40,59	190,97

Uma visão mais detalhada dessa observação pode ser obtida através das figuras 9 a 15. Nessas figuras, os desvios (adsorção observada menos adsorção predita pelas equações) são plotados contra a concentração de zinco na solução de equilíbrio. Pode-se observar que Freundlich foi a equação que melhor estimou a adsorção de zinco para toda a amplitude de concentração na solução de equilíbrio. As exceções mantiveram-se para os solos da unidade Alva-profundidade e Laranja Azeda, para os quais Langmuir proporcionou melhores resultados. Temkin, como pode-se verificar, foi o modelo que mais distanciou-se dos dados obtidos experimentalmente, proporcionando a predição menos adequada dos valores de zinco adsorvido.

A observação das isotermas através das figuras

figura 9a: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Alva.

figura 9b: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Alva.

Figura 10a: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Hortolândia.

Figura 10b: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da Unidade Hortolândia.

figura 11a: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Laranja Azeda.

figura 11b: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Laranja Azeda.

Figura 12a: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Limeira.

Figura 12b: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Limeira.

Figura 13a: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Ribeirão Preto.

Figura 13b: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Ribeirão Preto.

Figura 14a: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Terra Roxa.

Figura 14b: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Terra Roxa.

Figura 15a: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra superficial da unidade Valinhos.

Figura 15b: Diferenças entre a adsorção real e calculada para amostra de profundidade da unidade Valinhos.

2 a 8, possibilita a separação das amostras estudadas em dois grupos. O primeiro constituído pelas unidades Hortolândia, Limeira, Ribeirão Preto, Terra Roxa e Valinhos. Estes solos apresentaram como ponto em comum uma maior capacidade adsortiva, observada para quaisquer concentrações de zinco na solução de equilíbrio, com isothermas mais próximas da forma linear. Apresentaram também uma afinidade maior pelo zinco, que pode ser notada pelas concentrações mais baixas remanescentes na solução de equilíbrio. Para esses solos a equação de Freundlich foi a que melhor estimou a adsorção de zinco.

Um segundo grupo pode ser formado pelas amostras de solo das unidades Alva e Laranja Azeda. Estas amostras apresentaram uma capacidade adsortiva menor, com um declínio na adsorção a maiores concentrações na solução de equilíbrio. Para essas amostras, Langmuir proporcionou isothermas mais próximas das obtidas com base nos dados experimentais.

Os coeficientes das equações de Freundlich e Langmuir confirmam a possibilidade de agrupamento dos solos. Assim, os valores para o coeficiente K da equação de Langmuir, relativo à energia de ligação, apresentaram-se mais elevados para os solos do primeiro grupo, indicando uma retenção mais forte de zinco pelas amostras desse grupo.

Entre as amostras de solo utilizadas as que apresentaram os maiores valores de K , em ordem decrescente, foram as unidades Ribeirão Preto-profundidade, Terra Roxa-superfície, Limeira-superfície, Terra Roxa-profundidade, Limeira-profundidade, Hortolândia-superfície, Ribeirão Preto-superfície, Hortolândia-profundidade, Valinhos-superfície, Valinhos-profundidade, Alva-superfície, Laranja Azeda-superfície, Laranja Azeda-profundidade e Alva-profundidade.

De uma maneira geral os solos classificados como oxídicos (Ribeirão Preto) e cauliníticos (Limeira e

Terra Roxa) foram os que apresentaram maiores valores de K em relação aos silícicos (demais).

Comparando-se os valores de K observados para diferentes horizontes de um mesmo solo (tabela 5), valores mais elevados são observados para os horizontes de superfície para a maioria dos solos, tendo como única exceção a unidade Ribeirão Preto. Tal fato pode induzir a especular-se sobre a influência da matéria orgânica sobre a energia de ligação do zinco aos solos estudados. SHUMAN (1975), estudando a adsorção de zinco em quatro solos também sugere que K possa estar relacionado ao teor de matéria orgânica, após observar maiores valores para esse coeficiente nos horizontes superficiais.

MEAD (1981) em trabalho onde compara as equações de Freundlich, Langmuir e Temkin para descrever a adsorção de sulfato, observou correlação significativa entre o expoente b da equação de Freundlich com o coeficiente K da equação de Langmuir. Uma análise dos valores observados de certa forma confirma a afirmação desse autor, pois os valores de b obtidos para a equação de Freundlich seguem aproximadamente a mesma tendência de K do modelo de Langmuir.

Os parâmetros K da equação de Freundlich e M da equação de Langmuir estão relacionados com a capacidade adsorptiva dos solos (OLSEN & WATANABE, 1957; VAN BLADEL & MOREALE, 1977). Embora muitas vezes a obtenção de valores de adsorção máxima possa proporcionar erros em sua estimativa (HARTER, 1984), o coeficiente M da equação de Langmuir tem sido largamente utilizado para estimar a adsorção máxima dos solos para vários elementos, entre eles o zinco (UDO et alii., 1970; SHUMAN, 1975; SINGH & SEKHON, 1977).

SHUMAN (1975) obteve maiores valores de adsorção máxima de zinco para horizontes B2t de quatro solos estudados e conclui, embora sem comparar M com as propriedades dos solos, que esse coeficiente estaria

relacionado com teores de argila, matéria orgânica e CTC.

Para os solos utilizados neste estudo a maior capacidade de adsorção de zinco, estimada pelos valores de M (tabela 5), obedeceu a seguinte sequência: Limeira-A, Terra Roxa-A, Terra Roxa-B, Ribeirão Preto-A, Ribeirão Preto-B, Valinhos-A, Limeira-B, Hortolândia-A, Valinhos-B, Alva-B, Alva-A, Hortolândia-B, Laranja Azeda-A e Laranja Azeda-B.

De uma maneira geral essa sequência parece confirmar a observação de SHUMAN (1975), tendo sido obtidos maiores valores de M para solos com teores mais elevados de argila, matéria orgânica e CTC.

Torna-se importante destacar o fato dos valores de adsorção máxima, estimada a partir da equação de Langmuir, terem correspondido a pequenas porcentagens da CTC e CTC_e dos solos estudados. Estas porcentagens variaram de 4,22 a 9,97% (tabela 7), o que induz a especular-se sobre a limitada importância da adsorção eletrostática na retenção de zinco nesses solos, ou mesmo à baixa capacidade de retenção de zinco por esses solos, mesmo através de outros mecanismos como a adsorção química ou a complexação. PULFORD (1986) também considerou que a troca iônica não era um processo importante na retenção de zinco pelos solos por ele estudados. Neste trabalho observou redução de até 50 % na adsorção de zinco em solução de NaCl em relação à adsorção observada quando somente água era utilizada.

Tabela 7 - Adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir e sua relação com a CTC das amostras de solos estudadas

Solo\Horizonte	Adsorção máxima (H)	CTC ₇	CTC _e	(H/CTC ₇) x 100	(H/CTC _e) x 100
	ug/g	ug/g	ug/g	%	%
Alva - A	112,43	1732,31	1450,71	6,49	7,75
B	117,36	2451,38	2409,86	4,79	4,87
Hortolândia - A	63,49	1503,51	1242,46	4,22	5,11
B	53,21	915,18	699,21	5,81	7,61
Laranja Azeda - A	147,45	1568,88	1228,76	9,49	12,00
B	99,07	1470,82	1026,63	6,74	9,65
Limeira - A	215,62	2810,91	2311,04	7,67	9,33
B	157,51	1863,94	1081,80	8,45	14,56
Ribeirão Preto - A	183,27	1249,05	3101,01	4,31	5,91
B	178,61	1120,64	1582,02	7,70	11,29
Terra Roxa - A	200,16	3562,66	2823,13	5,62	7,09
B	187,42	2451,38	2151,78	7,65	8,71
Valinhos - A	169,43	1699,62	1424,98	9,97	11,89
B	127,43	1503,51	1143,90	8,48	11,14

Possivelmente a ocorrência de altos teores de óxidos na composição da fase sólida destes solos ao lado da utilização de cloreto de cálcio como solução de equilíbrio, podem ter favorecido a adsorção química em detrimento da eletrostática. A solução de cloreto de cálcio, embora de baixa concentração (0,002 M), pode ter proporcionado cálcio suficiente para inibir a adsorção de zinco pelos sítios de adsorção eletrostática.

HARTER (1984), entretanto, alerta para os possíveis erros advindos do cálculo de adsorção máxima a partir do coeficiente M da equação de Langmuir. Quando a forma da isoterma obtida por esse modelo não coincide com a obtida experimentalmente e somente baixas concentrações são utilizadas na sua obtenção, os erros advindos da estimativa

da adsorção máxima podem atingir 50% ou mais, alerta esse autor. Acentua, ainda, que uma melhor predição da adsorção máxima a partir da equação de Langmuir pode ser obtida se concentrações mais elevadas forem utilizadas, o que tornaria inútil a adoção de um modelo para estimativa desse parâmetro.

HOLFORD et alii. (1974) e KURDI & DONNER (1983) não obtiveram boas estimativas para adsorção máxima de fosfato e zinco, respectivamente, utilizando a forma linear da equação de Langmuir (equação 5). HOLFORD et alii. (1974) observaram melhores estimativas deste parâmetro com a equação de Langmuir para duas superfícies (equação 8).

Através das isotermas de adsorção obtidas experimentalmente (figuras 2 a 8) e com base na equação de Langmuir observa-se, pela tendência das curvas, a possibilidade de subestimativa dos valores de adsorção para maiores concentrações de zinco na solução de equilíbrio, o que pode justificar os baixos valores estimados para adsorção máxima. A utilização de maiores concentrações de zinco na solução inicial talvez pudesse minimizar tal distorção, favel, porém, difícil de ser previsto no início de um ensaio, quando são estabelecidas as concentrações a serem utilizadas nas soluções de equilíbrio.

Os valores do coeficiente K da equação de Freundlich, em que pese sua natureza empírica (DE HAAN & ZWERMAN, 1978), tem sido relacionados com a capacidade de adsorção dos solos (VAN BLADEL & MOREALE, 1977).

Muito embora os valores obtidos para este coeficiente tenham se mostrado distantes da adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir, as tendências desses dados apresentaram semelhanças. Desta forma, as unidades Limeira, Terra Roxa e Ribeirão Preto foram, em ordem decrescente, as que apresentaram maiores valores para o coeficiente K, tendo também sido observados maiores valores para os horizontes de superfície, sendo a única exceção o

solo da unidade Ribeirão Preto (tabela 5).

Com base nos resultados de adsorção máxima obtidos a partir da equação de Langmuir, pode-se afirmar que, embora essa equação tenha subestimado estes valores, o aspecto qualitativo desta estimativa permite a comparação entre solos de uma mesma região que não se diferenciam significativamente quanto a sua mineralogia. Este fato torna-se particularmente importante para regiões onde não se disponha de melhores métodos de estimativa, permitindo uma avaliação do comportamento do metal quando em áreas de disposição de resíduos ou de adubação.

4.1.2. Adsorção e propriedades

Com o objetivo de identificar as principais propriedades dos solos envolvidas na adsorção de zinco, procedeu-se a análises de regressão linear simples e múltipla entre os valores destas propriedades e os parâmetros das equações de Freundlich e Langmuir.

As propriedades estudadas foram pH, CTC, CTC_g, teores de argila e matéria orgânica, óxidos de ferro, alumínio e manganês extraíveis com citrato-ditionito-bicarbonato, oxalato de amônio e ácido sulfúrico.

Essas propriedades são apresentadas para cada solo na tabela 2.

4.1.2.1. Análise de regressão simples

As equações obtidas bem como os coeficientes de correlação, resultantes da análise de regressão simples para os parâmetros das equações de Freundlich e Langmuir e as propriedades dos solos, são apresentadas nas tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8: Equações de regressão linear simples e coeficientes de correlação para o parâmetro relativo a afinidade (K) da equação de Langmuir e propriedades das amostras de solos estudadas.

Variáveis	Equação	r
pH	$y = 0,52x - 2,36$	0,67
CTC	$y = 0,06x + 0,03$	0,46
argila	$y = 0,01x - 0,03$	0,68
matéria orgânica	$y = 0,11x + 0,29$	0,27
ferro-ditionito	$y = 0,05x + 0,08$	0,75
ferro-oxalato	$y = 3,79x - 0,20$	0,80
ferro-sulfúrico	$y = 0,03x + 0,14$	0,75
alumínio-ditionito	$y = 0,39x - 0,08$	0,60
alumínio-oxalato	$y = 2,91x - 0,30$	0,64
alumínio-sulfúrico	$y = 0,05x - 0,11$	0,69
manganês-ditionito	$y = 6,44x + 0,18$	0,61
manganês-oxalato	$y = 8,70x + 0,26$	0,55
manganês-sulfúrico	$y = 3,67x + 0,20$	0,59

Tabela 9: Equações de regressão linear simples e coeficientes de correlação para o parâmetro relativo a adsorção máxima (M) da equação de Langmuir e propriedades das amostras de solos estudadas.

Variáveis	Equação	r
pH	$y = 65,20x - 203,47$	0,64
CTC	$y = 12,91x + 58,84$	0,72
argila	$y = 1,60x - 87,67$	0,62
matéria orgânica	$y = 31,96x + 97,66$	0,62
ferro-ditionito	$y = 6,30x + 99,48$	0,70
ferro-oxalato	$y = 463,67x - 64,26$	0,77
ferro-sulfúrico	$y = 3,90x + 106,43$	0,69
alumínio-ditionito	$y = 44,95x - 83,39$	0,54
alumínio-oxalato	$y = 370,67x - 48,43$	0,63
alumínio-sulfúrico	$y = 5,84x - 75,58$	0,65
manganês-ditionito	$y = 957,94x + 104,06$	0,71
manganês-oxalato	$y = 1417,86x + 113,36$	0,70
manganês-sulfúrico	$y = 586,49x + 103,11$	0,73

Tabela 10: Equações de regressão linear simples e coeficientes de correlação para o parâmetro K da equação de Freundlich e propriedades das amostras de solos estudadas.

Variáveis	Equação	r
pH	$y = 40,43x - 181,66$	0,72
CTC	$y = 5,40x - 0,03$	0,54
argila	$y = 0,97x + 1,67$	0,67
matéria orgânica	$y = 11,45x + 19,02$	0,40
ferro-ditionito	$y = 3,78x + 8,96$	0,75
ferro-oxalato	$y = 269,33x - 10,64$	0,80
ferro-sulfúrico	$y = 2,33x + 13,24$	0,74
alumínio-ditionito	$y = 32,08x - 7,55$	0,68
alumínio-oxalato	$y = 214,44x - 19,61$	0,65
alumínio-sulfúrico	$y = 3,49x - 5,20$	0,70
manganês-ditionito	$y = 488,82x + 15,28$	0,65
manganês-oxalato	$y = 680,24x + 20,96$	0,60
manganês-sulfúrico	$y = 283,54x + 15,89$	0,63

Através desse procedimento foi possível identificar-se o óxido de ferro em sua forma menos cristalizada (extraível em oxalato) como sendo o constituinte mais relacionado com a energia de ligação do zinco às partículas do solo. Da mesma forma apresentaram altos coeficientes de correlação os óxidos de ferro extraíveis com ditionito e com ácido sulfúrico.

Obtiveram-se altos coeficientes de correlação para o teor de argila, pH e óxidos de alumínio extraíveis com oxalato e ácido sulfúrico ao contrário da CTC e da matéria orgânica onde os coeficientes encontrados foram baixos.

A constatação de que o óxido de ferro em sua forma menos cristalizada é importante na adsorção de zinco encontra apoio na observação de OKASAKI et alii (1986) que verificaram adsorção decrescente deste elemento, do cobre e do magnésio com o aumento do grau de cristalização dos óxidos e hidróxidos de ferro. ABD-ELFATTAH & WADA (1981) também identificaram os óxidos de ferro como os mais seletivos para a adsorção de chumbo, cobre, zinco, cobalto e

cádmio em relação à caulinita, alofana, húmus e montmorilonita. Esta maior seletividade, segundo esses autores, pode estar associada à maior estabilidade dos complexos de coordenação dos metais pesados envolvendo grupos OH ou COOH deprotonados como ligantes.

SHUMAN (1977), estudando a adsorção de zinco em óxidos, observou igualmente uma influência maior das formas menos cristalizadas de óxidos hidratados de ferro e alumínio sobre a adsorção de zinco, observando valores mais elevados do coeficiente K da equação de Langmuir para estas formas de óxidos. Conclui, entretanto, afirmando que as formas menos cristalizadas obtidas em laboratório podem proporcionar resultados errôneos, se comparados às características de adsorção dos óxidos de ferro e alumínio encontrados nos solos.

A maior correlação observada entre o coeficiente K da equação de Langmuir e os óxidos pode ser explicada tendo em vista o maior percentual da adsorção no solo ser de natureza química, como também observaram ROESCH (1979) e KIEKENS (1975), envolvendo, portanto, uma energia de ligação maior.

Para o coeficiente M da equação de Langmuir, as propriedades dos solos que apresentaram coeficientes de correlação mais elevados foram os óxidos de ferro e manganês e a CTC, embora as demais propriedades também apresentassem coeficientes de correlação relativamente elevados.

De uma maneira geral, a adsorção química tem sido relatada como o principal mecanismo de retenção de zinco em solos. ROESCH (1979) através de dados obtidos a partir de curvas que relacionam zinco em solução e pH, em dois sistemas - um contendo cloreto de cálcio 0,005M e outro cloreto de potássio 1M - conclui que acima de pH 5,3 a adsorção química era superior à eletrostática, para todos os solos utilizados no ensaio. Da mesma forma, KIEKENS (1975) observou maiores valores para zinco adsorvido quimicamente

do que eletrostaticamente para os três solos utilizados em seu estudo, sendo maior o percentual de zinco adsorvido por esse mecanismo, principalmente para os solos argilosos.

A identificação da adsorção química como o principal mecanismo de retenção de zinco em solos, contribui para explicar a alta correlação obtida para adsorção máxima e teores de óxidos (tabela 9).

SHUMAN (1977) constatou maiores valores de adsorção máxima, estimada pelo coeficiente M da equação de Langmuir, para os óxidos de ferro e alumínio amorfos em relação às formas mais cristalizadas. Não observou, entretanto, diferenças entre os óxidos de ferro e alumínio amorfos ou cristalinos. Esta conclusão, entretanto, não coincide com os dados da tabela 9. Verifica-se que para os solos estudados não houve diferença significativa entre as formas cristalinas e amorfas dos óxidos, extraídos através de CDB e oxalato de amônio. Pode-se observar, da mesma forma, uma correlação maior entre M e os óxidos de ferro e manganês em relação aos óxidos de alumínio. Também a CTC apresentou boa correlação com a adsorção máxima, confirmando as observações de SHUMAN (1975) para solos e para a fração argila dos solos, assim como as de ELSAKKARY (1979) que observou alta correlação entre M e CTC, teor de argila e Fe_2O_3 livres.

O coeficiente K da equação de Freundlich apresentou resultados diferentes dos observados para o coeficiente M de Langmuir. Para este parâmetro, os constituintes dos solos que se mostraram significativamente correlacionados foram os óxidos de ferro, seguidos do pH e óxidos de alumínio extraídos com ácido sulfúrico.

Em que pese a alta correlação existente entre os coeficientes K de Freundlich e M de Langmuir ($r = 0,87$), fica difícil sugerir uma associação definitiva entre ambos, tendo em vista a natureza empírica da equação de Freundlich.

4.1.2.2. Análise de regressão múltipla

Considerando-se a natureza heterogênea dos solos e a possibilidade de vários de seus constituintes estarem associados com os mecanismos de adsorção de zinco, decidiu-se pela realização de uma análise de regressão e correlação múltiplas. Os resultados desta análise entre os coeficientes das equações de Langmuir e Freundlich e os constituintes dos solos são apresentados nas tabelas 11, 12 e 13.

Tabela 11: Análise de regressão linear múltipla para o parâmetro K da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas.

Variáveis	Coeficiente	Erro Padrão	Valor T	Prob (>T)
Constante	-1,4028	0,6142	-2,2841	0,0455
pH	0,2126	0,1277	1,6646	0,1270
Fe - oxalato	2,6676	0,7453	3,5793	0,0050
Al - ditionito	0,1895	0,0988	1,9183	0,0840

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	Razão-F	Prob (>F)
pH	0,8700	1	0,8700	24,1309	0,0006
Fe - oxalato	0,5857	1	0,5857	16,2472	0,0024
Al - ditionito	0,1327	1	0,1327	3,6797	0,0840
Modelo	1,5884	3			

Tabela 12: Análise de regressão linear múltipla para o parâmetro M da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas.

Variáveis	Coeficiente	Erro Padrão	Valor T	Prob (>T)
Constante	-275,0039	67,3828	-4,0812	0,0018
pH	64,0129	12,2716	5,2163	0,0003
CTC	14,4811	2,6936	5,3762	0,0002

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	Razão-F	Prob (>F)
pH	13465,347	1	13465,35	28,2285	0,0002
CTC	13787,298	1	13787,30	28,9034	0,0002
Modelo	27252,644	2			

Tabela 13: Análise de regressão linear múltipla para o parâmetro K da equação de Freundlich e propriedades das amostras estudadas.

Variáveis	Coeficiente	Erro Padrão	Valor T	Prob (>T)
Constante	-112,4449	34,6659	-3,2437	0,0088
pH	17,6390	7,2075	2,4473	0,0344
Fe - oxalato	172,7176	42,0669	4,1058	0,0021
Al - ditionito	17,5921	5,5767	3,1546	0,0103

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	Razão-F	Prob (>F)
pH	5180,4612	1	5180,461	45,1036	0,0001
Fe - oxalato	2661,1044	1	2661,104	23,1689	0,0007
Al - ditionito	1142,9717	1	1142,972	9,9513	0,0103
Modelo	8984,5373	3			

Os modelos assim obtidos foram ajustados e suas significâncias foram testadas para os coeficientes M e K de Langmuir e K de Freundlich. Nas tabelas 14, 15 e 16 estão expostos os resultados das análises de variância. Os

níveis descritivos associados à estatística F-Fisher possibilitam atestar a adequabilidade dos modelos que identificam as variáveis relativas aos coeficientes das equações de adsorção.

Tabela 14: Análise de variância para a regressão múltipla entre o coeficiente K da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	Razão-F	Prob (>F)
Modelo	1,5884	3	0,5295	14,6859	0,00054
Erro	0,3605	10	0,0360		
Total (corr.)	1,9489	13			

$r^2 = 0,815013$

r^2 (ajustado para GL) = 0,759517

Erro padrão do estimado = 0,189874

Coefficiente de variação = 0,4219

Tabela 15: Análise de variância para a regressão múltipla entre o coeficiente M da equação de Langmuir e propriedades das amostras estudadas.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	Razão-F	Prob (>F)
Modelo	27252,644	2	13626,322	28,566	0,000
Erro	5247,139	11	477,013		
Total (corr.)	32499,783	13			

$r^2 = 0,838548$

r^2 (ajustado para GL) = 0,809194

Erro padrão do estimado = 21,8406

Coefficiente de variação = 0,1519

Tabela 16: Análise de variância para a regressão múltipla entre o coeficiente K da equação de Freundlich e propriedades das amostras estudadas.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	Razão-F	Prob (>F)
Modelo	8984,5373	3	2994,8458	26,0746	0,0000
Erro	1148,5694	10	114,8569		
Total (corr.)	10133,1067	13			

$r^2 = 0,886652$

r^2 (ajustado para GL) = 0,852647

Erro padrão do estimado = 10,7171

Coeficiente de variação = 0,3016

Através da análise de regressão múltipla é possível verificar o efeito conjunto dos diversos constituintes dos solos sobre a energia de ligação do zinco.

Na tabela 11 pode-se observar os resultados dessa análise para o coeficiente K de Langmuir. Verifica-se uma influência decrescente para os constituintes: pH, Fe-oxalato e Al-ditionito. Os demais constituintes não apresentaram influência significativa sobre esse parâmetro.

Estes resultados confirmam a maior influência dos óxidos sobre o parâmetro K, como observado na análise de regressão simples (tabela 8), e confirmam também a influência do pH. Entretanto, a exclusão dos óxidos de ferro extraíveis com ditionito e ácido sulfúrico, dos óxidos de alumínio extraídos com ácido sulfúrico e oxalato e do teor de argila, ao lado da inversão na posição da influência relativa dos constituintes, pode parecer conflitante com a utilização dos dois procedimentos.

Entretanto, analisando-se a tabela 17, onde são apresentadas as correlações entre as propriedades dos solos utilizadas nas análises de regressão múltipla, observa-se que grande parte destas propriedades apresentam-se altamente correlacionadas. Isso pode explicar as distorções observadas entre os dois procedimentos de análise

de correlação.

Tabela 17: Matriz de correlação entre as propriedades dos solos utilizadas na análise de regressão múltipla

	pH	Argila	Mat.Org.	CTC	Fe-O	Fe-D	Fe-S	Al-O	Al-D	Al-S	Mn-O	Mn-D	Mn-S
pH	1.00	0.38	0.13	0.14	0.49	0.41	0.35	0.43	0.41	0.40	0.27	0.27	0.34
Argila	0.38	1.00	0.33	0.63	0.71	0.96	0.93	0.91	0.57	0.98	0.50	0.64	0.66
Mat.Org.	0.13	0.33	1.00	0.76	0.47	0.49	0.48	0.45	0.29	0.33	0.59	0.60	0.56
CTC	0.14	0.63	0.76	1.00	0.56	0.72	0.74	0.64	0.44	0.62	0.67	0.75	0.66
Fe-O	0.49	0.71	0.47	0.56	1.00	0.81	0.85	0.58	0.36	0.66	0.77	0.82	0.82
Fe-D	0.41	0.96	0.49	0.72	0.81	1.00	0.98	0.87	0.56	0.93	0.61	0.74	0.72
Fe-S	0.35	0.93	0.48	0.74	0.85	0.98	1.00	0.79	0.49	0.88	0.73	0.85	0.81
Al-O	0.43	0.91	0.45	0.64	0.58	0.87	0.79	1.00	0.69	0.95	0.40	0.51	0.56
Al-D	0.41	0.57	0.29	0.44	0.36	0.56	0.49	0.69	1.00	0.66	0.12	0.24	0.23
Al-S	0.40	0.98	0.33	0.62	0.66	0.93	0.88	0.95	0.66	1.00	0.45	0.58	0.62
Mn-O	0.27	0.50	0.59	0.67	0.77	0.61	0.73	0.40	0.12	0.45	1.00	0.97	0.96
Mn-D	0.27	0.64	0.60	0.75	0.82	0.74	0.85	0.51	0.24	0.58	0.97	1.00	0.96
Mn-S	0.34	0.66	0.56	0.66	0.82	0.72	0.81	0.56	0.23	0.62	0.96	0.96	1.00

Desta forma, a eliminação das formas de óxido de ferro extraíveis com ditionito e ácido sulfúrico do modelo de ajuste entre o coeficiente K da equação de Langmuir e as propriedades dos solos, dá-se pelo fato destas diferentes formas de ferro estarem altamente correlacionadas, resultando na eliminação daquelas menos significativas no modelo final. O mesmo pode ter ocorrido com as formas de óxido de manganês, altamente correlacionadas com os óxidos de ferro extraíveis com oxalato.

A análise de regressão múltipla apresenta-se, portanto, como um procedimento mais adequado por possibilitar a avaliação da influência concomitante dos diversos constituintes dos solos sobre o parâmetro em questão.

Para a adsorção máxima, estimada pelo coeficiente M da equação de Langmuir, o modelo obtido pela análise de regressão múltipla é o apresentado na tabela 12.

Neste modelo as propriedades mais

significativamente correlacionadas com M foram CTC e pH. De acordo com este modelo a adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir é explicada em 42,42% pela CTC e 41,43% pelo pH.

Mais uma vez a utilização da análise de regressão múltipla proporcionou diferenças significativas em relação à análise de regressão simples. Esta última apresentou coeficientes de correlação praticamente iguais para todas as propriedades. Entretanto, desconsiderando-se o efeito cumulativo dessas propriedades, para o qual pode-se ter uma idéia a partir da matriz de correlação entre as propriedades (tabela 17), o que se observa é uma grande redução no número de propriedades significativamente correlacionadas com o coeficiente testado.

Estas propriedades não consideradas no modelo obtido pela análise de regressão múltipla poderiam ser incluídas no mesmo, em substituição a outras com as quais encontram-se correlacionadas. Entretanto, tal artifício traria como consequência uma redução do valor do coeficiente de determinação do modelo, obtido através da análise de variância. Para o modelo obtido foi observado um alto coeficiente de determinação (0,84), atestando a sua adequação.

SINGH & SEKHON (1977) estudando o efeito das propriedades de sete solos alcalinos sobre a adsorção de zinco, observaram que para uma análise de regressão linear simples entre o coeficiente relativo a adsorção máxima, M, e propriedades dos solos, os teores de argila, matéria orgânica e a CTC estiveram correlacionados, ao contrário do pH que apresentou baixo coeficiente de correlação. Entretanto, analisando as propriedades em conjunto, observaram que os coeficientes de correlação parciais obtidos para argila e matéria orgânica eram dependentes da CTC.

Essa dependência da matéria orgânica pela CTC

também foi observada, tendo-se em conta a alta correlação entre essas propriedades, como pode-se verificar na tabela 17 a partir do coeficiente de determinação obtido (0,76).

A análise de regressão múltipla entre as propriedades dos solos e o coeficiente K da equação de Freundlich, evidenciou a correlação entre o coeficiente e algumas propriedades já identificadas como significativas na análise de regressão simples. Entre elas, mostraram-se correlacionadas com K os óxidos de alumínio extraíveis com CDB e os óxidos de ferro extraídos com oxalato. O modelo obtido apresentou um elevado coeficiente de determinação, como pode-se verificar através da análise de variância (tabela 16). Através deste modelo 51,12% do parâmetro K é explicado pelo pH, 26% pelo óxido de ferro extraído com oxalato e 11% pelo óxido de alumínio extraído com CDB.

4.2. Movimento

Os ensaios relativos ao movimento de zinco nos solos Latossolo Vermelho-Escuro, unidade Limeira, e Podzólico Vermelho-Amarelo, unidade Alva, foram inicialmente conduzidos com o objetivo de identificar os efeitos da quantidade de zinco aplicada e do ânion utilizado, se inorgânico ou orgânico.

Tendo em vista a importância do EDTA no suprimento de micronutrientes às plantas e em função de sua possível influência na mobilidade do zinco em solos, é que foram desenvolvidos ensaios de lixiviação com Zn-EDTA.

As características das colunas e as condições de cada ensaio conduzido são mostradas na tabela 3. A partir dos dados de concentração de zinco nas alíquotas coletadas a intervalos regulares, foram calculadas a concentração relativa do metal no lixiviado em relação à concentração na solução de pulso (C/C_0) e o volume de poros correspondente a cada uma destas alíquotas (Anexo 1). Com base nesses dados

foram construídas curvas de eluição do zinco para os três tratamentos utilizados para os dois solos.

Na figura 16 pode-se observar o comportamento do zinco quando aplicado ao solo Alva. Embora a máxima concentração relativa tenha sido obtida a aproximadamente dois volumes de poros para os três tratamentos, os valores de concentração relativa para os tratamentos onde se utilizou cloreto de zinco na solução de pulso estiveram sempre muito baixos. Pode-se dizer que para os tratamentos contendo 20 e 40 ppm de zinco como cloreto de zinco, praticamente não houve lixiviação. Mesmo tendo sido dobrada a concentração de zinco na solução de pulso, passando de 20 para 40 ppm, os resultados não mostraram alteração, tendo sido observados resultados de concentração relativa até um pouco menores que os observados para a solução com menor concentração.

Para o tratamento contendo 20 ppm de zinco onde foi utilizado EDTA como agente complexante, os resultados mostraram-se diferentes dos anteriores. Nesse caso a concentração relativa também foi obtida para, aproximadamente, dois volumes de poros, porém o valor observado para ela foi maior ($C/C_0 = 0,12$).

A maior mobilidade do zinco para este tratamento pode ser atribuída ao fato de, ao formar um complexo estável com o EDTA, seu movimento passa a estar condicionado à solubilidade e reatividade do complexo.

Visando verificar o efeito do EDTA sobre a adsorção do zinco nos solos Alva e Limeira, foram realizados para estes solos, ensaios de equilíbrio com este agente quelante e as mesmas concentrações de zinco empregadas nos ensaios de adsorção para o sal inorgânico. Dos resultados obtidos resultaram as isotermas apresentadas na figura 17.

Comparando-se as isotermas obtidas para o solo Alva quando utilizados $ZnCl_2$ e $ZnEDTA$ (figuras 2 e 17), pode-se verificar uma marcante diferença na forma destas

figura 16: Curvas de eluição para amostra superficial da unidade Alva obtidas a partir de pulso contendo soluções com cloreto de zinco e ZnEDTA.

figura 17: Isotermas de adsorção obtidas para os solos Alva(a) e Limeira(b), a partir de solução de equilíbrio contendo ZnEDTA.

isotermas. Nota-se que quando ZnEDTA é empregado, há uma grande redução na adsorção do metal, independente da concentração inicial de zinco em solução. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por ELRASHIDI & O'CONNOR (1982) onde as isotermas apresentavam considerável redução na adsorção de zinco quando era adicionada ao solo uma solução contendo ZnEDTA.

A utilização de coeficientes de distribuição (K_d) permite identificar a capacidade de um solo reter um determinado soluto, possibilitando a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Este coeficiente é definido como a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as fases sólida e líquida do solo, sendo expresso em miligramas de soluto por grama de solo, dividido pela quantidade de soluto (mg) por mililitro de solução. Atualmente este coeficiente vem sendo amplamente utilizado para quantificar os processos de retardamento do transporte de solutos em solos (REDDY & DUNN, 1986).

Os valores de K_d obtidos para as amostras de solo Alva e Limeira, quando zinco foi adicionado como $ZnCl_2$ e ZnEDTA, são apresentados na tabela 18.

Tabela 18: Valores médios de K_d calculados para os solos Alva e Limeira quando empregados ZnEDTA e $ZnCl_2$.

Solo	K_d	
	ZnEDTA	$ZnCl_2$
Alva	1,94	12,05
Limeira	1,05	240,90

Observa-se uma acentuada redução nos valores de K_d com a utilização do agente quelante, indicando a diminuição da quantidade adsorvida nesta situação e uma tendência maior de lixiviação do metal.

Vale destacar que para o tratamento com $ZnCl_2$

foi observada uma correlação negativa entre K_d e os valores de concentração iniciais de zinco em solução. Para ZnEDTA esta correlação não foi observada, tendo os valores de K_d se mantido praticamente constantes.

A mesma tendência de movimento foi notada para o solo Limeira (Figura 18). Para os tratamentos com cloreto de zinco os valores obtidos para a concentração relativa foram bastante baixos, confirmando a pequena mobilidade do metal. Na figura 18 as curvas de eluição para os tratamentos com cloreto de zinco, praticamente coincidem com a abcissa, não sendo portanto visualizadas. Pode-se observar no anexo 1, que a maior concentração relativa para o tratamento com 20 ppm de zinco deu-se, aproximadamente, a três volumes de poros, enquanto para o tratamento com 40 ppm o mesmo se deu a um volume de poros. Tal fato pode ser explicado pela maior velocidade média (tabela 3) mantida na coluna deste último tratamento, ou por um maior coeficiente de dispersão.

A utilização do agente complexante neste solo também induziu a maior mobilidade do zinco, tendo sido obtida uma concentração relativa máxima de 0,38 a 1,6 volumes de poros.

Os valores de K_d obtidos para este solo (tabela 18) confirmam a maior tendência de lixiviação do zinco no tratamento com EDTA. A redução nos valores deste coeficiente em relação aos observados para o tratamento com $ZnCl_2$ são, entretanto, bem mais acentuadas, indicando um efeito mais pronunciado do EDTA neste solo. Este fato talvez esteja relacionado com os maiores valores de pH observados para este solo, o que, segundo LINDSAY (1979), influi na complexação do zinco pelo EDTA.

A comparação entre as curvas de eluição de zinco quando aplicado quelado ao EDTA, para os dois solos, apresenta resultados diferentes dos observados anteriormente, para os demais tratamentos. Observa-se através da figura 19 maior mobilidade do zinco no solo

figura 18: Curvas de eluição para amostra superficial da unidade Limeira obtidas a partir de pulso contendo soluções com cloreto de zinco e ZnEDTA.

Figura 19: Curvas de eluição para amostras superficiais das unidades Alva e Limeira, obtidas a partir de pulso com solução contendo ZnEDTA.

Limeira, para o qual foram observados valores mais elevados para a maior concentração relativa, tendo sido estes valores atingidos a menor número de volume de poros.

Este comportamento é reflexo de um maior retardamento no transporte de zinco no solo Alva. Este retardamento pode ser avaliado através do fator de retardamento (Rf), dado pela equação:

$$Rf = \frac{1 + d_m k}{W} \quad (15)$$

onde: d_m - densidade aparente do solo

k - coeficiente relativo à adsorção

W - unidade volumétrica do solo

Os valores de Rf obtidos para os solos Limeira e Alva foram 7,54 e 13,21, respectivamente, os quais permitem explicar os maiores valores de C/C_0 observados no solo Limeira. No cálculo deste fator, não se pode atribuir às variáveis densidade aparente e unidade volumétrica as diferenças observadas entre os dois solos. Na tabela 3 verifica-se que os valores para estas variáveis são próximos, devendo as diferenças observadas serem atribuídas à capacidade adsorptiva do solo, representada na equação pelo coeficiente k , obtido a partir da inclinação da curva da isoterma com ZnEDTA.

Segundo NORVELL & LINDSAY (1969), a porcentagem de zinco que permanece complexado pelo EDTA é dependente do pH e do tempo de incubação, tendo sido observada uma estabilidade crescente até pH 6,5, quando o cálcio é o principal elemento a deslocar o zinco. A menores valores de pH o ferro passa a exercer este papel. Tendo em vista o caráter ácido dos solos utilizados neste ensaio, pode ter ocorrido o deslocamento do zinco tanto pelo ferro presente nos solos como pelo cálcio, já que este era

adicionado ao solo como CaSO_4 através da solução deslocadora no ensaio de lixiviação. O zinco deslocado por estes cátions estaria, então, livre para ser retido pelos solos, retardando seu movimento e sendo responsável pelos valores de adsorção observados para o ensaio.

Este fato pode ter influenciado especialmente o solo Alva, cujos valores de pH eram inferiores aos do solo Limeira, daí a maior retenção de zinco observada para este solo.

Maior mobilidade de zinco quando aplicado ao solo como ZnEDTA também foi observada por SINGH & SHUKLA (1976) e por LEITE & SKOGLEY (1977). De acordo com KALBASI et alii (1978a) o zinco forma compostos muito estáveis e solúveis com EDTA, o que pode explicar a maior lixiviação deste metal quando ligado a este quelante.

Encerrados os ensaios de lixiviação, as colunas foram desmontadas e os solos analisados quimicamente. Os resultados das análises químicas estão apresentados na tabela 19.

Tabela 19: Cátions trocáveis, zinco trocável e solúvel em DTPA em cinco profundidades nas colunas das duas amostras de solos estudados.

Tratamento: 20 ppm

Unidade: Limeira

profundidade	Ca	Mg	K	Zn trocável	Zn DTPA
cm	-----	meq/100g	-----	ppm	ppm
0-3	3,3	0,5	0,06	2,57	23,29
3-6	3,2	0,8	0,10	0,40	2,42
6-9	3,3	0,7	0,19	0,40	1,99
9-12	3,3	0,7	0,24	0,76	2,46
12-15	3,1	0,7	0,26	0,84	2,50

Tratamento: 40 ppm

Unidade: Limeira

profundidade	Ca	Mg	K	Zn trocável	Zn DTPA
cm	-----	meq/100g	-----	ppm	ppm
0-3	3,6	0,2	0,05	6,13	50,86
3-6	3,1	0,7	0,09	0,60	5,64
6-9	3,1	0,88	0,14	0,33	2,31
9-12	3,1	0,8	0,17	0,31	2,03
12-15	3,3	0,8	0,22	0,31	2,56

Tratamento: EDTA 20ppm

Unidade: Limeira

profundidade	Ca	Mg	K	Zn trocável	Zn DTPA
cm	-----	meq/100g	-----	ppm	ppm
0-3	3,7	0,5	0,09	0,96	5,95
3-6	3,9	0,7	0,11	0,67	3,87
6-9	3,8	0,8	0,18	0,49	3,82
9-12	3,5	0,8	0,18	0,47	3,29
12-15	3,4	0,7	0,22	0,42	2,89

Tabela 19: Cátions trocáveis, zinco trocável e solúvel em DTPA em cinco profundidades nas colunas das duas amostras de solos estudados (cont.)

Tratamento: 20 ppm				Unidade: Alva	
profundidade	Ca	Mg	K	Zn trocável	Zn DTPA
cm	----- meq/100g -----			ppm	ppm
0-3	1,0	0,0	0,03	11,95	41,96
3-6	0,8	0,0	0,04	5,03	19,75
6-9	0,7	0,2	0,05	0,27	1,48
9-12	0,6	0,2	0,06	0,31	0,68
12-15	0,6	0,2	0,08	0,56	2,42

Tratamento: 40 ppm				Unidade: Alva	
profundidade	Ca	Mg	K	Zn trocável	Zn DTPA
cm	----- meq/100g -----			ppm	ppm
0-3	1,29	0,04	0,03	15,01	50,25
3-6	0,91	0,04	0,03	14,61	49,68
6-9	1,01	0,07	0,03	2,57	10,99
9-12	0,67	0,18	0,05	0,49	2,21
12-15	0,58	0,22	0,06	0,42	1,00

Tratamento: EDTA 20 ppm				Unidade: Alva	
profundidade	Ca	Mg	K	Zn trocável	Zn DTPA
cm	----- meq/100g -----			ppm	ppm
0-3	0,95	0,02	0,01	1,16	5,87
3-6	0,81	0,06	0,01	3,10	13,00
6-9	0,61	0,21	0,03	2,50	10,97
9-12	0,59	0,21	0,06	1,83	7,62
12-15	0,59	0,21	0,07	1,16	5,48

Observa-se a partir desses dados um maior

acúmulo de zinco nas camadas superficiais das colunas de solo, concentrando-se nos primeiros três centímetros. Esta distribuição pode ser melhor visualizada na tabela 20 onde são calculados os percentuais de zinco dentro de camadas de três em três centímetros.

Tabela 20: Distribuição do zinco solúvel em DTPA e trocável e percentual nas colunas de solos estudados para três diferentes tratamentos.

Tratamento: 20 ppm

Unidade: Limeira

Total Zinco profundidade Colocado		Total Zinco		Porcentagem do Colocado		Porcentagem na coluna	
ug	cm	DTPA ug	trocável ug	DTPA %	trocável %	DTPA	trocável
3970	0-3	1415,33	156,18	36	4	71	52
	3-6	147,06	24,31	4	1	7	8
	6-9	120,92	24,31	3	1	6	8
	9-12	149,49	46,19	3	1	7	15
	12-15	151,92	51,05	4	1	8	17

Tratamento: 40 ppm

Unidade: Limeira

Total Zinco profundidade Colocado		Total Zinco		Porcentagem do Colocado		Porcentagem na coluna	
ug	cm	DTPA ug	trocável ug	DTPA %	trocável %	DTPA	trocável
6400	0-3	3042,74	366,97	47	6	83	90
	3-6	337,85	35,89	5	1	9	8
	6-9	138,18	19,74	2	0	4	4
	9-12	121,43	18,54	2	0	3	4
	12-15	15,14	18,54	1	0	0	4

Tratamento: EDTA 20 ppm

Unidade: Limeira

Total Zinco profundidade Colocado		Total Zinco		Porcentagem do Colocado		Porcentagem na coluna	
ug	cm	DTPA ug	trocável ug	DTPA %	trocável %	DTPA	trocável
2480	0-3	342,78	55,31	14	2	30	32
	3-6	222,95	38,60	9	2	20	22
	6-9	220,07	28,23	9	1	19	16
	9-12	189,54	27,06	8	1	17	16
	12-15	166,49	24,20	7	1	15	14

Tabela 20: Distribuição do zinco solúvel em DTPA e trocável e percentual nas colunas de solos estudados para três diferentes tratamentos (cont.).

Tratamento: 20 ppm

Unidade: Alva

Total Zinco Colocado ug	profundidade cm	Total Zinco		Porcentagem do Colocado		Porcentagem na coluna	
		DTPA ug	trocável ug	DTPA %	trocável %	DTPA	trocável
3940	0-3	2679,65	763,15	68	19	65	66
	3-6	1261,27	321,22	32	8	31	28
	6-9	94,52	17,24	2	1	2	1
	9-12	43,43	19,80	1	1	1	2
	12-15	26,82	35,76	1	1	0	3

Tratamento: 40 ppm

Unidade: Alva

Total Zinco Colocado ug	profundidade cm	Total Zinco		Porcentagem do Colocado		Porcentagem na coluna	
		DTPA ug	trocável ug	DTPA %	trocável %	DTPA	trocável
7400	0-3	3223,74	962,95	43	13	44	45
	3-6	3187,17	937,29	43	13	44	44
	6-9	705,05	164,87	10	2	10	8
	9-12	141,78	31,43	2	1	2	1
	12-15	64,15	26,94	1	1	1	1

Tratamento: EDTA 20 ppm

Unidade: Alva

Total Zinco Colocado ug	profundidade cm	Total Zinco		Porcentagem do Colocado		Porcentagem na coluna	
		DTPA ug	trocável ug	DTPA %	trocável %	DTPA	trocável
3838	0-3	434,67	85,89	10	2	14	12
	3-6	962,65	229,55	25	6	30	32
	6-9	812,33	185,12	21	5	25	26
	9-12	564,26	135,51	15	4	18	19
	12-15	405,79	85,90	11	2	13	12

Para o tratamento com 20 ppm de zinco, aplicado como cloreto de zinco, 71% do metal foi extraído com DTPA nos primeiros três centímetros da coluna contendo o

solo Limeira. Para o solo Alva, 65% do zinco foi extraído para esta mesma profundidade.

Observa-se através das figuras 20 e 21 que a distribuição do metal no interior das colunas de solo para este tratamento, restringiu-se aos três primeiros centímetros, havendo uma movimentação maior para o solo Alva. Nota-se, também, que a maior parte do zinco foi extraído com DTPA, sendo bastante pequeno o percentual de zinco presente na forma trocável.

Na tabela 19 pode-se confirmar a pequena quantidade de zinco presente na forma trocável ao observar-se a não alteração na distribuição de cálcio, magnésio e potássio nas diferentes profundidades das colunas.

Aparentemente a duplicação da taxa de aplicação de zinco pouco contribuiu para maior lixiviação do metal. Para o solo Limeira o aumento da taxa de aplicação resultou na elevação dos valores de concentração nos primeiros seis centímetros, sem alterar significativamente sua distribuição percentual com base na quantidade de zinco extraído (tabela 20). A figura 20 permite confirmar essa observação.

Entretanto, para o solo Alva essa tendência não se manteve. Com a duplicação da concentração do zinco no pulso aplicado à coluna, ocorreu não só o aumento da concentração do metal nas profundidades analisadas como também alterou sua distribuição percentual. Desta forma, para um pulso contendo 20 ppm de zinco, 64% do mesmo foi extraído com DTPA para a camada de zero a três centímetros. Com a elevação desta taxa para 40ppm a análise com DTPA para a mesma profundidade recuperou apenas 43% do zinco aplicado. Para a camada seguinte, de três a seis centímetros, 30% do zinco foi extraído para a menor taxa de aplicação enquanto 43% foi extraído para a maior, demonstrando um início de distribuição do metal no interior da coluna. Esta distribuição pode ser observada na figura

Figura 20: Distribuição de zinco trocável e extraído com DTPA no interior das colunas preenchidas com amostra da unidade Alva, utilizadas nos ensaios de movimento.

Figura 21: Distribuição de zinco trocável e extraído com DTPA no interior das colunas preenchidas com amostra da unidade Limeira, utilizadas nos ensaios de movimento.

21, onde verifica-se ter atingido até a profundidade de nove centímetros.

Esta maior distribuição do zinco nas camadas mais profundas da coluna para o solo Alva confirma a menor capacidade de retenção de zinco para este solo em relação ao Limeira.

Tendo em vista a maior parte do zinco dos solos ter sido extraída pelo DTPA, é de se supor maior importância da matéria orgânica na imobilização desse metal em relação ao mecanismo de troca iônica. Aliás, o papel da matéria orgânica na retenção de metais tem sido amplamente destacado (STEVESON & ARDAKANI, 1972; HODGSON, 1963).

A introdução de zinco complexado ao EDTA proporcionou uma distribuição mais uniforme do metal no interior das colunas. Tal fato foi observado tanto para o solo Alva como para o Limeira, como pode-se verificar nas figuras 20 e 21 e dos dados das tabelas 19 e 20. Esta maior distribuição reflete a menor adsorção do zinco quando complexado ao EDTA, função da competição deste agente quelante com os sítios de adsorção pela retenção do zinco. Nota-se, entretanto, maiores concentrações do metal no interior do solo Alva, que em parte pode ser explicado pela maior quantidade de zinco adicionada a este solo.

Na tabela 21 pode ser observado como o zinco aplicado às colunas de solo distribuiu-se, quanto ficou retido pelo solo e quanto lixiviou.

Para o zinco aplicado como cloreto de zinco, independente da quantidade do metal aplicado, a quase totalidade do mesmo ficou retida no solo. Assim, para o solo Alva apenas 1,36% e 0,54% do zinco aplicado foi recolhido no lixiviado das colunas, quando as taxas foram de 20 e 40 ppm, respectivamente.

Tabela 21 - Balanço de massa

Solo	Tratamento	Total de zinco aplicado	Zinco inicialmente presente no solo	Total de zinco no solo extraído com DTPA		Total de zinco lixiviado	
		ug	ug	ug	%	ug	%
Alva	ZnCl ₂ - 20ppm	3940	197,97	4105,69	99,22	56,49	1,36
Alva	ZnCl ₂ - 40ppm	7400	198,88	7321,89	96,36	40,80	0,54
Alva	ZnEDTA - 20ppm	3838	229,56	3179,70	78,17	462,05	11,36
Limeira	ZnCl ₂ - 20ppm	3970	546,95	1984,72	43,94	13,87	0,31
Limeira	ZnCl ₂ - 40ppm	6400	538,38	3655,34	52,68	20,90	0,30
Limeira	ZnEDTA - 20ppm	2480	518,45	1141,83	38,08	954,45	31,83

Para o solo Limeira somente 0,31% e 0,30% do zinco aplicado foi recolhido no lixiviado quando as taxas foram de 20 e 40 ppm.

Esses baixos percentuais indicam a alta reatividade do zinco nesses solos. Observa-se, entretanto, que para o solo Alva quase a totalidade do zinco aplicado foi extraída pelo DTPA, ao passo que para o solo Limeira apenas 44 e 52% do zinco aplicado foi extraído dessa forma. Isto leva a crer que para este solo praticamente 50% do zinco deve ter sido retido por mecanismos de adsorção específica, ligando-se quimicamente aos óxidos, ao contrário do que ocorreu com o solo Alva. Para este solo a matéria orgânica deve ser considerada como o principal constituinte do solo envolvido na retenção de zinco.

Quando o zinco foi aplicado como Zn-EDTA, observou-se uma percentagem maior de zinco recolhido no lixiviado, 11% para o Alva e 31,83% para o Limeira. Estes valores estão bem acima daqueles observados por SEN & DEB (1975) para solos de texturas semelhantes, mas confirmam a maior mobilidade do zinco quando quelado ao EDTA. O percentual observado para o solo Limeira confirma a maior mobilidade do ZnEDTA neste solo, verificada através das curvas de eluição.

5. CONCLUSÕES

- A equação de Freundlich foi a que proporcionou melhores estimativas de adsorção de zinco para a maioria dos solos estudados.
- Para os solos Laranja Azeda (horizontes A e B) e Alva (horizonte B) a equação de Langmuir proporcionou isotermas mais próximas das obtidas a partir dos dados experimentais. Para os demais solos esta equação apresentou como tendência a superestimativa dos valores de adsorção a médias concentrações e subestimativa para concentrações mais elevadas.
- Os valores de adsorção obtidos a partir da equação de Temkin foram, entre os três modelos utilizados, os que mais distanciaram-se dos dados obtidos experimentalmente.
- Entre os solos utilizados nos ensaios de adsorção, o Latossolo Vermelho Escuro, unidade Limeira, e a Terra Roxa Estruturada, unidade Babilônia, foram os que apresentaram maior capacidade adsortiva para zinco. Com exceção da unidade Ribeirão Preto, todos os demais solos apresentaram maior capacidade adsortiva nos horizontes superficiais em relação aos de subsuperfície.
- As unidades de solo Ribeirão Preto, Babilônia e Limeira foram as que apresentaram maiores valores para o coeficiente K da equação de Langmuir, relativo a energia de

ligação. Estes solos foram, portanto, os que retiveram mais fortemente o zinco. As propriedades dos solos que melhor explicaram este parâmetro foram o Fe extraído com oxalato, Al extraído com ditionito e pH, confirmando a importância dos óxidos no estabelecimento da energia de ligação.

- Os maiores valores de adsorção máxima, calculados pela equação de Langmuir, foram obtidos para as unidades de solo Limeira, Babilônia e Ribeirão Preto. Entretanto, a adsorção máxima não foi adequadamente determinada por este parâmetro, tendo sido, provavelmente, subestimada. Embora tenha apresentado esta limitação, o emprego desta equação pode permitir uma comparação qualitativa entre solos de uma mesma região, o que se reveste de grande utilidade quando melhores métodos de estimativa da capacidade sortiva dos solos não são disponíveis.
- As propriedades dos solos estudados que apresentaram-se mais correlacionadas com o coeficiente M relativo a adsorção máxima da equação de Langmuir foram CTC e pH.
- Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção deixam evidente a importância dos óxidos na retenção de zinco.
- Para os solos utilizados nos ensaios de movimento, unidades Alva e Limeira, embora apresentassem diferentes características adsorptivas, não foi observado movimento de zinco quando aplicado como sal inorgânico ($ZnCl_2$), independente da quantidade aplicada, 20 ou 40ppm. Somente foi observado movimento quando o zinco encontrava-se complexado a EDTA. Neste caso a adsorção do metal foi grandemente reduzida, indicando a competição deste agente complexante com os sítios de adsorção do solo pela retenção do zinco.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-ELFATTAH, A. & K. WADA . Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation exchange materials. *The Journal of Soil Science*, 22(2): 271-283, 1981.
- BARROW, N.J. The description of phosphorus adsorption curves. *Journal of Soil Science*, 29: 447-462, 1978.
- BARROWS, H.L.; NEFF, M.S.; GAMMON Jr., N. Effect of soil type on mobility of Zn in the soil and on its availability from zinc sulfate to tung. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 24: 367-372, 1960.
- BOHN, H.; McNEAL, B.; O'CONNOR, G. *Soil Chemistry* . New York, John Wiley & Sons, 1979. 329p.
- BOLLAND, M.D.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Zinc adsorption by goethite in the absense and presence of phosphate. *Australian Journal of Soil Research*, 15: 279-286, 1977.
- BRUEMMER, G.W.; GERTH, J.; HERMS, U. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, Weinheim, 149: 382-398, 1986.
- 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 Agronômico de Campinas*. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico 106).
- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 48(5): 1050-1054, 1984.

- CHANG, F. & BROADBENT, F.E. Effect of nitrification on movement of trace metals in soil columns. *Journal of Environmental Quality, Maryland*, 9: 587-592, 1980.
- COLLINS, J.C. Zinc. In: LEPP, N.W., ed. *Effect of heavy metal pollution on plants*. London, Applied Science Publishers, 1981. vol.1, cap.5, p.145-170.
- DE HAAN, F.A.M. & ZWERMAN, P.J. Pollution of soil. In: BOLT, G.H. & BRUGGENWERT, M.G.M., ed. *Soil Chemistry. A. Basic Elements*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. cap.10, p.192-271.
- DOWDY, R.H. & VOLK, V.V. Movement of heavy metals in soils. In: SSSA Special Publication Number 11. *Chemical mobility and reactivity in soil systems*. Madison, Soil Science Society of America, 1986. cap.15, p.229-240.
- ELGABALY, M.M. Mechanism of zinc fixation by colloidal clays and related minerals. *Soil Science, Baltimore*, 69:167-174, 1950.
- ELLIS, B.G. & KNEZEK, B.D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., ed. *Micronutrients in Agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. cap.4, p.59-78.
- ELRASHIDI, M.A. & O'CONNOR, G.A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Science Society of America Journal, Madison*, 46: 1153-1158, 1982.
- ELSAKKARY, I.H. The chemical fractionation of soil zinc and its specific and total adsorption by egyptian alluvial soils. *Plant and Soil*, 53: 117-129, 1979.
- FITTER, A.H. & SUTTON, C.D. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *Journal of Soil Science*, 26(3): 241-246, 1975.
- 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*, 27: 154-166, 1976.

- GRIFFIN, R.A. & AU, A.K. Lead adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 41: 880-882, 1977.
- GUNARY, D. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *Journal of Soil Science*, 21(1): 72-77, 1970.
- HARTER, R.D. & BAKER, D.E. Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 41: 1077-1080, 1977.
- HARTER, R.D. & SMITH, G. Langmuir equation and alternate methods of studying "adsorption" reactions in soils. In: ASA Special Publication Number 40. *Chemistry in the Soil Environment*, Madison, American Society of Agronomy, 1981. cap. 9, p. 167-182.
- HARTER, R. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 48: 749-752, 1984.
- HODGSON, J.F. Chemistry of the micronutrient elements in soils. *Advances in Agronomy*, 15: 119-159, 1963.
- HODGSON, J.F.; LINDSAY, W.L.; TRIERWEILER, J.F. Micronutrient cation complexing in soils solution: II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 30: 723-726, 1966.
- HOLFORD, I.C.R.; WEDDERBURN, R.W.M.; MATTINGLY, G.F.G. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science*, 25(2): 242-255, 1974.
- HOLTZCLAW, K.M.; SPOSITO, G.; BRADFORD, G.R. Analytical properties of soluble, metal-complexing fractions in sludge-soil mixtures: 1. extraction and purification of fulvic acid. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 40: 254-258, 1976.
- JURINAK, J.J. & THORNE, D.W. Zinc solubility under alkaline conditions in a zinc bentonite system. *Soil Science*

- Society of America Proceedings, Madison, 19: 446-448, 1955.
- KALBASI, M. & RACZ, G.J. Association of zinc with oxides of iron and aluminum in some Manitoba soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 58: 61-68, 1978.
- KALBASI, M.; RACZ, G.J.; LEWEN-RUDGERS, L.A. Reaction products and solubility of applied zinc compounds in some Manitoba soils. *Soil Science*, Baltimore, 125(1): 55-64, 1978a.
- KALBASI, M.; RACZ, G.J.; LOEWEN-RUDGERS, L.A. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. *Soil Science*, Baltimore, 125(2): 146-150, 1978b.
- KIEKENS, L. Studies on the adsorption and desorption of zinc by soils. *Med. Fac. Landbouww Rijksuniv., Gent*. 40: 1481-1492, 1975.
- KORTE, N.E.; SKOPP, J.; FULLER, W.L.; NIEBLA, E.E.; ALESII, B.A. Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science*, Baltimore, 122(6): 350-359, 1976.
- KUO, S. & MIKKELSEN, D.S. Zinc adsorption by two alkaline soils. *Soil Science*, Baltimore, 128(5): 274-279, 1979.
- KUO, S. & BAKER, A.S. Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 44: 969-974, 1980.
- KURDI, F. & DONER, H.E. Zinc and copper sorption and interaction in soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 47: 873-876, 1983.
- LAHAV, N. & HOCHBERG, M. Fixation of iron and zinc applied as chelates into a soil column during leaching. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 39: 1213-1215, 1975.
- LEITE, J.P. & SKOGLEY, E.O. Retention and leaching of copper and zinc in "tabuleiro" soils as influenced by nutrient carrier. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 12(único): 27-34, 1977.

- LINDSAY, W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., ed. *Micronutrients in Agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. cap.3, p.41-57.
- LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- MATTIGOD, S.V.; SPOSITO, G.; PAGE, A.L. Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In: ASA Special Publication Number 40. *Chemistry in the soil environment*. Madison, American Society of Agronomy, 1981. cap.11, p.203-221.
- McBRIDE, M.B. & BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 43: 866-870, 1979.
- MEAD, J.A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Australian Journal of Soil Research*, 19: 333-342, 1981.
- MORTENSEN, J.L. Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 179-186, 1963.
- NORVELL, W.A. & LINDSAY, W.L. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 33: 86-91, 1969.
- OKAZAKI, M.; TAKAMIDOH, K.; YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Science and Plant Nutrition*, 32(4): 523-533, 1986.
- OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.; ROTTA, C.L. Levantamento pedológico semidetalhado dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro, IBGE, 1979. 169 p. (Série Recursos Naturais e Meio Ambiente nº 5).
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America*

- Proceedings, Madison, 21: 144-149, 1957.
- POSNER, A.M. & BOWDEN, J.W. Adsorption isotherms: should they be split? *Journal of the Soil Science*, 31: 1-10, 1980.
- PULFORD, I.D. Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *Journal of Soil Science*, 37: 427-438, 1986.
- RANDHAWA, N.S. & BROADBENT, F.E. Soil organic matter-metal complexes: 6. Stability constants of zinc-humic acid complexes at different pH values. *Soil Science*, Baltimore, 99: 362-366, 1965.
- REDDY, M.R. & DUNN, S.J. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils. *Environmental Pollution*, series B, 11: 303-313, 1986.
- REDDY, M.R. & PERKINS, H.F. Fixation of zinc by clay minerals. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 38: 229-230, 1974.
- ROESCH, V. Fatores que afetam a adsorção de zinco em solos. Porto Alegre, 1979. 91p. (Mestrado - Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
- SCHNITZER, M. & SKINNER, S.I.M. Organo-metallic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu^{++} -, Fe^{++} -, and Zn^{++} -fulvic acid complexes. *Soil Science*, Baltimore, 102(6): 361-365, 1966.
- SEN, A. & DEB, D.L. Mobility of zinc in soils. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 23(3): 365-370, 1975.
- SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 39: 454-458, 1975.
- SHUMAN, L.M. Zinc adsorption isotherms for soil clays with and without iron oxides removed. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 40(3): 349-352, 1976.
- SHUMAN, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 41: 703-706, 1977.
- SHUMAN, L.M. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. *Soil Science Society of America*

- Journal, Madison, 50: 1438-1442, 1986.
- SIBBESEN, E. Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, 32: 67-74, 1981.
- SIDLE, R.C. & KARDOS, L.T. Transport of heavy metals in a sludge-treated forested area. *Journal of Environmental Quality*, 6: 431-437, 1977.
- SINGH, B.R. Migration of ions in soils. 1. Movement of Zn^{65} from surface application of zinc sulphate in soil columns. *Plant and soil*, 41: 619-628, 1974.
- SINGH, B.R. Sulfate sorption by acid forest soils: 1. Sulfate adsorption isotherms and comparison of different adsorption equations in describing sulfate adsorption. *Soil Science, Baltimore*, 138(3): 189-197, 1984.
- SINGH, R. & SHUKLA, U.C. Studies of ^{65}Zn movement in soil columns under laboratory conditions. *Geoderma*, Amsterdam, 15:313-321, 1976.
- SINGH, B. & SEKHON, G.S. The effect of soil properties on adsorption and desorption of zinc by alkaline soils. *Soil Science, Baltimore*, 124(6): 366-369, 1977.
- SOMMERS, L.E.; NELSON, D.W.; SILVIERA, D.J. Transformations of carbon, nitrogen, and metals in soils treated with waste materials. *Journal of Environmental Quality*, 8: 287-294, 1979.
- SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal, Madison*, 46: 1147-1152, 1982.
- SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K.M.; LE VESQUE-MADORE, C.S. Cupric ion complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge-soil mixtures. *Soil Science Society of America Journal, Madison*, 43: 1148-1155, 1979.
- SPOSITO, G. & MATTIGOD, S.V. *GEOCHEM: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems*. Riverside, The Kearney

- Foundation of Soil Science, 1980. 112p.
- SPOSITO, S.; HOLTZCLAW, K.M.; LE VESQUE-MADORE, C.S. Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: 1. Determination of stability constants and linear correlation analysis. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 45: 465-468, 1981.
- SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The two-surface Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 46: 1147-1152, 1982.
- STEVENSON, F.J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. *Soil Science*, Baltimore, 123(1): 10-17, 1977.
- STEVENSON, F.J. & ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., ed. *Micronutrients in Agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. cap.5, p.79-114.
- SYERS, J.K.; BROWMAN, M.G.; SMILLIE, G.W.; COREY, R.B. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 37: 358-364, 1973.
- SWAINE, O.J. The trace element content of soils. *Commonwealth Bureau of Soil Science Tech. Commun.* 48, 1955. 157p.
- UDO, E.J.; BOHN, H.L.; TUCKER, T.C. Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 34: 405-407, 1970.
- VALADARES, J.M.A.S. Zinco em solos do Estado de São Paulo: I. Zinco total. *Bragantia*, Campinas, 34(5): 133-139, 1975.
- VAN BLADEL, R. & MOREALE, A. Adsorption of herbicide-derived P-chloroaniline residue in soils: A. Predictive equation. *Journal of Soil Science*, 28: 93-102, 1977.
- VAN GENUCHTEN, M.TH. CFITIM - Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments.

- Riverside, U.S. Salinity Laboratory, 1981. 88p.
- VAN OLPHEN, H. An introduction to clay colloid chemistry. New York, Interscience, 1963. 301p.
- WADA, K. & ABD-ELFATTAH, A. Characterization of zinc adsorption sites in two mineral soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 24(3): 417-426, 1978.
- WADA, K. & ABD-ELFATTAH, A. Effects of cation exchange material on zinc adsorption by soils. *Journal of Soil Science*, 30: 281-290, 1979.
- WADA, K. & KAKUTO, Y. Selective adsorption of zinc on halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 28: 321-327, 1980.
- WILLIAMS, D.E.; VLAMIS, J.; POKITE, A.H.; COREY, J.E. Trace element accumulation, movement, and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. *Soil Science*, Baltimore, 129: 119-132, 1980.

Anexo I: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limreira.

Unidade Alva Tratamento: $ZnCl_2$ - 20 ppm Volume das alíquotas: 15.52 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
85916	0.170000	2.638400	2.638400	0.144238	0.008500
85917	0.120000	1.862400	4.500800	0.288476	0.006000
85918	0.090000	1.396800	5.897600	0.432714	0.004500
85919	0.110000	1.707200	7.604800	0.576952	0.005500
85920	0.060000	0.931200	8.536000	0.721190	0.003000
85921	0.070000	1.086400	9.622400	0.865428	0.003500
85922	0.060000	0.931200	10.553600	1.009665	0.003000
85923	0.080000	1.241600	11.795200	1.153903	0.004000
85924	0.090000	1.396800	13.192000	1.298141	0.004500
85925	0.110000	1.707200	14.899200	1.442379	0.005500
85926	0.110000	1.707200	16.606400	1.586617	0.005500
85927	0.100000	1.552000	18.158400	1.730855	0.005000
85928	0.110000	1.707200	19.865600	1.875093	0.005500
85929	0.130000	2.017600	21.883200	2.019331	0.006500
85930	0.140000	2.172800	24.056000	2.163569	0.007000
85931	0.120000	1.862400	25.918400	2.307807	0.006000
85932	0.110000	1.707200	27.625600	2.452045	0.005500
85933	0.090000	1.396800	29.022400	2.596283	0.004500
85934	0.100000	1.552000	30.574400	2.740520	0.005000
85935	0.090000	1.396800	31.971200	2.884758	0.004500
85936	0.050000	0.776000	32.747200	3.028996	0.002500
85937	0.030000	0.465600	33.212800	3.173234	0.001500
85938	0.040000	0.620800	33.833600	3.317472	0.002000
85939	0.030000	0.465600	34.299200	3.461710	0.001500
85940	0.030000	0.465600	34.764800	3.605948	0.001500
85941	0.030000	0.465600	35.230400	3.750186	0.001500
85942	0.040000	0.620800	35.851200	3.894424	0.002000
85943	0.030000	0.465600	36.316800	4.038662	0.001500
85944	0.020000	0.310400	36.627200	4.182900	0.001000
85945	0.020000	0.310400	36.937600	4.327138	0.001000
85946	0.030000	0.465600	37.403200	4.471375	0.001500
85947	0.060000	0.931200	38.334400	4.615613	0.003000
85948	0.060000	0.931200	39.265600	4.759851	0.003000
85949	0.030000	0.465600	39.731200	4.904089	0.001500
85950	0.040000	0.620800	40.352000	5.048327	0.002000
85951	0.030000	0.465600	40.817600	5.192565	0.001500
85952	0.030000	0.465600	41.283200	5.336803	0.001500
85953	0.020000	0.310400	41.593600	5.481041	0.001000
85954	0.040000	0.620800	42.214400	5.625279	0.002000
85955	0.030000	0.465600	42.680000	5.769517	0.001500
85956	0.020000	0.310400	42.990400	5.913755	0.001000
85957	0.040000	0.620800	43.611200	6.057993	0.002000
85958	0.020000	0.310400	43.921600	6.202230	0.001000

Anexo i: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont).

Unidade Alva Tratamento: ZnCl₂ - 20 ppm Volume das alíquotas: 15.52 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
85959	0.030000	0.465600	44.387200	6.346468	0.001500
85960	0.020000	0.310400	44.697600	6.490706	0.001000
85961	0.020000	0.310400	45.008000	6.634944	0.001000
85962	0.010000	0.155200	45.163200	6.779182	0.000500
85963	0.030000	0.465600	45.628800	6.923420	0.001500
85964	0.020000	0.310400	45.939200	7.067658	0.001000
85965	0.020000	0.310400	46.249600	7.211896	0.001000
85966	0.020000	0.310400	46.560000	7.356134	0.001000
85967	0.020000	0.310400	46.870400	7.500372	0.001000
85968	0.010000	0.155200	47.025600	7.644610	0.000500
85969	0.010000	0.155200	47.180800	7.788848	0.000500
85970	0.010000	0.155200	47.336000	7.933086	0.000500
85971	0.020000	0.310400	47.646400	8.077323	0.001000
85972	0.020000	0.310400	47.956800	8.221561	0.001000
85973	0.010000	0.155200	48.112000	8.365799	0.000500
85974	0.020000	0.310400	48.422400	8.510037	0.001000
85975	0.170000	2.638400	51.060800	8.654275	0.008500
85976	0.010000	0.155200	51.216000	8.798513	0.000500
85977	0.040000	0.620800	51.836800	8.942751	0.002000
85978	0.010000	0.155200	51.992000	9.086989	0.000500
85979	0.020000	0.310400	52.302400	9.231227	0.001000
85980	0.030000	0.465600	52.768000	9.375465	0.001500
85981	0.020000	0.310400	53.078400	9.519703	0.001000
85982	0.040000	0.620800	53.699200	9.663941	0.002000
85983	0.020000	0.310400	54.009600	9.808178	0.001000
85984	0.010000	0.155200	54.164800	9.952416	0.000500
85985	0.010000	0.155200	54.320000	10.096654	0.000500
85986	0.020000	0.310400	54.630400	10.240892	0.001000
85987	0.010000	0.155200	54.785600	10.385130	0.000500
85988	0.020000	0.310400	55.096000	10.529368	0.001000
85989	0.020000	0.310400	55.406400	10.673606	0.001000
85990	0.020000	0.310400	55.716800	10.817844	0.001000
85991	0.020000	0.310400	56.027200	10.962082	0.001000
85992	0.020000	0.310400	56.337600	11.106320	0.001000
85993	0.010000	0.155200	56.492800	11.250558	0.000500

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont).

Unidade Alva Tratamento: $ZnCl_2$ - 40 ppm Volume das alíquotas: 14.02 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
18916	0.100000	1.402000	1.402000	0.129815	0.002500
18917	0.100000	1.402000	2.804000	0.259630	0.002500
18918	0.090000	1.261800	4.065800	0.389444	0.002250
18919	0.070000	0.981400	5.047200	0.519259	0.001750
18920	0.050000	0.701000	5.748200	0.649074	0.001250
18921	0.040000	0.560800	6.309000	0.778889	0.001000
18922	0.030000	0.420600	6.729600	0.908704	0.000750
18923	0.060000	0.841200	7.570800	1.038519	0.001500
18924	0.060000	0.841200	8.412000	1.168333	0.001500
18925	0.120000	1.682400	10.094400	1.298148	0.003000
18926	0.120000	1.682400	11.776800	1.427963	0.003000
18927	0.190000	2.663800	14.440600	1.557778	0.004750
18928	0.120000	1.682400	16.123000	1.687593	0.003000
18929	0.130000	1.822600	17.945600	1.817407	0.003250
18930	0.140000	1.962800	19.908400	1.947222	0.003500
18931	0.130000	1.822600	21.731000	2.077037	0.003250
18932	0.120000	1.682400	23.413400	2.206852	0.003000
18933	0.130000	1.822600	25.236000	2.336667	0.003250
18934	0.130000	1.822600	27.058600	2.466481	0.003250
18935	0.130000	1.822600	28.881200	2.596296	0.003250
18936	0.110000	1.542200	30.423400	2.726111	0.002750
18937	0.100000	1.402000	31.825400	2.855926	0.002500
18938	0.060000	0.841200	32.666600	2.985741	0.001500
18939	0.030000	0.420600	33.087200	3.115556	0.000750
18940	0.020000	0.280400	33.367600	3.245370	0.000500
18941	0.010000	0.140200	33.507800	3.375185	0.000250
18942	0.010000	0.140200	33.648000	3.505000	0.000250
18943	0.010000	0.140200	33.788200	3.634815	0.000250
18944	0.010000	0.140200	33.928400	3.764630	0.000250
18945	0.010000	0.140200	34.068600	3.894444	0.000250
18946	0.010000	0.140200	34.208800	4.024259	0.000250
18947	0.010000	0.140200	34.349000	4.154074	0.000250
18948	0.010000	0.140200	34.489200	4.283889	0.000250
18949	0.010000	0.140200	34.629400	4.413704	0.000250
18950	0.000001	0.000014	34.629414	4.543519	0.000000
18951	0.000001	0.000014	34.629428	4.673333	0.000000
18952	0.000001	0.000014	34.629442	4.803148	0.000000
18953	0.010000	0.140200	34.769642	4.932963	0.000250
18954	0.010000	0.140200	34.909842	5.062778	0.000250
18955	0.010000	0.140200	35.050042	5.192593	0.000250
18956	0.000001	0.000014	35.050056		0.000000
18957	0.000001	0.000014	35.050070		0.000000
18958	0.000001	0.000014	35.050084		0.000000

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Alva Tratamento: ZnCl₂ - 40 ppm Volume das alíquotas: 14.02 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
18959	0.000001	0.000014	35.050098	5.322407	0.000000
18960	0.000001	0.000014	35.050112	5.452222	0.000000
18961	0.020000	0.280400	35.330512	4.932963	0.000500
18962	0.000001	0.000014	35.330526	5.062778	0.000000
18963	0.010000	0.140200	35.470726	5.062778	0.000250
18964	0.000001	0.000014	35.470740	5.192593	0.000000
18965	0.010000	0.140200	35.610940	5.192593	0.000250
18966	0.010000	0.140200	35.751140	5.322407	0.000250
18967	0.020000	0.280400	36.031540	5.452222	0.000500
18968	0.020000	0.280400	36.311940	5.582037	0.000500
18969	0.010000	0.140200	36.452140	5.711852	0.000250
18970	0.010000	0.140200	36.592340	5.841667	0.000250
18971	0.020000	0.280400	36.872740	5.971481	0.000500
18972	0.030000	0.420600	37.293340	6.101296	0.000750
18973	0.010000	0.140200	37.433540	6.231111	0.000250
18974	0.020000	0.280400	37.713940	6.360926	0.000500
18975	0.010000	0.140200	37.854140	6.490741	0.000250
18976	0.010000	0.140200	37.994340	6.620556	0.000250
18977	0.010000	0.140200	38.134540	6.750370	0.000250
18978	0.030000	0.420600	38.555140	6.880185	0.000750
18979	0.010000	0.140200	38.695340	7.010000	0.000250
18980	0.010000	0.140200	38.835540	7.139815	0.000250
18981	0.020000	0.280400	39.115940	7.269630	0.000500
18982	0.010000	0.140200	39.256140	7.399444	0.000250
18983	0.010000	0.140200	39.396340	7.529259	0.000250
18984	0.010000	0.140200	39.536540	7.659074	0.000250
18985	0.010000	0.140200	39.676740	7.788889	0.000250
18986	0.010000	0.140200	39.816940	7.918704	0.000250
18987	0.010000	0.140200	39.957140	8.048519	0.000250
18988	0.010000	0.140200	40.097340	8.178333	0.000250
18989	0.000001	0.000014	40.097354	8.308148	0.000000
18990	0.020000	0.280400	40.377754	8.308148	0.000500
18991	0.010000	0.140200	40.517954	8.437963	0.000250
18992	0.020000	0.280400	40.798354	8.567778	0.000500

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Alva Tratamento: ZnEDTA - 20 ppm Volume das alíquotas: 13.53 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
11749	0.100000	1.353000	1.353000	0.096850	0.005000
11750	0.120000	1.623600	2.976600	0.193701	0.006000
11751	0.150000	2.029500	5.006100	0.290551	0.007500
11752	0.180000	2.435400	7.441500	0.387402	0.009000
11753	0.180000	2.435400	9.876900	0.484252	0.009000
11754	0.140000	1.894200	11.771100	0.581102	0.007000
11755	0.160000	2.164800	13.935900	0.677953	0.008000
11756	0.170000	2.300100	16.236000	0.774803	0.008500
11757	0.210000	2.841300	19.077300	0.871654	0.010500
11758	0.270000	3.653100	22.730400	0.968504	0.013500
11759	0.330000	4.464900	27.195300	1.065354	0.016500
11760	0.400000	5.412000	32.607300	1.162205	0.020000
11761	0.470000	6.359100	38.966400	1.259055	0.023500
11762	0.590000	7.982700	46.949100	1.355906	0.029500
11763	0.700000	9.471000	56.420100	1.452756	0.035000
11764	0.880000	11.906400	68.326500	1.549606	0.044000
11765	1.150000	15.559500	83.886000	1.646457	0.057500
11766	1.400000	18.942000	102.828000	1.743307	0.070000
11767	1.600000	21.648000	124.476000	1.840157	0.080000
11768	1.900000	25.707000	150.183000	1.937008	0.095000
11769	2.150000	29.089500	179.272500	2.033858	0.107500
11770	2.400000	32.472000	211.744500	2.130709	0.120000
11771	2.450000	33.148500	244.893000	2.227559	0.122500
11772	2.100000	28.413000	273.306000	2.324409	0.105000
11773	1.400000	18.942000	292.248000	2.421260	0.070000
11774	0.970000	13.124100	305.372100	2.518110	0.048500
11775	0.730000	9.876900	315.249000	2.614961	0.036500
11776	0.590000	7.982700	323.231700	2.711811	0.029500
11777	0.460000	6.223800	329.455500	2.808661	0.023000
11778	0.360000	4.870800	334.326300	2.905512	0.018000
11779	0.320000	4.329600	338.655900	3.002362	0.016000
11780	0.280000	3.788400	342.444300	3.099213	0.014000
11781	0.250000	3.382500	345.826800	3.196063	0.012500
11782	0.210000	2.841300	348.668100	3.292913	0.010500
11783	0.210000	2.841300	351.509400	3.389764	0.010500
11784	0.320000	4.329600	355.839000	3.486614	0.016000
11785	0.190000	2.570700	358.409700	3.583465	0.009500
11786	0.170000	2.300100	360.709800	3.680315	0.008500
11787	0.170000	2.300100	363.009900	3.777165	0.008500
11788	0.160000	2.164800	365.174700	3.874016	0.008000
11789	0.160000	2.164800	367.339500	3.970866	0.008000
11790	0.160000	2.164800	369.504300	4.067717	0.008000
11791	0.180000	2.435400	371.939700	4.164567	0.009000

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Alva Tratamento: ZnEDTA - 20 ppm Volume das alíquotas: 13.53 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
11792	0.160000	2.164800	374.104500	4.261417	0.008000
11793	0.160000	2.164800	376.269300	4.358268	0.008000
11794	0.170000	2.300100	378.569400	4.455118	0.008500
11795	0.210000	2.841300	381.410700	4.551969	0.010500
11796	0.210000	2.841300	384.252000	4.648819	0.010500
11797	0.170000	2.300100	386.552100	4.745669	0.008500
11798	0.170000	2.300100	388.852200	4.842520	0.008500
11799	0.220000	2.976600	391.828800	4.937370	0.011000
11800	0.200000	2.706000	394.534800	5.036220	0.010000
11801	0.200000	2.706000	397.240800	5.133071	0.010000
11802	0.240000	3.247200	400.488000	5.229921	0.012000
11803	0.190000	2.570700	403.058700	5.326772	0.009500
11804	0.240000	3.247200	406.305900	5.423622	0.012000
11805	0.180000	2.435400	408.741300	5.520472	0.009000
11806	0.180000	2.435400	411.176700	5.617323	0.009000
11807	0.170000	2.300100	413.476800	5.714173	0.008500
11808	0.200000	2.706000	416.182800	5.811024	0.010000
11809	0.180000	2.435400	418.618200	5.907874	0.009000
11810	0.190000	2.570700	421.188900	6.004724	0.009500
11811	0.180000	2.435400	423.624300	6.101575	0.009000
11812	0.260000	3.517800	427.142100	6.198425	0.013000
11813	0.280000	3.788400	430.930500	6.295276	0.014000
11814	0.220000	2.976600	433.907100	6.392126	0.011000
11815	0.160000	2.164800	436.071900	6.488976	0.008000
11816	0.170000	2.300100	438.372000	6.585827	0.008500
11817	0.160000	2.164800	440.536800	6.682677	0.008000
11818	0.170000	2.300100	442.836900	6.779528	0.008500
11819	0.180000	2.435400	445.272300	6.876378	0.009000
11820	0.170000	2.300100	447.572400	6.973228	0.008500
11821	0.170000	2.300100	449.872500	7.070079	0.008500
11822	0.170000	2.300100	452.172600	7.166929	0.008500
11823	0.170000	2.300100	454.472700	7.263780	0.008500
11824	0.180000	2.435400	456.908100	7.360630	0.009000
11825	0.200000	2.706000	459.614100	7.457480	0.010000
11826	0.180000	2.435400	462.049500	7.554331	0.009000

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Limeira Tratamento: ZnCl₂ - 20 ppm Volume das alíquotas: 19 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
81391	0.010000	0.190000	0.190000	0.143505	0.000500
81392	0.010000	0.190000	0.380000	0.287009	0.000500
81393	0.010000	0.190000	0.570000	0.430514	0.000500
81394	0.010000	0.190000	0.760000	0.574018	0.000500
81395	0.010000	0.190000	0.950000	0.717523	0.000500
81396	0.030000	0.570000	1.520000	0.861027	0.001500
81397	0.010000	0.190000	1.710000	1.004532	0.000500
81398	0.020000	0.380000	2.090000	1.148036	0.001000
81399	0.020000	0.380000	2.470000	1.291541	0.001000
81400	0.010000	0.190000	2.660000	1.435045	0.000500
81401	0.020000	0.380000	3.040000	1.578550	0.001000
81402	0.020000	0.380000	3.420000	1.722054	0.001000
81403	0.020000	0.380000	3.800000	1.865559	0.001000
81404	0.010000	0.190000	3.990000	2.009063	0.000500
81405	0.030000	0.570000	4.560000	2.152568	0.001500
81406	0.030000	0.570000	5.130000	2.296073	0.001500
81407	0.010000	0.190000	5.320000	2.439577	0.000500
81408	0.020000	0.380000	5.700000	2.583082	0.001000
81409	0.010000	0.190000	5.890000	2.726586	0.000500
81410	0.130000	2.470000	8.360000	2.870091	0.006500
81411	0.030000	0.570000	8.930000	3.013595	0.001500
81412	0.020000	0.380000	9.310000	3.157100	0.001000
81413	0.030000	0.570000	9.880000	3.300604	0.001500
81414	0.010000	0.190000	10.070000	3.444109	0.000500
81415	0.020000	0.380000	10.450000	3.587613	0.001000
81416	0.010000	0.190000	10.640000	3.731118	0.000500
81417	0.010000	0.190000	10.830000	3.874622	0.000500
81418	0.010000	0.190000	11.020000	4.018127	0.000500
81419	0.010000	0.190000	11.210000	4.161631	0.000500
81420	0.030000	0.570000	11.780000	4.305136	0.001500
81421	0.050000	0.950000	12.730000	4.448640	0.002500
81422	0.040000	0.760000	13.490000	4.592145	0.002000
81423	0.010000	0.190000	13.680000	4.735650	0.000500
81424	0.010000	0.190000	13.870000	4.879154	0.000500
82066	0.000001	0.000019	13.870019	5.022659	0.000000
82067	0.000001	0.000019	13.870038	5.166163	0.000000
82068	0.020000	0.380000	14.250038	5.309668	0.001000
82069	0.000001	0.000019	14.250057	5.453172	0.000000
82070	0.000001	0.000019	14.250076	5.596677	0.000000
82071	0.000001	0.000019	14.250095	5.740181	0.000000
82072	0.000001	0.000019	14.250114	5.883686	0.000000
82073	0.000001	0.000019	14.250133	6.027190	0.000000
82074	0.000001	0.000019	14.250152	6.170695	0.000000

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Limeira Tratamento: ZnCl₂ - 20 ppm Volume das alíquotas: 19 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
82075	0.000001	0.000019	14.250171	6.314199	0.000000
82076	0.000001	0.000019	14.250190	6.457704	0.000000
82077	0.040000	0.760000	15.010190	6.601208	0.002000
82078	0.000001	0.000019	15.010209	6.744713	0.000000
82079	0.000001	0.000019	15.010228	6.888218	0.000000
82080	0.000001	0.000019	15.010247	7.031722	0.000000
82081	0.000001	0.000019	15.010266	7.175227	0.000000
82082	0.000001	0.000019	15.010285	7.318731	0.000000
82083	0.000001	0.000019	15.010304	7.462236	0.000000
82084	0.000001	0.000019	15.010323	7.605740	0.000000
82085	0.000001	0.000019	15.010342	7.749245	0.000000
82086	0.000001	0.000019	15.010361	7.892749	0.000000
82087	0.000001	0.000019	15.010380	8.036254	0.000000
82088	0.000001	0.000019	15.010399	8.179758	0.000000
82089	0.000001	0.000019	15.010418	8.323263	0.000000
82090	0.000001	0.000019	15.010437	8.466767	0.000000
82091	0.030000	0.570000	15.580437	8.610272	0.001500
82092	0.000001	0.000019	15.580456	8.753776	0.000000
82093	0.000001	0.000019	15.580475	8.897281	0.000000
82094	0.000001	0.000019	15.580494	9.040785	0.000000
82095	0.000001	0.000019	15.580513	9.184290	0.000000
82096	0.000001	0.000019	15.580532	9.327795	0.000000
82097	0.000001	0.000019	15.580551	9.471299	0.000000
82098	0.030000	0.570000	16.150551	9.614804	0.001500
82099	0.020000	0.380000	16.530551	9.758308	0.001000
82100	0.020000	0.380000	16.910551	9.901813	0.001000
82101	0.000001	0.000019	16.910570	10.045317	0.000000
82102	0.000001	0.000019	16.910589	10.188822	0.000000
82103	0.000001	0.000019	16.910608	10.332326	0.000000
82104	0.020000	0.380000	17.290608	10.475831	0.001000
82105	0.000001	0.000019	17.290627	10.619335	0.000000
82106	0.010000	0.190000	17.480627	10.762840	0.000500
82107	0.000001	0.000019	17.480646	10.906344	0.000000
82108	0.000001	0.000019	17.480665	11.049849	0.000000
82109	0.000001	0.000019	17.480684	11.193353	0.000000
82110	0.000001	0.000019	17.480703	11.336858	0.000000
82111	0.000001	0.000019	17.480722	11.480363	0.000000
82112	0.010000	0.190000	17.670722	11.623867	0.000500
82113	0.010000	0.190000	17.860722	11.767372	0.000500
82114	0.010000	0.190000	18.050722	11.910876	0.000500

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Limeira Tratamento: ZnCl₂ - 40 ppm Volume das alíquotas: 15.6 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
10356	0.140000	2.184000	2.184000	0.135652	0.003500
10357	0.040000	0.624000	2.808000	0.271304	0.001000
10358	0.040000	0.624000	3.432000	0.406957	0.001000
10359	0.030000	0.468000	3.900000	0.542609	0.000750
10360	0.030000	0.468000	4.368000	0.678261	0.000750
10361	0.040000	0.624000	4.992000	0.813913	0.001000
10362	0.020000	0.312000	5.304000	0.949565	0.000500
10363	0.120000	1.872000	7.176000	1.085217	0.003000
10364	0.040000	0.624000	7.800000	1.220870	0.001000
10365	0.040000	0.624000	8.424000	1.356522	0.001000
10366	0.040000	0.624000	9.048000	1.492174	0.001000
10367	0.040000	0.624000	9.672000	1.627826	0.001000
10368	0.030000	0.468000	10.140000	1.763478	0.000750
10369	0.050000	0.780000	10.920000	1.899130	0.001250
10370	0.050000	0.780000	11.700000	2.034783	0.001250
10371	0.030000	0.468000	12.168000	2.170435	0.000750
10372	0.030000	0.468000	12.636000	2.306087	0.000750
10373	0.020000	0.312000	12.948000	2.441739	0.000500
10374	0.020000	0.312000	13.260000	2.577391	0.000500
10375	0.030000	0.468000	13.728000	2.713043	0.000750
10376	0.030000	0.468000	14.196000	2.848696	0.000750
10377	0.020000	0.312000	14.508000	2.984348	0.000500
10378	0.020000	0.312000	14.820000	3.120000	0.000500
10379	0.020000	0.312000	15.132000	3.255652	0.000500
10380	0.010000	0.156000	15.288000	3.391304	0.000250
10381	0.010000	0.156000	15.444000	3.526957	0.000250
10382	0.010000	0.156000	15.600000	3.662609	0.000250
10383	0.020000	0.312000	15.912000	3.798261	0.000500
10384	0.010000	0.156000	16.068000	3.933913	0.000250
10385	0.010000	0.156000	16.224000	4.069565	0.000250
10386	0.010000	0.156000	16.380000	4.205217	0.000250
10387	0.010000	0.156000	16.536000	4.340870	0.000250
10388	0.020000	0.312000	16.848000	4.476522	0.000500
10389	0.010000	0.156000	17.004000	4.612174	0.000250
10390	0.020000	0.312000	17.316000	4.747826	0.000500
10391	0.010000	0.156000	17.472000	4.883478	0.000250
10392	0.010000	0.156000	17.628000	5.019130	0.000250
10393	0.000001	0.000016	17.628016	5.154783	0.000000
10394	0.020000	0.312000	17.940016	5.290435	0.000500
10395	0.010000	0.156000	18.096016	5.426087	0.000250
10396	0.010000	0.156000	18.252016	5.561739	0.000250
10397	0.020000	0.312000	18.564016	5.697391	0.000500
10398	0.010000	0.156000	18.720016	5.833043	0.000250

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Limeira Tratamento: $ZnCl_2$ - 40 ppm Volume das aliquotas: 15.6 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
10399	0.000001	0.000016	18.720031	5.968696	0.000000
10400	0.000001	0.000016	18.720047	6.104348	0.000000
10401	0.000001	0.000016	18.720062	6.240000	0.000000
10402	0.000001	0.000016	18.720078	6.375652	0.000000
10403	0.000001	0.000016	18.720094	6.511304	0.000000
10404	0.000001	0.000016	18.720109	6.646957	0.000000
10405	0.010000	0.156000	18.876109	6.782609	0.000250
10406	0.010000	0.156000	19.032109	6.918261	0.000250
10407	0.010000	0.156000	19.188109	7.053913	0.000250
10408	0.000001	0.000016	19.188125	7.189565	0.000000
10409	0.010000	0.156000	19.344125	7.325217	0.000250
10410	0.010000	0.156000	19.500125	7.460879	0.000250
10411	0.010000	0.156000	19.656125	7.596521	0.000250
10412	0.000001	0.000016	19.656140	7.732174	0.000000
10413	0.000001	0.000016	19.656156	7.867826	0.000000
10414	0.010000	0.156000	19.812156	8.003478	0.000250
10415	0.000001	0.000016	19.812172	8.139130	0.000000
10416	0.010000	0.156000	19.968172	8.274783	0.000250
10417	0.010000	0.156000	20.124172	8.410435	0.000250
10418	0.000001	0.000016	20.124187	8.546087	0.000000
10419	0.020000	0.312000	20.436187	8.681739	0.000500
10420	0.000001	0.000016	20.436203	8.817391	0.000000
10421	0.010000	0.156000	20.592203	8.953043	0.000250
10422	0.000001	0.000016	20.592218	9.088696	0.000000
10423	0.010000	0.156000	20.748218	9.224348	0.000250
10424	0.000001	0.000016	20.748234	9.360000	0.000000
10425	0.000001	0.000016	20.748250	9.495652	0.000000
10426	0.010000	0.156000	20.904250	9.631304	0.000250

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Limeira Tratamento: ZnEDTA - 20 ppm Volume das alíquotas: 11.6 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
41286	0.020000	0.232000	0.232000	0.092430	0.001000
41287	0.050000	0.580000	0.812000	0.184861	0.002500
41288	0.000001	0.000012	0.812012	0.277291	0.000000
41289	0.060000	0.696000	1.508012	0.369721	0.003000
41290	0.240000	2.784000	4.292012	0.462151	0.012000
41291	0.530000	6.148000	10.440012	0.554582	0.026500
41292	0.990000	11.484000	21.924012	0.647012	0.049500
41293	1.900000	22.040000	43.964012	0.739442	0.095000
41294	2.600000	30.160000	74.124012	0.831873	0.130000
41295	3.380000	39.208000	113.332012	0.924303	0.169000
41296	3.750000	43.500000	156.832012	1.016733	0.187500
41297	4.250000	49.300000	206.132012	1.109163	0.212500
41298	5.000000	58.000000	264.132012	1.201594	0.250000
41299	5.600000	64.960000	329.092012	1.294024	0.280000
41300	6.300000	73.080000	402.172012	1.386454	0.315000
41301	7.100000	82.360000	484.532012	1.478884	0.355000
41302	7.500000	87.000000	571.532012	1.571315	0.375000
41303	6.800000	78.880000	650.412012	1.663745	0.340000
41304	5.700000	66.120000	716.532012	1.756175	0.285000
41305	4.500000	52.200000	768.732012	1.848606	0.225000
41306	3.630000	42.108000	810.840012	1.941036	0.181500
41307	2.630000	30.508000	841.348012	2.033466	0.131500
41308	1.900000	22.040000	863.388012	2.125896	0.095000
41309	1.400000	16.240000	879.628012	2.218327	0.070000
41310	0.950000	11.020000	890.648012	2.310757	0.047500
41311	0.830000	9.628000	900.276012	2.403187	0.041500
41312	0.580000	6.728000	907.004012	2.495618	0.029000
41313	0.470000	5.452000	912.456012	2.588048	0.023500
41314	0.370000	4.292000	916.748012	2.680478	0.018500
41315	0.310000	3.596000	920.344012	2.772908	0.015500
41316	0.250000	2.900000	923.244012	2.865339	0.012500
41317	0.230000	2.668000	925.912012	2.957769	0.011500
41318	0.180000	2.088000	928.000012	3.050199	0.009000
41319	0.160000	1.856000	929.856012	3.142629	0.008000
41320	0.120000	1.392000	931.248012	3.235060	0.006000
41321	0.100000	1.160000	932.408012	3.327490	0.005000
41322	0.120000	1.392000	933.800012	3.419920	0.006000
41323	0.070000	0.812000	934.612012	3.512351	0.003500
41324	0.130000	1.508000	936.120012	3.604781	0.006500
41325	0.140000	1.624000	937.744012	3.697211	0.007000
41326	0.120000	1.392000	939.136012	3.789641	0.006000
41327	0.130000	1.508000	940.644012	3.882072	0.006500
41328	0.080000	0.928000	941.572012	3.974502	0.004000

Anexo 1: Resultados obtidos para o ensaio de movimento de zinco em colunas de solo para os solos Alva e Limeira (cont.).

Unidade Limeira Tratamento: ZnEDTA - 20 ppm Volume das alíquotas: 11.6 ml

No.amostra	Concentração da amostra	Conc.x Aliq.	Concentração acumulada	No. Volume de poros	C/Co
	ug/ml	ug	ug		
41329	0.130000	1.508000	943.080012	4.066932	0.006500
41330	0.070000	0.812000	943.892012	4.159363	0.003500
41331	0.060000	0.696000	944.588012	4.251793	0.003000
41332	0.050000	0.580000	945.168012	4.344223	0.002500
41333	0.050000	0.580000	945.748012	4.436653	0.002500
41334	0.070000	0.812000	946.560012	4.529084	0.003500
41335	0.080000	0.928000	947.488012	4.621514	0.004000
41336	0.060000	0.696000	948.184012	4.713944	0.003000
41337	0.020000	0.232000	948.416012	4.806375	0.001000
41338	0.010000	0.116000	948.532012	4.898805	0.000500
41339	0.000001	0.000012	948.532023	4.991235	0.000000
41340	0.090000	1.044000	949.576023	5.083665	0.004500
41341	0.040000	0.464000	950.040023	5.176096	0.002000
41342	0.050000	0.580000	950.620023	5.268526	0.002500
41343	0.060000	0.696000	951.316023	5.360956	0.003000
41344	0.050000	0.580000	951.896023	5.453386	0.002500
41345	0.040000	0.464000	952.360023	5.545817	0.002000
41346	0.040000	0.464000	952.824023	5.638247	0.002000
41347	0.020000	0.232000	953.056023	5.730677	0.001000
41348	0.020000	0.232000	953.288023	5.823108	0.001000
41349	0.100000	1.166000	954.448023	5.915538	0.005000