

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

**Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda
bordalesa**

Susian Christian Martins

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

**Piracicaba
2005**

Susian Christian Martins
Engenheira Agrônoma

Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa

Orientador:
Prof. Dr. Arnaldo Antonio Rodella

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

Piracicaba
2005

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

Martins, Susian Christian

Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa / Susian Christian Martins. - - Piracicaba, 2005.
99 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.
Bibliografia.

1. Adsorção 2. Calda bordalesa 3. Cobre 4. Dessorção 5. Lodo de esgoto 6. Metal pesado do solo 7. Solos I. Título

CDD 631.41

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

Aos meus pais Lúcia e Luiz,
pelo incentivo em todos os momentos.

OFEREÇO

Ao meu irmão Marco, pelo
companheirismo. Ao Édi, pelo apoio
desde o início.

DEDICO

Agradecimentos

Ao Dr. Arnaldo Antonio Rodella, pela orientação, confiança e profissionalismo, meu muito obrigado;

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, nas pessoas dos Profs. Drs. Álvaro Pires da Silva, Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni e Pablo Vidal-Torrado, membros da Comissão Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade oferecida;

À CAPES, pela concessão de dois anos de bolsa para o cumprimento dessa etapa;

Ao Prof. Dr. José Carlos Casagrande pela confiança, amizade, apoio e incentivo desde o início;

Aos Profs. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, Jorge de Castro Kiehl e ao pesquisador Gilmar Nachtigall pelas contribuições dadas à dissertação no Exame de qualificação;

Em especial às amigas Camila, Cindy e Francirose (as “Soletes”), e aos amigos, Tucano, Jonas, Virgínia, Gláucia, Cristiano, Farone, Geraldo, Grazi, Dani, Letícia e Fabiana e tantos outros, pela amizade conquistada;

A todos os amigos do curso de Pós-Graduação da ESALQ, pelos momentos alegres e ensinamentos ao longo desses dois anos;

Ao químico Luiz Silva e aos técnicos, João e Leandro, (Departamento de Solos e Nutrição de Plantas- Esalq/USP) pela ajuda nas análises das amostras;

Aos funcionários Ana, Angélica, Rita, Lenita, Janaína, Armelinda e Nancy, pela ajuda e convivência;

A Eliana pela ajuda dada nas correções da dissertação;

Às amigas Solange, Papoula, Carla, Liliane, Menga, Márcia Cindi, Beth e agregadas pelos vários momentos felizes que passamos juntas na vida em república;

A Deus, pela oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades e desafios da vida.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 DESENVOLVIMENTO.....	11
2.1 Revisão bibliográfica.....	11
2.1.1 Cobre no solo.....	11
2.1.2 Dessorção de cobre.....	17
2.1.3 Disponibilidade do cobre.....	18
2.1.4 Isoterma de adsorção.....	19
2.1.5 O coeficiente de distribuição (K_d).....	22
2.1.6 Lodo de esgoto.....	23
2.1.7 Calda bordalesa.....	27
2.2 Material e Métodos.....	29
2.2.1 Experimento com lodo de esgoto.....	29
2.2.2 Áreas cultivadas com uva e figo tratadas com calda bordalesa.....	30
2.2.3 Análises químicas e físicas do solo.....	31
2.2.4 Determinação do teor total de cobre pelo método EPA - 3051.....	32
2.2.5 Determinação do teor solúvel de cobre através do extrator DTPA.....	33
2.2.6 Isoterma de adsorção.....	33
2.2.7 Energia livre (ΔG_0).....	35
2.2.8 Determinação do K_d (coeficiente de distribuição).....	36
2.3 Resultados e discussão.....	37
2.3.1 Experimento com lodo de esgoto.....	37
2.3.1.1 Caracterização química do resíduo utilizado.....	37
2.3.1.2 Análises químicas de solo.....	38
2.3.1.3 Análise física de solo.....	41
2.3.1.4 Análise de cobre total e cobre extraído por DTPA.....	41
2.3.1.5 Isotermas de adsorção e dessorção de cobre.....	43
2.3.1.6 Parâmetros de Langmuir e Freundlich.....	48
2.3.1.7 Energia livre das reações de cobre.....	51

2.3.1.8	Valores de K_d	53
2.3.2	Experimento com calda bordalesa.....	54
2.3.2.1	Análises químicas de solo.....	54
2.3.2.2	Análise física de solo.....	56
2.3.2.3	Análise de cobre total e solúvel.....	57
2.3.2.4	Isotermas de adsorção e dessorção de cobre.....	59
2.3.2.5	Parâmetros de Langmuir e Freundlich.....	66
2.3.2.6	Energia livre das reações de cobre.....	70
2.3.2.7	Valores de K_d	73
3	CONCLUSÕES.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICES.....	88
	ANEXO.....	98

RESUMO

Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa.

A introdução de metais pesados no solo pode ser efetuada através de diferentes meios, sendo muito estudadas as aplicações de lodo e de resíduos industriais. Entretanto, práticas agrícolas tradicionais também podem contribuir para levar metais ao solo, através do uso de fertilizantes minerais, defensivos e mesmo adubos orgânicos. Os objetivos desse trabalho foram considerar a relação entre concentrações de Cu em solução e na fase sólida de alguns solos do município de Louveira, SP, cultivados com figo e uva, contaminados com cobre devido à aplicação de calda bordalesa e também de dois Latossolos contaminados com cobre devido à aplicação de lodo de esgoto. Para tanto, determinou-se a capacidade adsorptiva e dessorptiva desses solos através de isotermas de adsorção; os valores de energia livre (ΔG_0) e do coeficiente de distribuição K_d das reações de adsorção de cobre. Verificou-se ainda o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos valores experimentais obtidos no estudo de adsorção. Amostras de terra foram agitadas em duplicata por 24h com solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (relação 1:10) contendo: 0; 2; 5; 10; 15; 30; 50; 75 e 100 mg L^{-1} Cu. As concentrações do cobre em solução foram então determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. A quantidade de metal adsorvida foi estimada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio. Para determinar a quantidade de Cu dessorvido, as amostras de terra do estudo de adsorção foram agitadas por 2h por três vezes consecutivas, com 20 ml de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A quantidade de cobre dessorvida foi calculada a partir das concentrações de cobre determinadas nas três etapas citadas. As isotermas de Freundlich e Langmuir mostraram-se igualmente capazes de descrever a adsorção de Cu em todos os solos estudados. Solos com maiores teores de matéria orgânica e pH em geral adsorveram maiores quantidades de cobre e apresentaram maiores coeficientes de distribuição (K_d). Nos solos sob aplicação de lodo de esgoto as quantidades de cobre dessorvido foram muito baixas. Para todos os solos o fenômeno da histerese foi expressivo. Apesar dos altos teores de Cu resultantes da aplicação de lodo e calda bordalesa, os solos evidenciaram ainda uma grande capacidade de adsorver mais metal adicionado. Tais resultados reforçam a importância da matéria orgânica no manejo correto de solos contaminados com cobre proveniente da adição de lodo de esgoto e calda bordalesa.

Palavras-chave: Adsorção; Dessorção; Cobre; Lodo de esgoto; Calda bordalesa.

ABSTRACT

Adsorption and desorption of copper in soils under sewage-sludge and bordeaux mixture application.

The introduction of heavy metals in soil could be effectuated in different ways, being the applications of sewage-sludge and industrial residues the most studied of them. However, traditional agricultural practices can contribute to take metals to the soil as well, through the use of mineral fertilizers, pesticides and also organic manure. The objectives of this research were to consider the relationship between copper concentrations in soil solution and in its solid phase on soils of orchards in Louveira region of São Paulo State, Brazil, which had been previously contaminated by copper due the application of the Bordeaux mixture; and also another two soils contaminated by copper due to the application of sewage-sludge. This study included the determination of the adsorption and desorption capacity of these soils through adsorption isotherms; the values of free energy (ΔG_0) and the distribution coefficient K_d . The Langmuir and Freundlich models were fitted to experimental data. Soil samples were stirred during 24 hours in duplicate with 20 mL of 0.01 mol L⁻¹ Ca(NO₃)₂ solution (relation 1:10) containing: 0; 2; 5; 10; 15; 30; 50; 75 and 100 mg L⁻¹ Cu. The metal concentrations in the equilibrium solution were determined by atomic absorption spectrophotometry. The adsorbed metal amounts were calculated with basis on the difference between the initial amount and the metal remaining content at the end of the reaction period. To determine the desorbed metal amount, the soil samples previously submitted to the adsorption trial were stirred for 2 hours, three consecutive times, with 20 ml of solution of Ca(NO₃)₂ 0.01 mol L⁻¹ in duplicate. The cumulative desorbed copper amount was calculated by the sum of the copper extracted in each step. The Freundlich and Langmuir isotherms presented themselves as equally capable of describing the Cu adsorption in all the studied soils. Generally, soils containing the greater organic matter content and pH, adsorbed higher amounts of copper, and presented greater distribution coefficients (K_d). In the soils submitted to sludge application copper desorption was very low. For all the studied soils samples the hysteresis phenomenon was expressive. In all soils the copper adsorption reaction was thermodynamically exothermic and spontaneous. Despite the high copper content in soils treated with sludge and the Bordeaux mixture application, a great adsorption capacity of the added copper was detected. Such results strengthen the importance of the organic matter in the correct soil management of copper contaminated soils due to the addition of sewage-sludge and Bordeaux mixture.

Keywords: Adsorption; Desorption; Copper; Sewage-sludge; Bordeaux mixture

1 INTRODUÇÃO

Metais pesados podem ser introduzidos no solo através de diferentes meios, sendo muito estudadas as aplicações de lodo e de resíduos industriais. Entretanto, práticas agrícolas tradicionais também podem contribuir para levar metais ao solo, através do uso de fertilizantes minerais, defensivos e mesmo adubos orgânicos.

Como resíduo do tratamento das águas residuais, o lodo representa uma aglomeração dos poluentes originalmente presentes nestas águas. Por se tratar de um resíduo com alto teor de água, o custo do transporte deste material é alto e sua disposição segura tem sido assunto de grande preocupação. As alternativas mais utilizadas para o aproveitamento e/ou disposição final do lodo de esgoto são: deposição em aterros sanitários; bombeamento para oceanos; incineração; recuperação de solos; reutilização industrial (produção de agregado leve, cimento, tijolos e cerâmica) e uso agrícola. Esta última é uma opção destacada por aliar baixo custo e fornecer quantidades apreciáveis de N, P e matéria orgânica. Sendo assim, é um fertilizante valioso para muitas culturas, podendo melhorar, inclusive, as propriedades físicas do solo. A reciclagem do lodo no solo proporciona aos agricultores, a oportunidade de reduzir custos com fertilizantes inorgânicos, e aos órgãos municipais, a solução para a disposição deste material. Apesar dos efeitos benéficos, a disposição do lodo de esgoto no solo não representa uma prática isenta de riscos em termos ambientais, pois este pode apresentar elementos potencialmente tóxicos, comumente referidos como metais pesados, tais como cádmio, chumbo, cobre, níquel, zinco, entre outros. Alguns destes elementos são micronutrientes para as plantas e animais, enquanto outros não possuem função biológica conhecida.

No combate às doenças e parasitas das plantas frutíferas o produto denominado calda bordalesa, embora um “remédio” antigo, é considerado ainda um dos mais eficientes no combate de doenças como: mal de sigatoga em bananeira; antracnose em mamão, manga, uva; entomosporiose em marmelo; ferrugem em araçá, figo, jabuticaba, goiaba, pêsego; gomose em plantas diversas; melanose em laranjas; verrugose em laranja, abacate; sarna em ameixa, maçã, pêra e pêsego.

A calda bordalesa é uma suspensão coloidal obtida pela mistura de uma solução de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a uma suspensão de cal. A proporção dos componentes pode variar. É um fungicida cujo uso é permitido na agricultura orgânica porque, segundo seus

defensores, o sulfato de cobre é um produto pouco tóxico que contribui para melhorar o equilíbrio nutricional das plantas.

Com o transcorrer dos anos, sucessivas aplicações de calda bordalesa em solos de regiões tropicais também podem elevar o teor de cobre do solo a níveis preocupantes. É de interesse, portanto, avaliar a destino e o comportamento no solo do cobre proveniente desse fungicida tradicional.

As reações de sorção-dessorção do cobre na superfície dos constituintes coloidais do solo afetam suas concentrações na solução do solo e, conseqüentemente, a disponibilidade às plantas. A retenção de metais pelos colóides dos solos pode ser explicada por três diferentes mecanismos: adsorção específica, troca iônica, e precipitação.

O conhecimento dos mecanismos que controlam a disponibilidade e mobilidade de cobre em solos é muito importante para a predição de seu transporte no meio ambiente e para o entendimento do seu ciclo biogeoquímico, visando a diminuição de possíveis efeitos negativos sobre a qualidade do solo e do ambiente. O teor de metais pesados da camada arável do solo permite identificar áreas potencialmente contaminadas refletindo, em parte, as práticas agrícolas empregadas.

O objetivo geral do presente trabalho foi considerar a relação entre concentrações de cobre em solução e na fase sólida de solos sob cultura de frutíferas no município de Louveira, SP, tratadas com calda bordalesa, bem como em Latossolos submetidos à aplicação de lodo de esgoto.

Dentre os objetivos específicos podem ser enumerados:

- determinar a capacidade adsorptiva e dessorptiva de solos que receberam lodo de esgoto e calda bordalesa através de isotermas de adsorção;
- determinar os valores de energia livre (ΔG_o) e coeficiente de distribuição (K_d) das reações de adsorção de cobre nos solos tratados com lodo de esgoto e sob aplicação de calda bordalesa;
- verificar se os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustam aos solos estudados.

As hipóteses a serem testadas foram: que os solos com maior teor de matéria orgânica e pH apresentarão maior quantidade de Cu adsorvido e, conseqüentemente, menos Cu dessorvido, evidenciando grande histerese. Ainda, nos solos sob aplicação de lodo e calda bordalesa serão encontrados teores altos de cobre total e solúvel, mas mesmo assim, serão capazes de adsorver mais Cu adicionado.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Cobre no solo

O cobre faz parte dos elementos químicos considerados micronutrientes, sendo incluído no ciclo bioecológico e apresentando papel essencial na nutrição das plantas. Porém, sua alta concentração na solução do solo pode ser tóxica para plantas, animais e ao homem. Ele é considerado um metal pesado, pois possui densidade superior a 6 g cm^{-3} , mais especificamente $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ (KING, 1996).

Ele pode ser encontrado com número de oxidação 2^+ e em menor escala com 1^+ em certos sulfetos, sendo muito difícil de se estimar o número de oxidação em muitos minerais (KRAUSKOPF, 1972). É um elemento calcófilo, aparecendo freqüentemente como calcopirita (CuFeS_2), sendo largamente encontrada dispersa em rochas e concentrada nas maiores jazidas de cobre do mundo (COX, 1979). Outros minerais comuns são a calcosita (Cu_2S), a covelita (CuS) a bornita (Cu_5FeS_4), a cuprita (Cu_2O), a tenorita (CuO), a malaquita $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \text{CO}_3$, a azurita $\text{Cu}_3(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_2$, crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, brochantita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ e atacanita $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (McBRIDE, 1981). Nos minerais primários, o cobre está freqüentemente associado ao enxofre, em virtude da grande afinidade existente entre ambos (FERREIRA; CRUZ, 1991).

O teor médio de cobre no solo é de aproximadamente 35 mg kg^{-1} , sendo 45 mg kg^{-1} na litosfera. Em solos do Estado de São Paulo, Valadares (1975) determinou valores que variaram, em média, de $187,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados de rochas básicas até $8,7 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados do arenito Bauru e $7,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos derivados de sedimentos arenosos. O material de origem foi preponderante nestes teores, sendo que nos magmáticos, de maneira geral, a riqueza é devido a sua associação com sulfetos e a pobreza nos sedimentos se deve ao fato de serem sujeitos a intensa meteorização e ciclos sucessivos de transporte e deposição. No entanto, Camargo; Alleoni e Casagrande (2001), verificaram que o teor de Cu na litosfera é de 70 mg kg^{-1} , globalmente varia de $2\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$ o teor total e de $1\text{-}8 \text{ mg kg}^{-1}$ o teor solúvel e no Estado de São Paulo varia de $2\text{-}340 \text{ mg kg}^{-1}$ o teor total e de $0,08\text{-}0,80 \text{ mg kg}^{-1}$ o solúvel.

As principais fontes antropogênicas de cobre no solo são mineração e beneficiamento de seus produtos, aplicação de defensivos e corretivos agrícolas, fertilizantes, lodos de esgotos urbanos ou industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuais e resíduos de indústrias de beneficiamento químico. Portanto, o uso continuado destes componentes na agricultura pode causar o acúmulo do elemento no solo.

Atualmente, a análise do teor total de cobre é muito pouco utilizada pelos técnicos como um critério de diagnóstico da disponibilidade por causa da pouca relação entre as concentrações totais de cobre nos solos e seus respectivos teores nas plantas e da morosidade dos métodos (ABREU; FERREIRA; BORKERT, 2001).

Esta última dificuldade foi resolvida pela Environmental Protection Agency (EPA, 1996), que desenvolveu um método que emprega água oxigenada, ácido nítrico e ácido clorídrico, sob refluxo e que, posteriormente, foi adaptado para digestão em microondas (CEM, 1991). Com a facilidade e adaptabilidade desse método às condições de rotina dos laboratórios, a determinação do teor total de cobre em solos tornou-se mais freqüente. Ganhou importância no monitoramento ambiental para avaliar a carga poluente dos solos, sobretudo naquelas situações em que os solos vêm recebendo aplicações constantes de resíduos urbanos e industriais (ABREU; FERREIRA; BORKERT, 2001). Em solos da Polônia contaminados com Cu, a distribuição de metais pesados foi dependente do conteúdo total de metais e textura do solo. A mobilidade dos metais nestes solos contaminados foi aumentada com o aumento de seu teor total e diminuída com o aumento do teor de argila no solo (KABALA; SINGH, 2001).

O cobre tem sua solubilidade controlada por um conjunto de reações químicas que ocorrem no solo (Figura 1). São elas que influenciam a partição do metal nas fases líquida e sólida do solo e determinam sua mobilidade e biodisponibilidade no sistema (SILVEIRA, 1999).

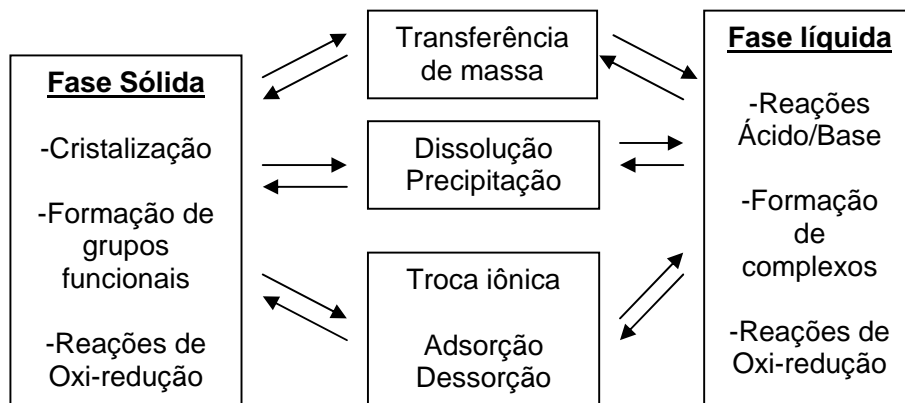


Figura 1 - Interação entre as fases líquida e sólida do solo que influenciam o comportamento de cobre nos solos. Adaptado de Silveira (1999)

O cobre pode ocorrer no solo sob diversas formas: na forma iônica ou complexada na solução do solo, como íons trocáveis no material orgânico ou inorgânico de troca ativa, como íons mais firmemente presos aos complexos de troca, como íons quelatos em complexos orgânicos ou organominerais, incorporados em sesquióxidos precipitados ou sais insolúveis, incorporados nos microorganismos e nos seus resíduos biológicos, ou presos nas estruturas cristalinas dos minerais primários ou secundários. Sua distribuição é influenciada pelas seguintes propriedades do solo: pH, potencial redox, textura, composição mineral (conteúdo e tipos de argilas e de óxidos de Fe, Al e Mn), características do perfil, CTC, quantidade e tipo de componentes orgânicos no solo e na solução, presença de outros metais pesados, temperatura do solo, conteúdo de água e outros fatores que afetam a atividade microbiana. Estes fatores que afetam a distribuição dos metais pesados no sistema solo controlam sua solubilidade, mobilidade no meio e disponibilidade às plantas (ADRIANO, 1986).

Os metais pesados, dentre eles o cobre, são retidos pelos solos de três formas: pela adsorção nas superfícies das partículas minerais, pela complexação por substâncias húmicas em partículas orgânicas e por reações de precipitação (KHAN; SCULLION, 2000). A adsorção é provavelmente o processo mais importante na química dos metais pesados no solo, e pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se *adsorvato* o material que se acumula numa interface; *adsorvente* é a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula; *adsorvito* é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (SPOSITO, 1989).

Quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (van der Waals) sendo, portanto, caracterizada como adsorção não-específica (JI; LI, 1997; MEURER, 2000). Estes íons estão em equilíbrio com o sistema aquoso, podendo se tornar disponíveis para o sistema radicular das plantas (SPOSITO, 1989). Sendo assim, a adsorção não-específica de íons é geralmente decorrente da troca iônica com demais espécies iônicas (JI; LI, 1997).

Na adsorção não-específica de cátions metálicos pelo solo, existe a formação de complexos de esfera externa. Nesse tipo de mecanismo, o íon é atraído eletrostaticamente pelas superfícies carregadas do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo. Além disso, a interação envolve a adsorção do íon na sua forma hidratada, o que diminui a sua energia de ligação entre a superfície do solo e o elemento (SPOSITO, 1989).

A quantidade de cátions que pode ser adsorvida por troca de íons da solução pela fase sólida em condições específicas de temperatura, força iônica e pH, também denominada CTC, é dependente das espécies envolvidas (SPOSITO, 1989). Quanto maior a CTC do solo, maior a sorção e imobilização do metal (LASAT, 2000). Logo, a força de retenção dos íons na interface solo-solução é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas.

Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes ou iônicas são mais fortemente retidos, o fenômeno é chamado de adsorção específica e ocorre quando o cobre forma complexos (MOH^+), de alta energia de ligação, em superfícies que contém grupos hidroxilas, especialmente óxidos hidróxidos de Fe, Mn e Al (ALLOWAY; AYRES, 1996). Os silicatos também podem apresentar a habilidade de adsorver especificamente íons metálicos (YU, 1997). Este tipo de adsorção é fortemente dependente do pH, e responsável pela retenção de uma maior quantidade de metais que a troca de cátions. A seletividade de minerais de argila e adsorventes óxidos hidróxidos em solos e sedimentos por metais divalentes geralmente seguem a ordem $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$. Em geral Pb e Cu tendem a serem adsorvidos mais fortemente, e Zn e Cd mais fracamente, tornando estes metais mais lábeis e biodisponíveis (ALLOWAY; AYRES, 1997). Tem sido utilizada para explicar a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à sua capacidade de troca de cátions (PHILLIPS, 1999).

Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são constituintes relativamente comuns em solos, podendo ocorrer como recobrimento de partículas do solo, ou preenchendo rachaduras no perfil,

ou com concreções ou nódulos. O mecanismo de adsorção envolve substituição isomórfica de cátions divalentes ou trivalentes por íons de Fe e Mn, reações de troca catiônica ou ainda em função da oxidação da superfície dos precipitados de óxidos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

A umidade do solo também afeta a retenção de metais, sob condições redutoras, a solubilidade de Cd, Cu e Zn diminui, e a de Fe e Mn aumenta (BINGHAM et al., 1976). E os solos, exceto aqueles ricos em areia, são capazes de reter Pb e Cu devido à alta afinidade dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} por constituintes orgânicos e minerais (SIMÃO; SIQUEIRA, 2001).

A deficiência de cobre é freqüente em plantas crescendo em solos com baixo teor em cobre total ou naqueles com altos teores de matéria orgânica, nos quais esse elemento é complexado em formas orgânicas insolúveis, não disponíveis para as plantas. Isto ocorre devido a matéria orgânica possuir elevada superfície específica, carga líquida negativa dependente do pH do meio, facilidade de embebição de água e da solução do solo contendo metais, e capacidade de formar quelatos orgânicos (BERTONCINI; MATTIAZZO, 1999; SIMÃO; SIQUEIRA, 2001). Conforme comenta Mattiazzo-Prezotto (1994), o cobre em alguns solos do Estado de São Paulo, apresenta-se associado a materiais orgânicos insolúveis e, nessa forma, apresenta pequena mobilidade. A ligação principal do cobre com a matéria orgânica está nos ácidos húmicos e fúlvicos, os quais provavelmente formam complexos estáveis com o cobre, principalmente em solos deficientes. A força de ligação do cobre com os ácidos húmicos diminui com o aumento da quantidade aplicada de cobre (GOODMAN; CHESHIRE, 1976); aumenta com o aumento do grau de humificação (STEVENSON; FITCH, 1981) e com o pH do meio (YONEBAYASHI et al., 1994). Parat et al (2002) investigaram o comportamento do Cu em solos de vinhedo para demonstrar a contribuição da matéria orgânica e de componentes organo-mineral como o Cu, e efeitos dos altos teores do Cu em solos de vinhedo. No fracionamento realizado em 10 amostras do solo de superfície da região francesa da Borgonha observaram que o cobre se concentrou principalmente na fração dos óxidos amorfos de ferro, a outra parte das frações (residual, orgânico e ligada a óxidos cristalinos do ferro) ocorreram em valores intermediários. Entretanto, as maiores quantidades de Cu estavam ligadas à matéria orgânica e foram provenientes das amostras onde o solo estava mais contaminado.

Também Nogueirol et al (2004), realizaram fracionamento em amostras de dois solos do Rio Grande do Sul, cultivados por mais de 15 anos com videira que receberam aplicações de

fungicida cúprico. Verificaram que ambos os solos mostraram índices elevados de Cu, e a parcela maior do cobre estava associada à matéria orgânica (entre 70 e 80%).

A concentração de cobre na forma catiônica livre na solução do solo é extremamente baixa devido à afinidade que o elemento apresenta por compostos orgânicos. Nolan; McLaughlin, e Mason (2003), aplicando a técnica do equilíbrio de Donnan em solos contaminados observaram que nos extratos de saturação a proporção de cobre na forma catiônica livre era 1,2 % do cobre total dissolvido. Do mesmo modo, Vulkan et al. (2000) detectaram concentrações relevantes de cobre na forma Cu^{2+} apenas em extratos de saturação de solos com pH menor que 6 e com baixos teores de carbono orgânico dissolvido.

A disponibilidade do cobre é afetada pelo pH do solo, tendendo a diminuir com a sua elevação. Pode-se sugerir também, que ele forme hidróxidos e se precipite a pH elevado, portanto o pH e a matéria orgânica são os fatores que mais afetam direta e indiretamente a biodisponibilidade de cobre (RODRIGUES-RUBIO et al., 2003; YIN et al, 2002). De acordo com Gimenez et al. (1992) os teores de cobre nos solos Latossolo Vermelho-Escuro distrófico e Latossolo Roxo distrófico extraídos com a solução de DTPA foram maiores que 1,0 e 3,0 mg kg^{-1} , respectivamente, sem adição de calcário, e 0,6 e 1,6 mg kg^{-1} , com adição de calcário.

Para o Estado do Paraná, foi proposta a adoção dos mesmos limites preconizados na Espanha, citados como sendo bastante rigorosos (COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ, 1997). O limite máximo de concentração de cobre no solo a pH menor que 7,0 é de 50 mg kg^{-1} , e acima dele esse limite aumenta para 300 mg kg^{-1} .

Segundo Rodella e Alcarde (2001), são utilizados no Brasil critérios de países de clima temperado para determinar o limite máximo de metais pesados no solo. Os riscos desse procedimento são evidentes, mas podem ser justificados pela falta de melhor alternativa, uma vez que resultados de pesquisas nas condições brasileiras ainda são escassos, apesar do grande avanço verificado em anos recentes. É certo que os critérios para se determinar quantidades máximas permissíveis de metais em solos de regiões tropicais, refletem seus atributos. Nesse sentido, os parâmetros teor de argila, pH e teor de óxidos de ferro e de alumínio foram incluídos na proposição de Mattiazzo-Prezzotto (1994) para a adição ao solo de resíduos contendo cádmio, cobre, níquel e zinco.

2.1.2 Dessorção de cobre

Os processos de adsorção e dessorção, juntamente com os de precipitação e dissolução, são considerados os mais importantes para controlar a concentração de espécies metálicas na solução do solo (ROSS, 1994) sendo influenciados, principalmente, pela acidez e pelo potencial redox do solo (MOREIRA, 2004).

As reações de adsorção e dessorção de micronutrientes nas superfícies dos constituintes coloidais do solo determinam suas concentrações na solução do solo e, conseqüentemente, a disponibilidade às plantas (SWIFT; McLAREN, 1991). Do mesmo modo Casagrande et al. (2004), afirmam também que o fenômeno da dessorção está diretamente relacionado à disponibilidade de nutrientes na solução do solo para as plantas, portanto, no que diz respeito à planta e nutrição animal, o conhecimento do processo de dessorção e os fatores por ele controlados é tão importante quanto, ou mais importante, que o entendimento do processo de adsorção (BOLT et al., 1986).

Comparativamente aos estudos de adsorção de metais (JARVIS, 1981; McLAREN; CRAWFORD, 1973; McLAREN; SWIFT; WILLIAMS, 1981; SANDERS, 1982; ZHU; ALVA, 1993), muito pouca atenção tem sido dada à dessorção, havendo dificuldades metodológicas para sua execução (HOGG; McLAREN; SWIFT, 1993). Isto é paradoxal porque em situações de deficiência de nutrientes é o processo de dessorção que controla a quantidade e a velocidade de liberação dos elementos para a planta (BOLT et al., 1986).

Hogg; McLaren e Swift (1993) verificaram que a dessorção depende não somente do total de metal lábil do solo, como também do pH do solo, temperatura, quantidade do elemento adicionado e do tempo de contato solo:solução. A dessorção de metais é favorecida pelo abaixamento do pH, pois íons H^+ podem deslocar uma fração dos metais pesados adsorvidos em forma não trocável (McBRIDE, 1989).

Assume-se nos estudos de reversibilidade de troca, que a forma de troca catiônica é idêntica na adsorção e na dessorção de um íon. Sabe-se, entretanto, que o processo de dessorção pode ser afetado pela histerese (EVANGELOU, 1998). Trabalhos mostraram que os metais ligados à matéria orgânica são rapidamente adsorvidos, enquanto a dessorção ocorre de modo mais lento. Assim, a liberação tende a ser lenta e/ou incompleta em razão da histerese, pois os complexos de esfera interna requerem energia de ativação relativamente grande para o processo

de dessorção (McBRIDE, 1989). O efeito da histerese é afetado pela duração do período de equilíbrio (EVANGELOU, 1998). Assim, a dessorção tende a ser tanto menor (maior histerese) quanto maior for o tempo de contato do solo com o elemento considerado (BARROW, 1985; PADMANABHAM, 1983).

Devido à expressiva afinidade do cobre por determinados grupos funcionais de superfície, há formação de moléculas estáveis, ou seja, complexos de esfera interna, que correspondem à adsorção específica, com alta energia de ligação. Esse tipo de complexação ocorre mais lentamente e os complexos são mais estáveis do que os de esfera externa (SPARKS, 1995). Com o tempo, metais inicialmente adsorvidos na superfície externa tendem a se difundir para sítios de adsorção no interior da partícula, dificultando uma posterior dessorção (BARROW, 1985). Embora tanto a adsorção específica quanto a não-específica de cobre trocável ocorram nas superfícies heterogêneas das partículas de solo, a dessorção do cobre adsorvido especificamente tende a ser lenta ou incompleta (GUILHERME; ANDERSON, 1997).

Sendo assim, é de extrema importância a realização de estudos de adsorção e dessorção do Cu em solos tratados com lodo de esgoto e sob aplicação de calda bordalesa, pois através do conhecimento dos mecanismos de sorção desse metal, pode-se estabelecer normas para a aplicação dos mesmos em áreas agrícolas.

2.1.3 Disponibilidade do cobre

A fração de cobre que realmente importa à vida vegetal é aquela chamada disponível, ou seja, acessível às raízes das plantas. A fração disponível pode ser associada ou correlacionada com índices geralmente obtidos por métodos de extração química. As dificuldades no estabelecimento desses índices são maiores para os micronutrientes por causa dos baixos teores no solo e dos mecanismos que governam as reações de disponibilidade (ABREU; FERREIRA; BORKERT, 2001).

A disponibilidade dos íons metálicos na solução do solo depende de uma série de fatores, tais como: pH, CTC, teor de matéria orgânica, textura e composição do solo, competição por outros cátions pelos sítios de absorção, etc (HOODA; ALLOWAY, 1996).

Lopes e Carvalho (1988) analisando critérios de diagnose de micronutrientes para solo e planta verificaram que a maior disponibilidade de cobre esta na faixa de pH 5,0 a 6,5. Solos

orgânicos, apesar de apresentarem abundância desse elemento, são os mais prováveis de apresentarem deficiência de cobre, pois o cobre forma complexos tão estáveis com a matéria orgânica que somente pequenas quantidades estão disponíveis para a cultura. Já os solos arenosos com baixos teores de matéria orgânica podem tornar-se deficientes em cobre em função de perdas por lixiviação. Solos argilosos, por sua vez, apresentam menores probabilidades de apresentarem deficiência. A presença excessiva de íons metálicos, como ferro, manganês e alumínio, reduz a disponibilidade de cobre para as plantas, efeito esse que independe do tipo de solo.

O sucesso do monitoramento de metais pesados no solo depende, em parte, de um método químico eficiente para medir a fração desses elementos colocada à disposição das plantas. Entre os extratores universais mais utilizados no diagnóstico da disponibilidade de elementos no solo estão o DTPA, Mehlich 1 e Mehlich 3 (RAIJ, 1994).

Mantovani et al. (2004) estudaram extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano e concluíram que o DTPA extraiu maiores quantidades de Cu. O DTPA foi o único extrator que detectou efeito significativo do vermicomposto e da calagem nos teores de todos os metais pesados analisados (Ni, Pb, Cu, Mn e Zn). Quando se empregou o extrator Mehlich 1, não foi constatado efeito do vermicomposto nos teores de Cu no solo.

Nogueirol et al. (2003), avaliando extratores de cobre para solos da região da Serra do Rio Grande do Sul, cultivados com vinhedos por mais de 15 anos, observaram que os teores de Cu extraído por DTPA diminuíram com o aumento do pH, tanto em Neossolo Litólico distrófico típico como em Cambissolo Húmico alumínico típico. Entretanto, para os extratores CaCl_2 e Mehlich III houve aumento dos teores de Cu com a diminuição do pH.

2.1.4 Isotermas de adsorção

A relação gráfica entre a concentração de metal adsorvida pela fase sólida e aquela da solução do solo é chamada de *isoterma de adsorção*. São, na verdade, equações matemáticas usadas para descrever convenientemente a adsorção de solutos por sólidos em termos quantitativos (SOARES, 2004).

O emprego de isotermas para medir a capacidade adsortiva de solos vem sendo realizado desde longa data. Inicialmente, esses estudos foram voltados para explicar a adsorção de ânions,

principalmente fosfato (OLSEN; WATANABE, 1957), usando-se modelos que procuraram descrever sua adsorção no solo.

A análise das isotermas de adsorção é uma técnica útil para estudar a retenção de metais em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorvato está preso ao solo (MORERA et al., 2001). Modelos de transporte para avaliação da mobilidade de elementos químicos no solo também requerem parâmetros gerados pelas isotermas de adsorção (HINZ, 2001).

Os modelos de adsorção são empíricos, pois descrevem dados experimentais de adsorção sem base teórica e normalmente possibilitam uma descrição válida somente para as condições em que o experimento foi desenvolvido. Contudo, sua utilidade pode ser estendida por considerarem alguns mecanismos adicionais, tais como a competição por sítios de adsorção ou a heterogeneidade da superfície da fase sólida. Estes modelos baseiam-se em relações matemáticas simples entre a concentração de um elemento na fase sólida e na fase líquida, em uma situação de equilíbrio definida pela equivalência dos potenciais químicos de ambas as fases (BRADL, 2004). A essa relação dá-se o nome de isoterma.

Existem, segundo Barrow (1978), duas boas razões para utilizar modelos que descrevem a adsorção em solo. A primeira, é que eles possibilitam a expressão numérica de propriedades de solo e, a segunda, que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção.

Entre os modelos para descrever adsorção, a equação de Freundlich é a que vem sendo empregada há mais tempo, tendo sido primeiramente utilizada por Russel e Prescott (1916). Embora aplicada a solos há mais de três décadas (OLSEN; WATANABE, 1957), tem sido criticada pelo seu aspecto empírico e, por não se basear em modelos físicos (GUNARY, 1970). De acordo com Barrow (1978), dentro de certos valores de concentração, a equação de Freundlich pode ser utilizada para descrever o fenômeno de adsorção, podendo, porém, apresentar limitações, dada a dificuldade de quantificação do conteúdo de íons presentes no solo. Sua maior desvantagem é não predizer a adsorção máxima. Outra desvantagem é que o modelo não fornece informações sobre os processos envolvidos e o mecanismo de retenção (BUCHTER et al., 1989).

A isoterma de Freundlich admite que a superfície de adsorção é heterogênea e que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato (SOARES, 2004).

Outra equação, a de Langmuir, tem merecido maior atenção e também causado maior controvérsia. Foi usada, pela primeira vez por Olsen e Watanabe (1957) para descrever a adsorção de fósforo no solo.

De acordo com Harter e Smith (1981), no desenvolvimento dessa equação, Langmuir admitiu uma série de condições iniciais como: adsorção em superfície plana, recobrimento em monocamada e reversibilidade de reação. Além dessas, os autores lembram que outras condições devem ser adotadas para adsorção a partir de solução, a saber: ausência de adsorção específica e obediência à Lei de Henry. Aqueles autores mencionam ainda que parte das considerações admitidas por Langmuir não são aplicáveis nem mesmo à adsorção de gases, mas, no caso de adsorção iônica em solução, a validade de seu uso se prende mais ao fato de constituir uma boa equação empírica.

Assim como o modelo de Freundlich, a equação de Langmuir descreve melhor a adsorção na superfície dos colóides com baixas concentrações de cobre (SILVEIRA, 1999). Requer algumas restrições, tais como: ausência de movimentação lateral de moléculas na superfície; as superfícies consideradas são homogêneas e não se interagem; a adsorção ocorre em uma única camada, com número fixo de sítios de adsorção, os quais só podem adsorver uma única molécula e, finalmente, a reversibilidade da adsorção. Portanto, a equação de Langmuir deve ser utilizada apenas para descrever o fenômeno de forma qualitativa, uma vez que suas hipóteses não são válidas para superfícies heterogêneas encontradas no solo (SPARKS, 1995). A exigência de homogeneidade e a não interação entre superfícies tem sido a causa de controvérsia a respeito da aplicação da isoterma de Langmuir (ARAÚJO et al., 2002).

Harter (1984), trabalhando com a isoterma de adsorção de Langmuir, concluiu que um aspecto negativo dessa equação é proveniente do uso de sua forma linear, não sendo a predição da adsorção máxima adequadamente estimada.

Apesar de suas limitações, os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustam bem aos dados experimentais em diversos estudos de adsorção de cobre (ARAÚJO et al., 2002; ATANASSOVA; OKAZAKI, 1997; JORDÃO et al., 2000; SILVEIRA; ALLEONI; GUILHERME, 2003; SOARES, 2004; SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001; YUAN; LAVKULICH, 1997).

Diversas inferências podem ser feitas a partir dos resultados de adsorção do elemento, como por exemplo, o cálculo termodinâmico da energia livre das reações (ΔG_0). As mudanças que

ocorrem quando um elemento é adsorvido podem servir como medida da extensão ou da força que guia determinada reação (SINGH, 1971). Seu sinal indica se, em um sistema fechado, à temperatura e pressão constantes, a reação é espontânea ou não. Valores de ΔG_0 negativos indicam que a reação é exergônica e espontânea e, ao contrário, valores positivos indicam que a reação é endergônica e não pode ser espontânea. Seu valor indica quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema. Ao considerar doses crescentes de cobre adicionadas ao solo, o valor da energia livre pode revelar a magnitude da força da reação entre o metal e a superfície do adsorvente. Quanto maior seu valor, maior será a força de determinada reação. Silveira (1999), observou que a reação da energia livre de adsorção de cobre em solos era espontânea e seu valor era maior nas menores concentrações do metal, sugerindo maior afinidade do Cu pelos sítios adsorptivos nessas condições. À medida que as doses de cobre foram elevadas, a energia livre de adsorção do metal foi diminuída.

2.1.5 O coeficiente de distribuição (K_d)

A definição do coeficiente de distribuição (K_d) só é válida quando as isotermas de adsorção apresentam comportamento linear. Isotermas de adsorção a baixas concentrações são freqüentemente lineares, tanto a isoterma de Freundlich, com b igual a 1, quanto à equação de Langmuir, com $K_L \cdot C$ maior que 1 (SPOSITO, 1989). O método usado para estimativas da liberação de contaminantes para a solução do solo é baseado na equação de Freundlich, que é a mais recomendada para experimentos de adsorção a baixas concentrações (SPOSITO, 1989). Quando $b = 1$, a isoterma de Freundlich transforma-se em isoterma linear, passando a ser denominada *modelo de coeficiente de distribuição* (SOARES, 2004).

A adsorção de contaminantes pelo solo pode desviar da relação linear requerida pelo modelo, se a quantidade do contaminante é suficiente para afetar a saturação dos sítios de adsorção. No entanto, na descrição do K_d em termos de uma simples reação, por exemplo a adsorção, é considerado que a quantidade de sítios disponíveis para esta reação esteja em número superior à concentração do elemento em solução. Nestas condições, a quantidade de adsorvato retida no início da isoterma, abaixo do ponto de curvatura, representa o primeiro nível de saturação da superfície do adsorvente, em que os sítios de adsorção mais ativos são ocupados (MORERA et al., 2001).

O coeficiente K_d é um termo genérico e usado para descrever a distribuição dos constituintes entre as fases sólida e líquida. Nos modelos mais simples de equilíbrio utilizados para a avaliação de risco, como a isoterma de Freundlich, da qual deriva o K_d , somente as reações mais rápidas de troca entre as fases líquida e sólida são consideradas. O uso do K_d é conveniente porque além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, permite comparar diferentes solos e elementos, o que torna imprescindível em modelos de previsão de risco ambiental (STAUNTON, 2001). Baixos valores de K_d indicam que a maior parte do metal presente no sistema permanece em solução e, portanto, disponível para transporte ou outros processos químicos, ou ainda para absorção pelas raízes das plantas. Por outro lado, altos valores de K_d refletem grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento. (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988).

O K_d aparece como variável em diversos modelos de avaliação de risco de migração de poluentes para águas subterrâneas, utilizados pela EPA (EPA, 1996) e também adotados para uso pela Companhia De Tecnologia De Saneamento Ambiental para as condições do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), dentre outros.

2.1.6 Lodo de esgoto

O lodo de esgoto contém em sua composição química uma série de compostos que são benéficos ao solo, melhorando seus atributos, assim como às plantas, servindo como fonte de nutrientes. Eles são ricos em compostos orgânicos e minerais que exercem papel fundamental na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo. A matéria orgânica humificada contida nos lodos pode melhorar a capacidade de armazenamento e de infiltração da água no solo, aumentando a resistência dos agregados e reduzindo a erosão (MELO; MARQUES, 2000). Bettiol; Carvalho e Franco (1983) e Iller et al. (1999) relatam que a matéria orgânica contida no lodo diminui a densidade das partículas do solo, melhorando, assim, seu grau de agregação.

A adição de lodo eleva o pH, CTC, V%, CE e teores de C, P e Ca no solo (BERTONCINI, 1997). Em solos ácidos a adição de lodo de esgoto eleva o pH, proporcionalmente à dose aplicada, pois ele é rico em Ca, Mg e CTC (CAVALLARO; PADILLA; VILLARRUBIA, 1993). Vários estudos têm mostrado que com o aumento do pH, a biodisponibilidade de vários metais (Zn, Cu, Pb, Mn, Ni, Cd, Cr, Co) diminui e a adsorção

específica de metais pesados por óxidos é aumentada (CAMOBRECO et al., 1996; CAVALLARO; PADILLA; VILLARRUBIA, 1993). Os metais aparecem, de maneira geral, adsorvidos especificamente aos óxidos de Fe, Mn e frações orgânicas, ou seja, formam complexos de elevada estabilidade com grupos funcionais das superfícies (ALLOWAY, 1990; CAMOBRECO et al., 1996).

Os efeitos tóxicos causados pelo lodo de esgoto podem ser amenizados pela matéria orgânica, pois esta diminui a biodisponibilidade dos metais (CAMERON; McLAREN, 1997). Em regiões de clima tropical e subtropical, onde a matéria orgânica contribui para a CTC, o uso de lodo na agricultura torna-se ainda mais atrativo. Elementos como N, P, Ca, Mg, S, Zn, Fe, Cu, Mn, entre outros, encontram-se em quantidades variáveis no lodo, dependendo da origem e do processo de produção, quantidades essas, às vezes, suficientes para atender às necessidades das plantas. Segundo a Companhia de Saneamento do Paraná (1997), o limite máximo permitido para a concentração de cobre em lodos, adaptado da legislação espanhola, é de 1000 mg kg⁻¹ para pH menor que 7,0 e 1750 mg kg⁻¹ para pH maior que 7,0.

O lodo contribui significativamente para o aumento do teor de carbono orgânico do solo. Ao mesmo tempo, pode conter metais pesados e patógenos que chegam a inviabilizar sua utilização na agricultura (McGRATH et al., 1994), visto que se trata de um material heterogêneo, cuja composição depende do tipo de tratamento sofrido pelo esgoto e das características das fontes geradoras, ou seja, origem doméstica ou industrial (JORDÃO, 2004). Quanto aos patógenos, várias formas de tratamentos simples e pouco onerosas permitem sua completa eliminação. A cal adicionada no lodo reduz o odor e causa morte de patógenos, neutralizando a acidez em subsuperfície de um perfil, quando este lodo é adicionado ao solo (BROWN; CHANEY; ANGLE, 1997). Entretanto, os metais pesados são bem mais difíceis de serem eliminados e seu comportamento deve ser monitorado (CAMERON; McLAREN, 1997).

Entre os metais pesados merecem destaque Cd, Hg, Pb pela toxicidade intrínseca e também Cu, Fe, Ni e Zn por serem nutrientes de plantas. Vários desses metais estão associados à poluição ambiental ou à ocorrência natural em teores tóxicos para seres vivos (RAIJ, 1991).

Metais pesados, em sua maioria, têm efeito cumulativo no solo (ALLOWAY, 1990). Os metais pesados originários da atividade industrial podem estar presentes nos lodos, pois as ETES (Estação de Tratamento de Esgoto) recebem os esgotos sanitários, que se compõem de esgoto doméstico, água de infiltração e esgoto industrial. Além disso, a sua utilização causa alterações na

comunidade de organismos do solo, nas propriedades físico-químicas dos solos e também na decomposição de matéria orgânica, entre outras. Portanto, em todo e qualquer estudo sobre o uso de lodo de esgoto na agricultura há necessidade de se conhecer o que ocorre com essas características, pois cada uma delas está desempenhando um papel fundamental na vida do solo e no funcionamento do agroecossistema (TSUTYA, 2000).

No solo, geralmente, os metais fixam-se na camada que apresenta maior índice de fertilidade (0-20 cm), a mais utilizada para fins agrícolas (McGRATH et al., 1994). Chang et al. (1984), em estudos com solo Typic Haloxeralf (arenoso-siltoso) e Xerollic Calciothid (siltoso) tratados com sucessivas aplicações de lodo de Los Angeles, relatam que mais de 90% do Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn se acumularam na profundidade de 0-15 cm evidenciando pouco movimento de metais abaixo de 30 cm de profundidade.

A mobilidade e o potencial de biodisponibilidade dos metais são decorrência de suas solubilidades e formas geoquímicas. Num experimento em colunas com oito solos, com adição de lodo, Camobreco et al. (1996) examinaram a mobilidade de 4 metais: Cd, Zn, Cu e Pb. Destes, Cu e Pb formaram complexos fortes na camada superficial. Matos et al. (1996) em pesquisas em solos brasileiros com efluentes identificaram a seguinte seqüência de mobilidade nos três horizontes (A, B e C) do solo: Zn>Cd>Pb>Cu. Já McBride (1995), em estudos em colunas de solo, assumem que metais tais como Cd, Zn, Cu, Ni, Cr e Pb, adicionados via lodo aos solos, são imóveis no manejo de solos agricultáveis.

De acordo com Page; Logan e Ryan (1987), dois aspectos são relevantes no comportamento dos metais pesados adicionados ao sistema solo-planta: o primeiro é que o lodo desempenha, ao mesmo tempo, o papel de fonte e de agente imobilizador dos metais pesados no solo; o segundo é que a absorção de metais pesados pelas plantas, em função das taxas de aplicação do resíduo, tem apresentado diferentes tipos de respostas, incluindo comportamentos lineares, assintóticos, respostas negativas ou simplesmente nenhum tipo de resposta.

Com base em observações de dados referentes à adição de lodo de esgoto e à absorção de metais pesados por diversas culturas, criou-se a “teoria do platô”. De acordo com esta teoria, a capacidade de adsorção específica dos metais pesados adicionados ao solo, via lodo, persistirá enquanto esses elementos estiverem no solo, sugerindo, portanto, que os metais não permaneceriam em formas prontamente disponíveis às plantas e que o resíduo, que é a fonte de contaminação de metais pesados, tem em sua carga orgânica uma forma de aumentar a capacidade

dos solos em reter esses elementos, porém permanecerão nestes níveis após a interrupção de sucessivas aplicações de resíduo (CHANG; HYUN; PAGE, 1997; LOGAN et al., 1997).

Por outro lado, desenvolveu-se a hipótese da “bomba relógio”, na qual McBride (1995) argumentou que a lenta degradação da matéria orgânica do lodo poderia liberar metais em formas mais solúveis. Dessa forma, a capacidade do solo em adsorver metais pesados é aumentada pela matéria orgânica adicionada via lodo, mas, com o tempo seguido da interrupção das aplicações, esta capacidade tende a voltar ao seu valor original, liberando metais pesados.

Ainda não há consenso a respeito das duas teorias e os poucos trabalhos que descreveram a fitodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto que se apoiaram nas mesmas apresentaram resultados discordantes e pouco conclusivos. Serão necessários mais estudos, que levem em consideração um maior tempo de exposição ao lodo e o comportamento dos metais pesados adicionados aos solos (OLIVEIRA, 2000; SILVEIRA; ALLEONI; GUILHERME, 2003).

Devido aos problemas ambientais que podem ser causados pelo uso de lodo, em relação aos metais pesados, a CETESB elaborou critérios de uso agrícola para esse resíduo no Estado de São Paulo, com base nas normas da Environmental Protection Agency. A EPA determina as quantidades máximas de metais pesados que podem estar presentes no lodo e, em função desses teores podem ser calculadas doses e frequência de aplicação deste material. Definiram-se então os limites nos quais os lodos podem ser dispostos ou utilizados benéficamente. Os limites aceitáveis (concentração máxima permitida - base seca, em mg kg^{-1}) de metais para a aplicação em solo agrícola são: As: 75; Cd: 85; Cu: 4300; Pb: 840; Hg: 57; Mo: 75; Ni: 420; Se: 100; Zn: 7500 (CETESB, 1999). Países como Estados Unidos e do oeste da Europa fixaram limites na adição de metais via lodo aplicados na agricultura, tais como concentração de metais no lodo; quantidade total de metais que podem ser adicionados; máxima concentração de metais no solo, aos quais são permitidas as práticas agrícolas depois de aplicações de lodo (McGRATH, et al., 1994).

2.1.7 Calda bordalesa

No combate às doenças e parasitas das plantas frutíferas o produto denominado calda bordalesa, embora um “remédio” antigo, é considerado ainda um dos mais eficientes no combate de doenças como: mal de sigatoga em bananeira; antracnose em mamão, manga, uva; entomosporiose em marmelo; ferrugem em araçá, figo, jabuticaba, goiaba, pêssego; gomose em plantas diversas; melanose em laranjas; verrugose em laranja, abacate; sarna em ameixa, maçã, pêra, pêssego.

O produto surgiu no século XIX, na região de Bourdeaux, na França, usado como fungicida para o controle de míldio em videiras. A descoberta acidental em 1882 na França, de que a calda, resultante da neutralização de sulfato de cobre com excesso de hidróxido de cálcio aspergido sobre vinhedos, além de evitar coleta furtiva, pelo aspecto azulado conferido à folhagem, era ativa contra o míldio da videira, foi o marco histórico decisivo para início do controle químico de doenças de plantas (MICHEREFF, 2004).

A calda bordalesa é uma suspensão coloidal obtida na mistura de sulfato de cobre pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e suspensão de cal virgem, CaO , que reagindo com água forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$, proporcionando um meio alcalino. Nessas condições, forma-se um precipitado gelatinoso azulado de hidróxido de cobre, praticamente insolúvel em água, estabilizado pela adsorção a sulfato de cálcio, que também é produzido na mistura. O hidróxido de cobre forma membranas de precipitação em torno dessas partículas. De acordo com a tecnologia de preparo a mistura produz vários compostos: hidróxido de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cálcio, sulfato básico de cobre e sulfato básico duplo de cobre e cálcio (PENTEADO, 2000). A preparação mais comum da calda bordalesa se dá na proporção de 1 parte de cal virgem e 1 parte de sulfato de cobre para 100 partes de água. A quantidade de cada ingrediente vai depender do volume final de calda pretendido.

É um fungicida cujo uso é permitido na agricultura orgânica porque segundo seus defensores o sulfato de cobre é um produto pouco tóxico que contribui para melhorar o equilíbrio nutricional das plantas. O princípio desta calda não é erradicar os insetos ou patógenos, porém aumentar a resistência e a repelência das plantas. Desta forma, a calda bordalesa constitui o principal meio de controle alternativo de pragas e doenças para as plantas cultivadas no processo ecológico e orgânico. Deste modo, o produto que parecia fadado a ser substituído por fungicidas

mais modernos, voltou a ser usado devido à expansão da agricultura orgânica. Entretanto, muitos estudos alertam que o uso intensivo de calda bordalesa em vinhedos da Europa por mais de 100 anos para combate de míldio causou aumentos significativos de cobre na camada superficial dos solos (BRUN et al., 2001; FLORES-VÉLEZ et al., 1996; PARAT et al, 2002; RIBOLSI et al., 2002).

Deluisa et al (1996) em seu trabalho sobre a poluição de cobre em solos italianos de vinhedo, verificaram que em amostras de solos cultivadas com uva onde se usava fungicida cúprico, o cobre acumulava-se no perfil do solo. Em maior quantidade na camada superficial e diminuía quando atingia as camadas mais profundas. Em contrapartida, solos com textura arenosa e alta acidez, também contaminados com Cu proveniente do uso de calda bordalesa, podem favorecer a movimentação do Cu para as camadas mais profundas (ARIAS et al., 2004).

A *Instrução Normativa* nº 7, de 17 de Maio de 1999 do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO dispõe sobre normas para a produção de produtos orgânicos vegetais e animais. Ela foi estabelecida considerando a crescente demanda de produtos obtidos por sistemas ecológicos, biológicos, biodinâmicos e agroecológicos e a exigência de mercado para tais produtos. Assim, ela estabelece as normas de produção, tipificação, processamento, envase, distribuição, identificação e de certificação da qualidade para os produtos orgânicos de origem vegetal e animal. No que concerne aos meios contra doenças fúngicas, as seguintes opções são mencionadas no Anexo III – PRODUÇÃO VEGETAL, da referida instrução: enxofre simples e suas preparações, a critério da certificadora; pó de pedra; um terço de sulfato de alumínio e dois terços de argila (caulim ou bentonita) em solução 1%; sais de cobre, na fruticultura; própolis; cal hidratado, somente com fungicida; iodo; extratos de plantas; extratos de compostos e plantas; vermicomposto; homeopatia; calda bordalesa e calda sulfocálcica, a critério da certificadora.

2.2 Material e métodos

Os estudos foram conduzidos em amostras de solos coletadas em um experimento em vasos de aplicação de lodo de esgoto bem como em pomares de uva e figo onde foi aplicada a calda bordalesa.

2.2.1 Experimento com lodo de esgoto

Foram empregados os solos Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) no experimento em delineamento inteiramente casualizado, conduzido em caixas de cimento amianto de $0,5\text{m}^3$, a céu aberto, em área do setor de Química do Departamento de Ciências Exatas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ/USP, em Piracicaba, SP. Foram realizadas, há oito anos, cinco aplicações sucessivas do lodo proveniente da ETE de Barueri-SP, com intervalo de dois meses entre elas, totalizando $388,0\text{ Mg. ha}^{-1}$ ou $34,23\text{ kg por caixa (base seca)}$. Foram considerados portanto, dois solos e duas doses de lodo (0 e $388,0\text{ Mg. ha}^{-1}$) em quatro repetições totalizando 16 parcelas experimentais Após a última aplicação do lodo, realizou-se um plantio de milho, com colheita de folhas, raízes, colmos e grãos e análise do teor de metais nestes compartimentos. Os resultados destas análises, assim como as análises dos lixiviados, encontram-se em Anjos (1999). Posteriormente o solo foi preparado para o plantio da cana-de-açúcar realizado em maio de 1998 e colhida em junho de 1999, sendo os resultados deste segundo experimento discutidos por Bertoncini (2002).

O presente estudo analisou o comportamento do cobre nos tratamentos que receberam lodo de esgoto, bem como suas respectivas testemunhas, na camada de 0-20 cm, por ser a camada de incorporação do resíduo nos estudos anteriormente citados. Para essa finalidade foram coletadas amostras compostas das quatro repetições dos tratamentos.

O lodo utilizado no experimento foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos da SABESP, localizada em Barueri, SP. O processo de tratamento do esgoto envolvia na época em que o mesmo foi coletado a digestão anaeróbia do lodo ativado, seguido da adição de cal e FeCl_3 para, respectivamente, impedir a atividade biológica e facilitar a eliminação de água do mesmo, através de prensagem. Foram realizadas análises sucessivas do lodo, uma vez que a aplicação foi

parcelada em cinco vezes. As análises químicas seguiram método proposto por Eaton; Clesceri e Grennberg. (1995).

2.2.2 Áreas cultivadas com uva e figo tratadas com calda bordalesa

Foram coletadas amostras de solo Argissolo Vermelho Amarelo (PVA) em áreas cultivadas com uva e figo localizadas relativamente próximas umas das outras, no município de Louveira, SP, que receberam calda bordalesa como fungicida durante diferentes períodos mostrados no Quadro 1.

As amostras foram coletadas na profundidade de 0-20 cm em cerca de 16 propriedades, sendo posteriormente selecionadas os quatro locais que apresentaram maiores teores de Cu total e solúvel. Para efeito de comparação foram também coletadas amostras na profundidade de 0-20 cm em áreas livres de contaminação com cobre nas quatro propriedades selecionadas.

Deve ser salientado que este estudo envolveu uma área muito pequena de solos sob frutíferas do Estado de São Paulo e objetivou essencialmente coletar amostras de solos contaminados pela aplicação rotineira da calda bordalesa, com a finalidade de caracterizar a adsorção e dessorção de Cu nos mesmos.

Amostra	Descrição
PVA1	cultura do figo com aplicação de calda bordalesa por 10 anos.
PVA2	cultura do figo com aplicação de calda bordalesa por 8 anos.
PVA3	cultura da uva com aplicação de calda bordalesa por 4 anos.
PVA4	cultura da uva com aplicação de calda bordalesa por 7 anos.
PVA1 - T	cultura do figo sem aplicação de calda bordalesa.
PVA2 - T	cultura do figo sem aplicação de calda bordalesa.
PVA3 – T	cultura da uva sem aplicação de calda bordalesa.
PVA4 – T	cultura da uva sem aplicação de calda bordalesa.

Quadro 1 - Cultura e tempo de aplicação de calda bordalesa em pomares onde o solo do município de Louveira, São Paulo foi amostrado

2.2.3 Análises químicas e físicas de solo

As determinações incluídas nas análises químicas e físicas de solo foram conduzidas de acordo com os métodos descritos por Camargo et al. (1986), cujos pontos fundamentais são apresentados a seguir.

Análises químicas

- Carbono orgânico: oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

- pH em H₂O, CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e em KCl 1 mol L⁻¹ usando relação solo-solução de 1:2,5.

- Al trocável: extração com solução de KCl 1N e titulação com NaOH 0,05 mol L⁻¹, em presença de azul de bromotimol;

- Acidez potencial (H+Al): extração do H+Al pelo acetato de cálcio 0,05 mol L⁻¹ a pH 7,0;

- Teores totais de óxidos (Al₂O₃, SiO₂, MnO e Fe₂O₃): obtidos pelo ataque sulfúrico e alcalino;

- Cátions trocáveis (K, Ca e Mg): extração dos elementos com resina trocadora de íons e leitura no espectrofotômetro de absorção atômica (Ca e Mg) e fotômetro de chama (K);

- Fósforo (P): extração dos teores disponíveis de P pela resina trocadora de íons e quantificação por colorimetria.

A partir das análises anteriores foram calculados:

- $\Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$;
- Índice Ki = $(\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 1.7$ (índice de intemperização);
- Soma de bases (SB) = Ca + Mg + K;
- CTC efetiva (CTC_e) = SB + Al;
- CTC total (CTC_t) = SB + H+Al;
- Saturação por bases (V%) = $(\text{SB}/\text{CTC}_{\text{total}}) \times 100$;
- Saturação por alumínio (m%) = $(\text{Al} \times 100)/\text{CTC}_{\text{efetiva}}$.

Análises físicas

A granulometria foi avaliada após dispersão química, empregando-se o método do densímetro (EMBRAPA, 1997). A uma alíquota de 50 g de terra foram adicionados 250 mL da solução dispersante, preparada a partir da dissolução de 20 g de hidróxido de sódio em 5 mL de água destilada e posterior adição de 50 g de hexametáfosfato de sódio. Em seguida, a suspensão (solo + dispersante) foi agitada por 16 h em agitador rotatório a 30 rpm. Transferiu-se a suspensão para uma proveta, completando o volume com água destilada até atingir 1 L. Com um agitador manual, a amostra foi agitada por 40 segundos. Ao término dessa agitação, introduziu-se o densímetro na suspensão, realizando a primeira leitura (L1) e após 2 h, realizou-se a segunda leitura (L2), onde:

- Silte = $L1 - L2$;

- Argila = $L2$;

- Areia = $50g - L1$.

2.2.4 Determinação do teor total de Cu pelo método EPA – 3051 (EPA, 1994)

Este método utiliza a técnica de aquecimento por microondas, sendo conhecido como método 3051. Em linhas gerais o procedimento é o seguinte:

A uma alíquota de 500 mg de solo seca e moída, contida em frascos de digestão são adicionados 10,0 mL de ácido nítrico concentrado (65% m/m) deixando em repouso por 15 minutos antes de fechá-los e serem colocados para digerir. Após o término da programação (Quadro 2), resfriou-se os frascos até alcançar pressão em torno ou menor que 69 kPa (10psi) e retirou-se a tampa. Transferiu-se a solução dos frascos quantitativamente, com água, para balões volumétricos de 50 mL, diluiu-se com água e filtrou-se com papel de filtro faixa azul antes de determinação. Determinou-se o teor de Cu total por ICP-AES.

Potência	600 W
Pressão	415 kPa (60 psi)
Tempo	10 min
Tempo de digestão na pressão acima	5 min e 30 s.

Quadro 2 - Programação do forno de microonda para a digestão de amostras de solo pelo método EPA – 3051⁽¹⁾

⁽¹⁾ Utilizou-se um equipamento da marca CEM, modelo MDS – 2000.

Conforme Raij et al. (2001), a técnica de digestão usando aquecimento por microondas está entre os métodos mais recentes para a dissolução das amostras de solo. As vantagens dessa técnica consistem em menor tempo de digestão, melhor controle das contaminações, dissolução mais completa das amostras e menor perda de elementos voláteis.

2.2.5 Determinação do teor solúvel de Cu através do extrator DTPA

O teor de cobre solúvel do solo foi extraído com solução DTPA 0,005 mol L⁻¹ (ácido dietilenotriaminopentaacético), trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ e cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹, ajustada a pH 7,30, conforme descrito por Raij et al. (2001).

Empregou-se uma alíquota de 10 cm³ de solo, 20 mL da solução extratora de DTPA e agitou-se por duas horas a 220 rpm. O cobre foi determinado no filtrado da suspensão por ICP – AES.

2.2.6 Isotermas de adsorção

Serão utilizadas as isotermas de Freundlich e Langmuir para avaliar a adsorção de cobre. Olsen e Watanabe (1957) usaram tais equações para solos e desde então têm sido amplamente empregadas para inúmeros cátions e ânions (ARIAS et al., 2004; BARROW, 1978; FITTER; SUTTON, 1975; MEAD, 1981; RYDEN; McLAUGHLIN; SYERS, 1977; SIBBESSEN, 1981; SINGH, 1984; e muitos outros).

Equação de Freundlich

Esta equação tem sido, freqüentemente, utilizada, para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos pelo solo. A equação pode ser assim representada (BARROW, 1978).

$$X = K_F \cdot C^b \quad (1)$$

onde, **X** é quantidade de cobre adsorvido por unidade de massa do solo; **C** a concentração de cobre na solução de equilíbrio e **K_F** e **b** são parâmetros.

Equação de Langmuir

Olsen e Watanabe (1957) foram os primeiros pesquisadores a utilizarem a equação de Langmuir para descrever a adsorção de fosfato em solos. A partir daí passou a ser amplamente utilizado para inúmeros cátions e ânions. A equação é assim representada (BARROW, 1978):

$$X = (K_L \cdot b \cdot C) / (1 + K_L \cdot C) \quad (2)$$

onde, **X** é a quantidade de cobre adsorvido por unidade de massa de solo; **C** a concentração de cobre na solução de equilíbrio; **K_L** o termo de afinidade, refletindo a taxa relativa de adsorção e dessorção no equilíbrio e **b** a adsorção máxima.

Obtenção das curvas de adsorção/dessorção

Sob valores de pH naturais para cada amostra coletada dos solos tratados com lodo de esgoto e sob aplicação de calda bordalesa, foram obtidas as curvas de adsorção/dessorção com doses crescentes de Cu. Foi utilizado como eletrólito suporte uma solução 0,01 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂ escolhido devido à sua menor habilidade em complexar cátions metálicos (GUILHERME; ANDERSON, 1998; MOREIRA, 2004; MSAKY; CALVET, 1990; SILVEIRA,

1999;). A relação 1:10 de solo:solução utilizada baseou-se em dados de literatura (McLAREN; WILLIAMS; SWIFT, 1983; POMBO; KLAMT, 1986; YUAN; LAVKULICH, 1997).

O estudo de adsorção foi conduzido em duplicada empregando diferentes concentrações iniciais de cobre: 0; 2; 5; 10; 15; 30; 50; 75 e 100 mg L⁻¹, preparadas a partir do sal Cu(NO₃)₂.5H₂O. Para determinar a quantidade de metal adsorvido a massa de 2,0 g de terra fina seca em estufa foi agitada em agitador horizontal por 24 horas em tubos de polietileno, com 20 ml de solução de Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo as diferentes concentrações citadas do metal pesado. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 1.100 rpm durante 10 minutos em seguida foram filtradas em papel de filtro qualitativo, para a remoção de impurezas que pudessem prejudicar a determinação de cobre na solução de equilíbrio por espectrofotometria de absorção atômica. O período de 24 horas foi adotado para garantir que o equilíbrio fosse atingido (PETRUZELLI; GUIDI; LUBRANO, 1985).

A massa de Cu adsorvido ao solo foi avaliada utilizando-se a expressão:

$$S = (C_0 - C_e) FD$$

onde **S** é a quantidade de metal pesado retido pela fase sólida, **C₀** é a concentração de metal da solução colocada em contato com o solo, **C_e** é a concentração de metal determinada na solução após a agitação e **FD** é fator de diluição, que no caso é igual a 10.

Para determinar a quantidade de Cu desorvido, as amostras provenientes do estudo de adsorção foram agitadas por 2 horas em tubos de polietileno, por três vezes consecutivas, com 20 ml de solução de Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹. A massa acumulada de cobre desorvido foi determinada a partir das concentrações de cobre nas soluções de equilíbrio.

Foram elaborados gráficos das quantidades de cobre adsorvido em função das concentrações de equilíbrio. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados, com o auxílio do programa CurveExpert 1.3 (HYAMS, 2004), para a obtenção da adsorção máxima de Cu e de seus respectivos parâmetros. Nos gráficos das isotermas optou-se por apresentar os pontos obtidos experimentalmente e as curvas referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich.

2.2.7 Energia livre (ΔG_o)

De posse dos resultados das isotermas de adsorção, foi calculada a energia livre molar do sistema, utilizando-se a equação termodinâmica, eq. (3) (ALLEONI; CAMARGO, 1998; SILVEIRA, 1999):

$$\Delta G_o = R T (\ln [\text{Cu}] \text{ em equilíbrio} - \ln [\text{Cu}] \text{ adicionado}) \quad (3)$$

sendo **R**, a constante dos gases perfeitos, igual a $8,30 \text{ J mol}^{-1}\text{kg}^{-1}$ e **T** a temperatura absoluta igual a 298K.

2.2.8 Determinação do coeficiente de distribuição K_d

O coeficiente de distribuição descreve a partição da espécie a ser adsorvida entre as fases sólida e líquida na faixa de concentração de interesse, sendo análogo à constante de equilíbrio de uma reação química. Quanto maior o valor de K_d , maior é a força de retenção do íon adsorvido.

O valor de K_d foi determinado por meio dos gráficos que relacionavam as massas adsorvidas às respectivas concentrações de equilíbrio, aos quais foram ajustados para modelos lineares. A obtenção de modelos lineares foi possível ao adotar que a isoterma se originou no ponto de origem cartesiano (0,0). Em algumas situações, como aquelas em que somente o último ponto da isoterma estava comprometendo o ajuste do modelo linear, optou-se por eliminá-lo, já que, conforme Boeckting et al. (1992), quatro pontos caracterizando uma relação cartesiana entre concentrações em solução e adsorvida são suficientes para a construção de uma isoterma de adsorção.

A forma mais comum do cálculo do K_d é:

$$K_d = C / X \quad (4)$$

em que **X** é a quantidade de cobre adsorvido por unidade de massa de solo; **C** a concentração de cobre na solução de equilíbrio e **K_d** o coeficiente de distribuição.

2.3 Resultados e discussão

Serão apresentados e discutidos os resultados das determinações nos solos Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) sob aplicação de lodo de esgoto, bem como resultados obtidos nos solos coletados em áreas sob culturas de uva e figo, onde calda bordalesa foi aplicada como defensivo.

2.3.1 Experimento com lodo de esgoto

2.3.1.1 Caracterização química do resíduo utilizado

Os resultados da análise química do lodo de esgoto adicionado aos solos utilizados no experimento encontram-se no Quadro 3. Nota-se o elevado valor de pH, assim como de carbonato, evidenciando a ação neutralizante do resíduo, que contribui para a elevação do pH dos solos, devido às reações de degradação da carga orgânica do lodo, ou pela sua alcalinidade intrínseca quando é estabilizado com cal. Basta e Sloam (1999) ressaltam a importância do uso do lodo tratado com cal em solos ácidos no sentido de minimizar os riscos de absorção de metais pesados pelas plantas, assim como a movimentação dos mesmos no perfil do solo.

Com relação aos nutrientes, observa-se baixo teor de K, implicando em adubações potássicas complementares quando o resíduo for utilizado em áreas agricultáveis; quantidades medianas de N, P, Mg e S; elevado teor de cálcio; desequilíbrio na relação Ca:Mg e relação C:N próxima a 12, típica de material parcialmente decomposto através de processos aeróbios e anaeróbios (BERTONCINI, 2002).

Os teores totais de metais pesados presentes no lodo, segundo EPA (1993), estão abaixo da concentração máxima permitida, uma vez que o teor máximo de cobre permissível no resíduo seco é de 1500 mg kg^{-1} , evidenciando, portanto, um alto potencial de uso em áreas agrícolas. Em contrapartida, o alto teor de umidade encontrado no mesmo pode dificultar o seu transporte para essas áreas mais distantes da estação de tratamento.

O excesso de cálcio incorporado no tratamento terciário do lodo, proporciona um valor elevado de condutividade elétrica que pode prejudicar o desenvolvimento de plantas, devido a desequilíbrios nutricionais e dificuldades de absorção de água e nutrientes. Sucessivas aplicações

de lodo de esgoto podem ainda levar à saturação dos sítios adsorvedores dos solos e à entrada de metais pesados na cadeia alimentar, bem como risco de contaminação de lençóis freáticos e, apenas o monitoramento constante das áreas onde se aplicam tais resíduos pode garantir a redução dos riscos de contaminação ambiental (BERTONCINI, 2002).

<i>Características</i>	<i>Teor</i>
Umidade % (65° C)	48,3
pH (CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹)	7,4
Condutibilidade elétrica (mS cm ⁻¹)	1,51
	g kg⁻¹
Matéria orgânica (440° C/2h)	204,3
Carbonato total	198,2
C – oxidável	115,1
N – total	9,6
H – total	20,7
P – total	19,9
K – total	1,9
Ca – total	132,6
Mg – total	2,6
S – total	7,2
Na – total	0,32
Relação C/N	12,0
Relação C/P	5,8
	mg kg⁻¹
Cd – total	20,3
Cr – total	477,7
Cu – total	754,1
Ni – total	355,3
Zn – total	1926,9
Pb - total	155,8

Quadro 3 - Caracterização química do resíduo utilizado

2.3.1.2 Análises químicas de solo

Os resultados da análise química de solo das amostras estudadas encontram-se no anexo A e na Tabela 1.

Adotando os critérios a respeito do índice pH CaCl₂ propostos por Tomé Júnior (1997) os solos LVAd (pH 7,42) e LVd (pH 7,51) podem ser classificados como alcalinos (pH ≥ 7,0). Em contrapartida, ocorreu o oposto com o LVAd testemunha (pH 4,12) apresentando acidez muito

alta ($\text{pH} \leq 4,30$), semelhante ao LVd testemunha ($\text{pH} 4,64$) que apresentou acidez alta ($\text{pH} 4,4 - 5,0$).

Com relação aos valores de ΔpH as quatro amostras de solo estudadas apresentaram balanço de cargas negativo ($\text{pH}_{\text{KCl}} < \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), adsorvendo maior quantidade de cátions do que de ânions, provavelmente pelo efeito da matéria orgânica.

O teor de carbono orgânico (C) foi considerado alto ($> 14 \text{ g dm}^{-3}$) para o LVd e médio para o LVAd ($9 - 14 \text{ g dm}^{-3}$), enquanto que para as suas respectivas testemunhas os teores foram considerados baixos ($> 9 \text{ g dm}^{-3}$). Isso ocorreu devido o lodo de esgoto ser rico em matéria orgânico ($204,3 \text{ g dm}^{-3}$). No solo com alto teor de C pode ocorrer maior complexação de metais, pois existe maior possibilidade de existência de substâncias orgânicas capazes de formarem complexos. Como consequência, pode-se esperar menor toxidez por Al trocável, menor insolubilização de micronutrientes em pH elevado, podendo ocorrer deficiência de cobre, visto que os complexos desse elemento com a matéria orgânica são de baixa solubilidade, tornando comum a sua deficiência em solos orgânicos (TOMÉ JR, 1997). Borges e Coutinho (2004), trabalhando com os solos Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico, com adição de lodo obtido na estação de tratamento da SABESP, no município de Franca (SP), verificou que ocorreram aumentos lineares nos teores de matéria orgânica nos dois solos devido ao teor de material orgânico presente no lodo. Foram verificados também aumentos significativos para os valores de pH nos dois solos. A elevação do pH do solo pode ter sido causada pela liberação de amônia proveniente da decomposição de compostos orgânicos presentes no resíduo (LUND; DOSS, 1980; BERTON et al., 1997).

Segundo Raij et al. (1996), os solos LVAd e LVd possuem teores muito altos ($> 80 \text{ mg dm}^{-3}$) de P disponível (resina), enquanto que suas testemunhas contem baixos teores do mesmo ($< 7 - 15 \text{ mg dm}^{-3}$). Em relação ao valor de potássio, todas as amostras de solo estudadas apresentaram teores baixos ($\leq 1,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Os teores de cálcio foram considerados altos para os solos com adição de lodo de esgoto, visto que ele ocorre em grande quantidade no resíduo ($132,6 \text{ g kg}^{-1}$). Para a testemunha do LVAd o teor foi considerado baixo ($< 20,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e a testemunha do LVd apresentou teor médio ($20,0 - 40,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Com relação ao magnésio, os solos que receberam o resíduo apresentaram teor médio ($4,0 - 8,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$), enquanto que o LVd testemunha apresentou alto teor ($> 8,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e o LVAd testemunha baixo teor ($< 4,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Analisando os cátions básicos, é importante destacar os resultados expressivos de

soma de bases (SB) obtidos para os solos com aplicação de lodo de esgoto, que, juntamente com os valores de V% (98,32% e 97,53%) evidenciam a elevada fertilidade desses solos. Segundo Tomé Júnior (1997) esses valores muito altos de saturação por bases têm ligação direta com os índices pH dos mesmos ($> 7,0$), afirmando que em solos com pH alcalino o V% possui valores próximos a 90 – 100%. É importante ressaltar que originalmente esses solos possuíam V% < 50 , o que pode ser verificado através de suas testemunhas (25,62% e 43,27%), evidenciando que o uso de lodo de esgoto nesses solos aumenta consideravelmente a sua fertilidade.

Com relação aos teores de Al trocável, assim como os seus valores de saturação por alumínio (m%), os solos com aplicação de lodo apresentaram valores nulos de ambos, em contrapartida o LVAd testemunha apresentou m% alto (35% – 50%) (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1989) e Al trocável médio (TOMÉ JR, 1997), indicando níveis tóxicos do elemento, enquanto que o LVd testemunha apresentou m% e Al trocável baixo (0-15%), não sendo prejudicial.

O tratamento com aplicação de lodo apresentou CTC_e e CTC_T muito maior que o tratamento testemunha, devido a grande contribuição do cálcio no complexo de troca, baixo valor da acidez potencial (H + Al) e teores de Al trocável nulos. Para o tratamento testemunha torna-se evidente a deficiência de cátions básicos compondo a CTC.

O índice Ki, demonstrativo da composição quantitativa média dos principais elementos constituintes dos minerais secundários da fração argila, é geralmente utilizado para caracterizar o horizonte diagnóstico de solo, mas seu conhecimento para amostras da camada superficial pode fornecer indícios sobre a proporção global de tais elementos, para inferência do grau de intemperismo do solo. O índice Kr permite classificar um solo, a partir dos teores totais dos óxidos de Si, Al e Fe do horizonte diagnóstico, como sesquioxídico ou não (MOREIRA, 2004). Observando a Tabela 1, o solo LVd apresentou maiores valores de Ki e Kr para ambos os tratamentos, evidenciando seu menor grau de intemperismo. Observou-se também que os valores de Ki e Kr variaram muito pouco entre os tratamentos para esse solo. Esse fato evidencia que o uso de lodo, para o estudo realizado, não altera os teores originais de óxidos de Si, Fe, Al e Mn nesse solo. Para o solo LVAd o tratamento testemunha apresentou maiores valores de Ki e Kr, mas também com pouca variação entre o tratamento com adição de lodo.

Tabela 1 - Teores de óxidos e índices K_i e K_r

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	Ki	Kr
 g/kg					
LVAd	129,0	171,4	138,4	1,7	1,28	0,84
LVd	51,0	52,6	19,3	0,1	1,65	1,34
LVAd Testemunha	164,0	192,4	149,8	0,9	1,45	0,97
LVd Testemunha	47,0	49,9	13,4	0,1	1,60	1,37

2.3.1.3 Análise física de solo

Segundo classificação da Embrapa (1999), o solo LVAd, em ambos os tratamentos, foi classificado como médio arenoso (15% - 24% de argila), o solo LVd com lodo como argiloso (35% - 59% de argila) e o LVd testemunha como muito argiloso (> 60% de argila) (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultado das análises físicas dos solos

Solo	Argila	Silte	Areia	Textura
 %			
LVAd	15,0	4,0	81,0	Médio arenoso
LVd	48,0	15,0	37,0	Argiloso
LVAd Testemunha	18,0	4,0	78,0	Médio arenoso
LVd Testemunha	64,0	10,0	26,0	Muito argiloso

2.3.1.4 Cobre total e cobre extraído por DTPA

Conforme previsto os maiores teores de cobre total e solúvel foram encontrados no tratamento com aplicação de lodo de esgoto (Tabela 3), sendo que o solo LVd apresentou maior porcentagem de Cu solúvel (20,19%) e o solo LVAd maior teor de Cu total. Isso evidencia uma maior capacidade do solo LVAd em reter o metal, visto que os dois solos em questão receberam a mesma dosagem do resíduo em 5 aplicações. Com relação ao tratamento testemunha houve pouca variação na porcentagem de cobre solúvel em relação ao teor de cobre total. Em contrapartida, o

solo LVd apresentou teor de Cu total maior que o solo LVAd, evidenciando mais uma vez a sua menor capacidade de adsorção do metal aplicado via lodo de esgoto, fazendo com que o metal seja lixiviado mais facilmente.

Com relação ao teor disponível do elemento extraído pelo DTPA, houve predomínio de teores considerados altos ($\text{Cu} > 0,8 \text{ mg dm}^{-3}$) e o único solo que apresentou teor médio de cobre ($0,3 - 0,8 \text{ mg dm}^{-3}$) foi o LVAd testemunha, adotando os critérios estabelecidos por Raij et al. (1996). O método do DTPA está entre os mais eficientes para avaliar a disponibilidade de micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) em amostras de solo. Mulchi et al. (1991), após aplicação de lodo de esgoto no solo, verificaram que o Cu extraído pela solução DTPA foi correlacionado com a concentração de Cu na parte aérea de milho. Oliveira (1995) estudando a disponibilidade de metais pesados, para plantas de milho, dentre eles o Cu, adicionados a solos de diferentes texturas via lodo de esgoto, obteve boas correlações entre o cobre extraído pelo DTPA e o cobre absorvido pelas plantas. Berton et al. (1997), avaliando a disponibilidade de cobre, níquel e zinco para o milho, em três Latossolos que receberam adição de lodo de esgoto, observaram que o extrator DTPA se mostrou adequado para prognosticar a biodisponibilidade de zinco e cobre nos três solos estudados, independente da elevação ou não do pH do solo pela adição de CaCO_3 . Lee e Zheng (1994) também concluíram em seus estudos que o extrator DTPA foi o mais eficiente para o cobre. Estudos realizados em solos do Estado de São Paulo mostraram que os valores de correlação obtidos entre os teores de Zn e Cu no solo, extraídos pelo DTPA, e seus teores na planta foram iguais ou melhores que aqueles obtidos usando métodos comumente empregados no Brasil, tais como Mehlich 1 e HCl (ABREU et al., 1997). Borges e Coutinho (2004), estudando os teores de Cu extraídos do solo pelas soluções de DTPA, HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Mehlich-1 e Mehlich-3, verificou que apenas o complexante DTPA refletiu a afinidade do cobre por ligantes orgânicos. A preocupação com a determinação de metais potencialmente tóxicos em solos se deve à sua presença em lodos, fertilizantes, corretivos, defensivos e outros insumos e à possibilidade de seu acúmulo em solos. Entre os efeitos prejudiciais associados a esses elementos, destaca-se a absorção dos mesmos pelas plantas, com conseqüente entrada na cadeia alimentar (FERREIRA et al., 2001).

Quanto ao teor total do elemento, obtido por digestão em microondas, nos solos com adição de lodo, conclui-se que são valores altos, pois, conforme comenta Krauskopf (1972) o teor total de cobre na crosta terrestre é estimado como sendo, em média, em 55 mg dm^{-3} ; nas rochas

ígneas, em 10 a 100 mg dm⁻³, respectivamente para granito e basalto; nas rochas sedimentares, em 4,3 mg dm⁻³ e 45 mg dm⁻³ para calcário, arenito e folhelho, respectivamente. Segundo o autor, há uma variação de 10 a 80 mg dm⁻³ de Cu em solos. A quantidade total de metais presente em solos varia bastante em função do material de origem e do sistema de manejo a que ele foi submetido, sendo utilizada habitualmente como forma de medir a poluição do solo causada pela ação do homem (FERREIRA et al., 2001).

Tabela 3 - Teores de Cu DTPA e Cu total

Solo	Cu DTPA	Cu total
 mg dm ⁻³
LVAd	25,8 (14,22%)	181,3
LVd	20,8 (20,19%)	103,0
LVAd Testemunha	0,61 (5,80%)	10,4
LVd Testemunha	2,40 (3,91%)	61,4

2.3.1.5 Isotermas de adsorção e dessorção de cobre

Os resultados referentes à adsorção e dessorção de cobre são mostrados nas Figuras 2 e 3. Os valores experimentais que originaram as isotermas de adsorção e dessorção, encontram-se nos Apêndices E, F e I.

Para todos os solos, as quantidades de Cu adsorvidas aumentaram com o incremento nas doses adicionadas. Nas menores quantidades de metais adicionadas, foram encontradas as menores concentrações dos metais em solução. No tratamento com lodo de esgoto o incremento da adsorção nas menores doses de Cu foi, aproximadamente, o mesmo das maiores doses utilizadas, não ocorrendo saturação dos sítios de adsorção dos solos estudados. Esse fato evidencia que esses solos, mesmo já contaminados com Cu através da adição de lodo, ainda possuem uma grande capacidade de adsorção, devido à alta afinidade desses solos com o metal em estudo. Em contrapartida no tratamento testemunha o incremento na adsorção de Cu foi maior nas doses mais baixas do metal, porém à medida que as doses adicionadas aumentaram, o incremento na adsorção foi menos acentuado. Isso pode ter ocorrido, devido ao início do processo de saturação dos sítios de adsorção. Moreira (2004), trabalhando com diversos solos do Estado de

São Paulo e doses de Cu variando de 1,08 a 81,21 mg L⁻¹, verificou, pela porcentagem de adsorção em relação à dose máxima adicionada, que a adsorção de Cu foi maior em relação aos outros metais, em contrapartida, à medida que as doses adicionadas aumentaram, o incremento da adsorção foi menos acentuado. O mesmo resultado de incremento da adsorção foi obtido por Silveira (1999), trabalhando com três solos do Estado de São Paulo e doses de cobre variando de 5 a 800 mg L⁻¹.

A dessorção de Cu, na maior dose de cobre adicionada do tratamento testemunha foi, aproximadamente, 13 vezes maior para o solo LVd e 181 vezes maior para o solo LVAd, quando comparada com o tratamento com adição de lodo de esgoto. A dessorção máxima de Cu para os solos LVAd e LVd com lodo foi muito baixa, variando de 0,50 a 5,5 mg kg⁻¹ respectivamente, enquanto que, no tratamento testemunha esse valor variou de 90,5 a 71,6 mg kg⁻¹ respectivamente. Isso é devido o alto teor de matéria orgânica e carbonato, bem como o elevado valor de pH, encontrado no lodo e, conseqüentemente, nos solos tratados com esse resíduo. Com a elevação do pH do solo, ocorre a desprotonação dos grupos ácidos de superfície, principalmente AlOH, FeOH, SiOH e COOH, tornando a superfície negativa podendo reter cátions metálicos (BERTONCINI, 2002). A adsorção de Cu aos carbonatos foi verificada por Madrid e Diaz-Barrientos (1992), em solos tratados com doses crescentes de CaCO₃, onde ocorreu concomitantemente a dessorção de Ca e Mg, indicando a dissolução dos carbonatos, ou a entrada do metal pesado na estrutura do mineral. A baixa dessorção de Cu no tratamento com lodo também pode ser devido ao alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais, formando complexos de esfera interna. Uma seqüência típica de seletividade tende a ser, em ordem decrescente: Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn (ALLOWAY, 1990). A reação de sorção entre um metal e o material orgânico resulta numa estreita associação ao nível molecular entre o metal e um ou mais grupos funcionais no material húmico ou ligante. A sorção inclui metais na nuvem difusa perto dos grupos funcionais periféricos ionizados e metais formando complexos de esfera externa e interna, evidenciando que a natureza da ligação numa reação de sorção vai de ligação puramente eletrostática a fortemente covalente (FERREIRA, et al., 2001).

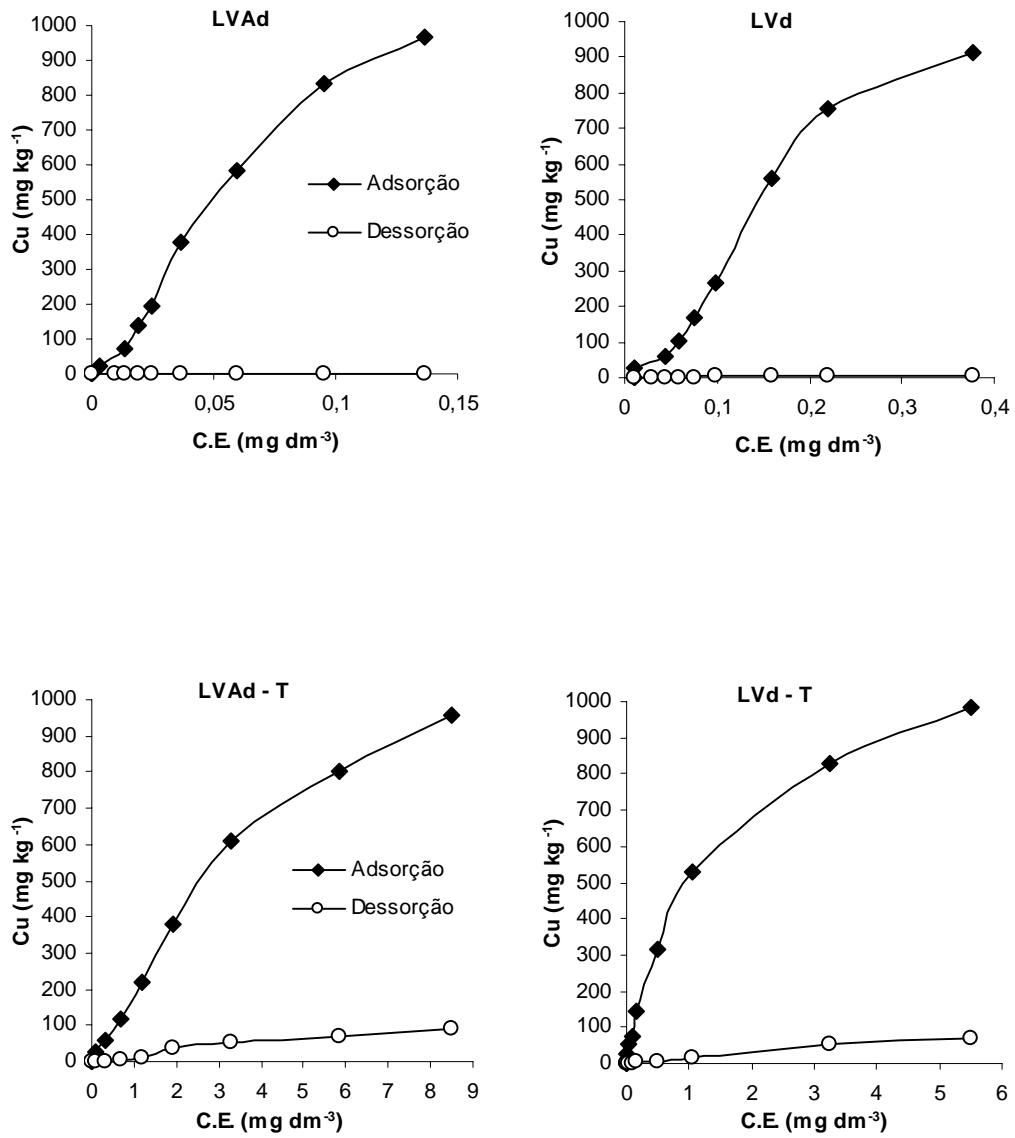


Figura 2 - Adsorção e dessorção de Cu ao pH natural do solo (6,0 – 6,5), na concentração de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para os solos tratados (LVAd e LVd) e não tratados (LVAd - T e LVd - T) com lodo de esgoto

Os gráficos mostrados na Figura 2, reunindo curvas de adsorção e dessorção, permitem uma avaliação clara do processo de histerese e são comumente utilizados nos trabalhos científicos. Contudo, é necessário destacar que a dessorção não está diretamente relacionada às concentrações de equilíbrio que governaram o processo de adsorção. Buscando uma outra forma de se relacionar adsorção e dessorção de Cu nos solos estudados, foram correlacionados os teores de Cu dessorvido e o Cu adsorvido (natural e adicionado), como pode ser verificado pela Figura 3.

Nas curvas obtidas por esse procedimento pode-se obter uma relação linear única, evidenciando uma proporção constante do metal que se dessorve em relação à quantidade adsorvida. Por outro lado, também pode ser necessário que dois segmentos de reta sejam empregados, parecendo indicar uma mudança no processo, pelo qual o metal inicialmente retido pelo solo é liberado.

No solo LVd nota-se essa mudança de comportamento durante a dessorção de Cu, tanto na testemunha como na área sob aplicação do lodo. Empregando-se as duas equações da reta pode-se calcular o ponto em que ocorre essa mudança no rendimento da dessorção. Observando-se os coeficientes angulares das retas, nota-se que no LVd o Cu é dessorvido mais facilmente nas menores quantidade de Cu adsorvido e que, a partir de $186,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu, ocorre uma mudança no rendimento da dessorção desse solo. A partir dessa concentração parece que o lodo passou a dificultar a dessorção do cobre, retendo o metal mais intensamente, podendo se especular que um provável processo de precipitação tenha ocorrido. No solo LVd – T a partir de $458,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu o metal é dessorvido mais facilmente.

No presente trabalho, os poucos dados disponíveis não permitem maiores discussões sobre o comportamento dessas curvas, sendo necessários mais estudos nesses solos para que se esclarecer mais profundamente as causas desse fenômeno. Nos solos LVAd e LVAd – T a dessorção de Cu apresentou apenas uma tendência, evidenciando que à medida que aumentou o teor de Cu no solo, a dessorção aumentou na mesma proporção.

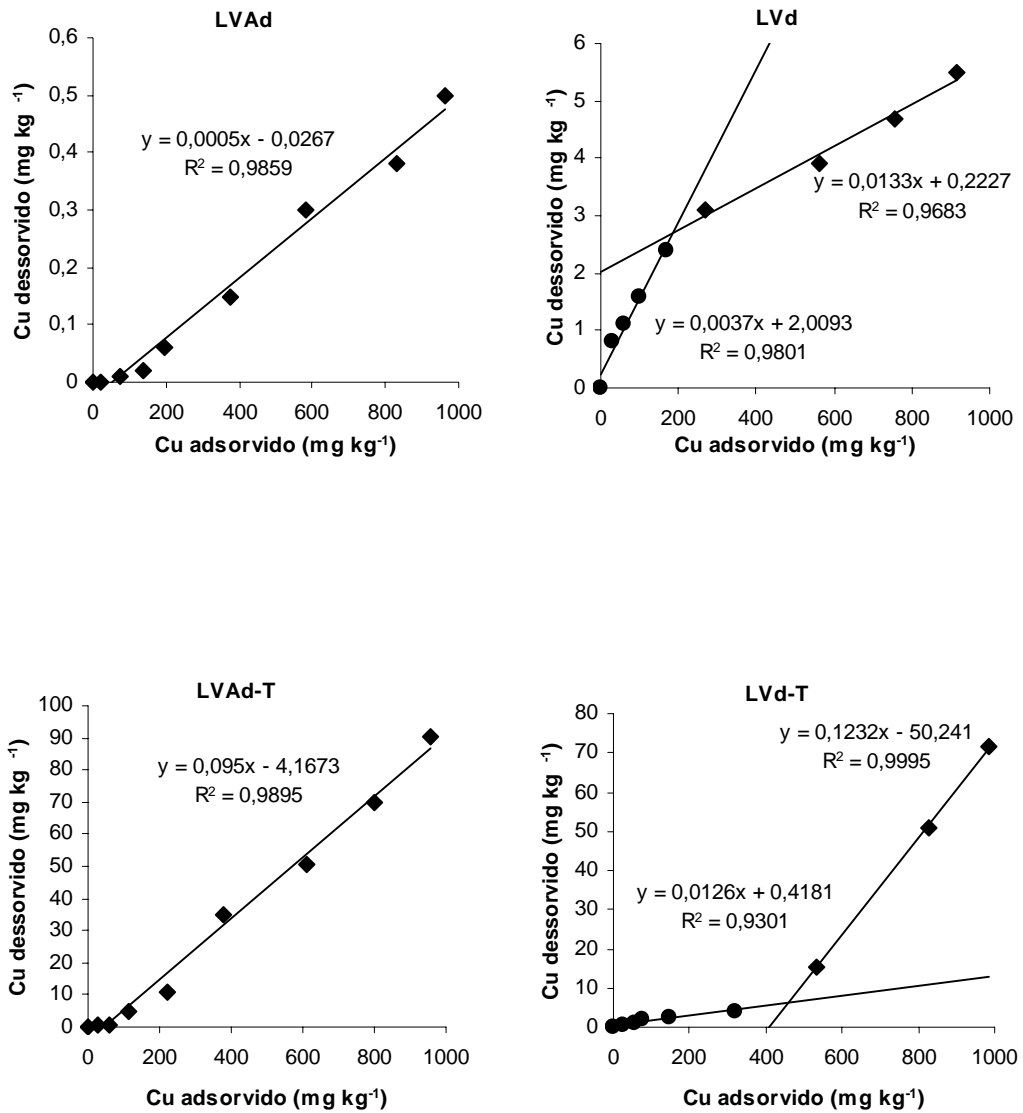


Figura 3 - Relação entre massa de cobre desorvida e a massa previamente adsorvida na concentração de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para os solos tratados (LVAd e LVd) e não tratados (LVAd - T e LVd - T) com lodo de esgoto

2.3.1.6 Parâmetros de Langmuir e Freundlich

Os resultados referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich estão expressos na Figura 4 e na Tabela 4. Os valores que originaram as isotermas de adsorção dos modelos encontram-se no Apêndice I.

Com base na observação dos coeficientes de determinação (R^2), obtidos para as equações de Langmuir e Freundlich (0,96 a 0,99), verificou-se que ambas as equações apresentaram-se igualmente capazes de descrever a adsorção de cobre nos solos estudados, o que concorda com os bons ajustes observados por Araújo et al. (2002); Silveira (1999); Yuan e Lavkulich (1997). Isso demonstra que, os dados de adsorção de cobre estimados pelos modelos aplicados, estão coerentes com os dados obtidos experimentalmente.

Os valores dos parâmetros obtidos estão coerentes com os encontrados por Buchter et al. (1989). Esses pesquisadores, estudando onze solos e quinze elementos, observaram que a constante K do modelo de Freundlich para o cobre teve seus valores entre 0,47 e 1,42 (média de 0,76), enquanto a constante b variou entre 54 e 6353. O cobre apresentou os maiores valores das constantes do modelo de Freundlich em relação aos demais elementos, indicando a forte retenção do metal e elevada estabilidade.

O maior valor de adsorção máxima (b) foi encontrado para LVd, com lodo. Este resultado pode ser explicado pela constituição mineralógica e pelo menor estado de intemperização desse solo, pois possui os maiores índices K_i e K_r . Os menores valores das constantes b e K do modelo de Langmuir para os solos do tratamento testemunha podem ser explicados pelo baixo teor de matéria orgânica, menor CTC_e e baixo valor de pH desses solos. Nota-se que houve um decréscimo na adsorção máxima de Cu nos solos sem lodo de esgoto em relação aos solos com lodo, sendo esses valor de -85,00% para o solo LVAd e de -253,40% para o LVd. Atanassova e Okazaki (1997), estudando solos com diferentes composições mineralógicas e propriedades físico-químicas, encontraram coeficientes de determinação próximos a 0,96 e 0,99 para as equações de Langmuir e Freundlich, respectivamente, sendo que foram encontrados os maiores valores de adsorção máxima nos solos com maior conteúdo de matéria orgânica e óxidos de ferro livres. Moreira (2004), trabalhando com adsorção de Cu em 14 solos do Estado de São Paulo, verificou a elevada capacidade de retenção de Cu nos solos com alta CTC, indicando que além do mecanismo de adsorção específica, envolvendo ligações do tipo covalente entre o metal e

os colóides do solo, a adsorção de Cu também é favorecida pelas cargas elétricas do solo, apresentando ligações iônicas. A autora verificou também, comparando o sistema competitivo e não competitivo de adsorção de metais, que a adsorção máxima de Cu foi a que menos sofreu variação entre os dois sistemas, evidenciando que a competição iônica não impede sua ligação preferencial pelos sítios de adsorção do solo. Concluiu também que em solos com baixa CTC_e houve as menores reduções na adsorção máxima de Cu, podendo esse comportamento estar relacionado à adsorção preferencial do Cu, principalmente em condições em que há número reduzido de sítios de adsorção.

Portanto, as informações geradas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para estimar o comportamento do Cu no sistema, são comparáveis e podem ser empregadas para os solos estudados.

Tabela 4 - Coeficientes das equações de Langmuir e Freundlich obtidos para descrição da adsorção de cobre nas amostras com lodo de esgoto e suas respectivas testemunhas

Solos	Equação Langmuir	Langmuir			Equação Freundlich	Freundlich		
		K_L (mg L^{-1}) ⁻¹	b mg kg ⁻¹	R ²		K_F	b	R ²
LVAd	$y=10656,50x/(1+3,22x)$	3,22	3311,5	0,99	$y=5858,53x^{0,87}$	0,87	5858,5	0,98
LVd	$y=3321,81x/(1+0,75x)$	0,75	4405,6	0,97	$y=2505,62x^{0,94}$	0,94	2505,6	0,96
LVAd-T	$y=248,42x/(1+0,14x)$	0,14	1789,8	0,99	$y=227,91x^{0,69}$	0,69	227,9	0,99
LVd- T	$y=799,04x/(1+0,64x)$	0,64	1246,6	0,99	$y=417,35x^{0,53}$	0,53	417,4	0,97

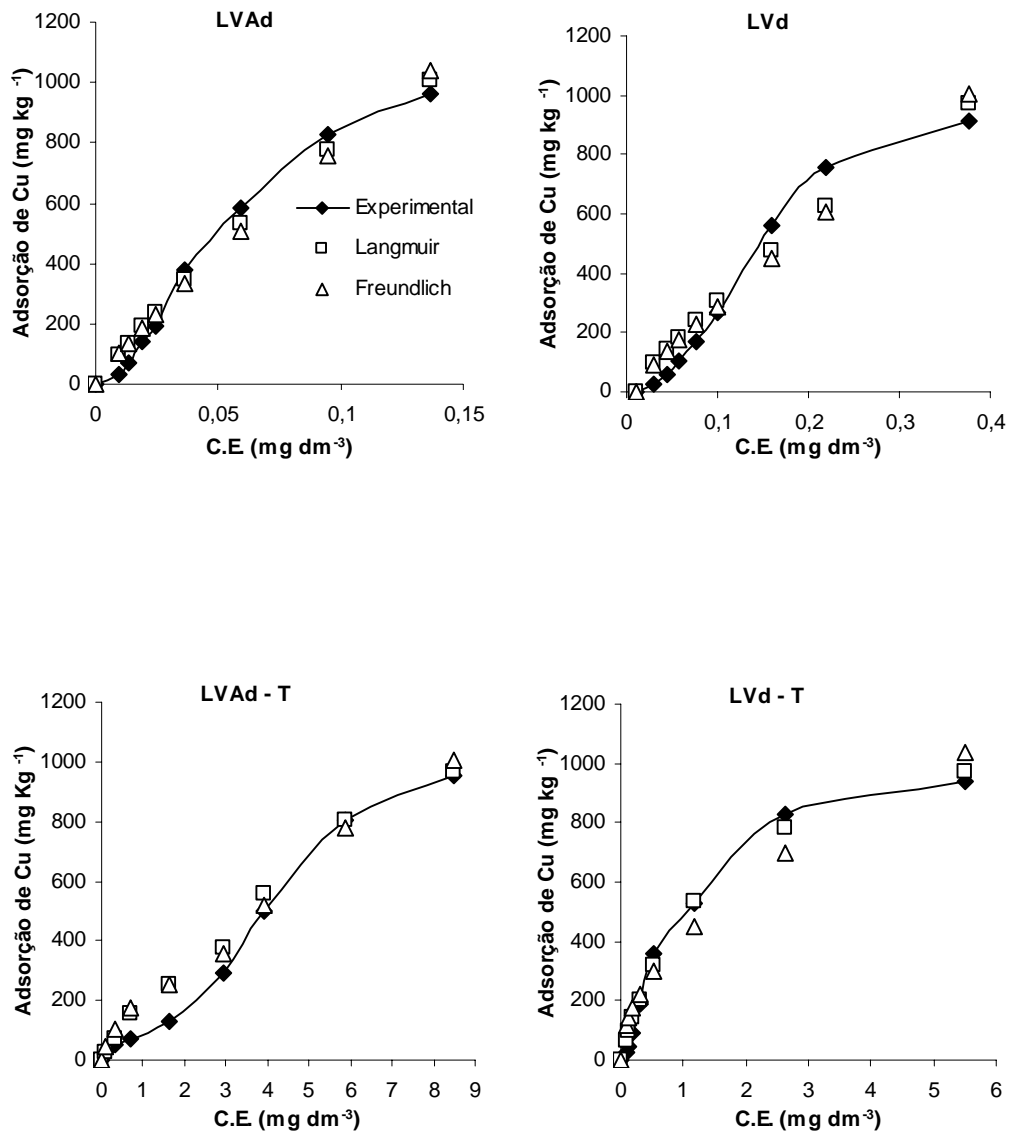


Figura 4 - Isothermas de adsorção calculadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para os solos tratados (LVAd e LVd) e não tratados (LVAd - T e LVd - T) com lodo de esgoto

2.3.1.7 Energia livre das reações de cobre

Os resultados de energia livre foram negativos para todas as amostras de solo estudadas (Figura 5). Os valores que originaram os gráficos encontram-se nos Apêndices E e F. Isso demonstra que a quantidade de cobre em equilíbrio na solução foi sempre inferior ao valor de cobre adicionado. Pode-se dizer, portanto, que a reação de adsorção de cobre foi termodinamicamente exotérmica e espontânea. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos para cobre em solos tropicais (SILVEIRA et al., 1999) e cádmio para as mesmas condições (DIAS et al., 2003; PERCIVAL; SPEIR; PARSHOTAM, 1999).

Os valores de ΔG_0 , em módulo, foram sempre decrescentes com o aumento da concentração do cobre em solução, para o tratamento testemunha, indicando que quanto mais concentrada a solução menos fortemente o elemento foi adsorvido. Esse resultado concorda com as informações de literatura que, em baixas concentrações, o cobre forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos colóides (SPARKS, 1995) e afinidade do elemento pela matéria orgânica. Segundo Petruzzelli; Guidi e Lubrano (1985), à medida que os sítios de adsorção vão se saturando, diminui a capacidade do solo em reter o metal. O mesmo não ocorreu com os solos que receberam lodo de esgoto, uma vez que, os valores de ΔG_0 , em módulo, foram, praticamente, constantes com o aumento da concentração do cobre em solução. Isso é devido, a alta capacidade de adsorção desses solos, sobretudo com relação ao alto teor de matéria orgânica dos mesmos.

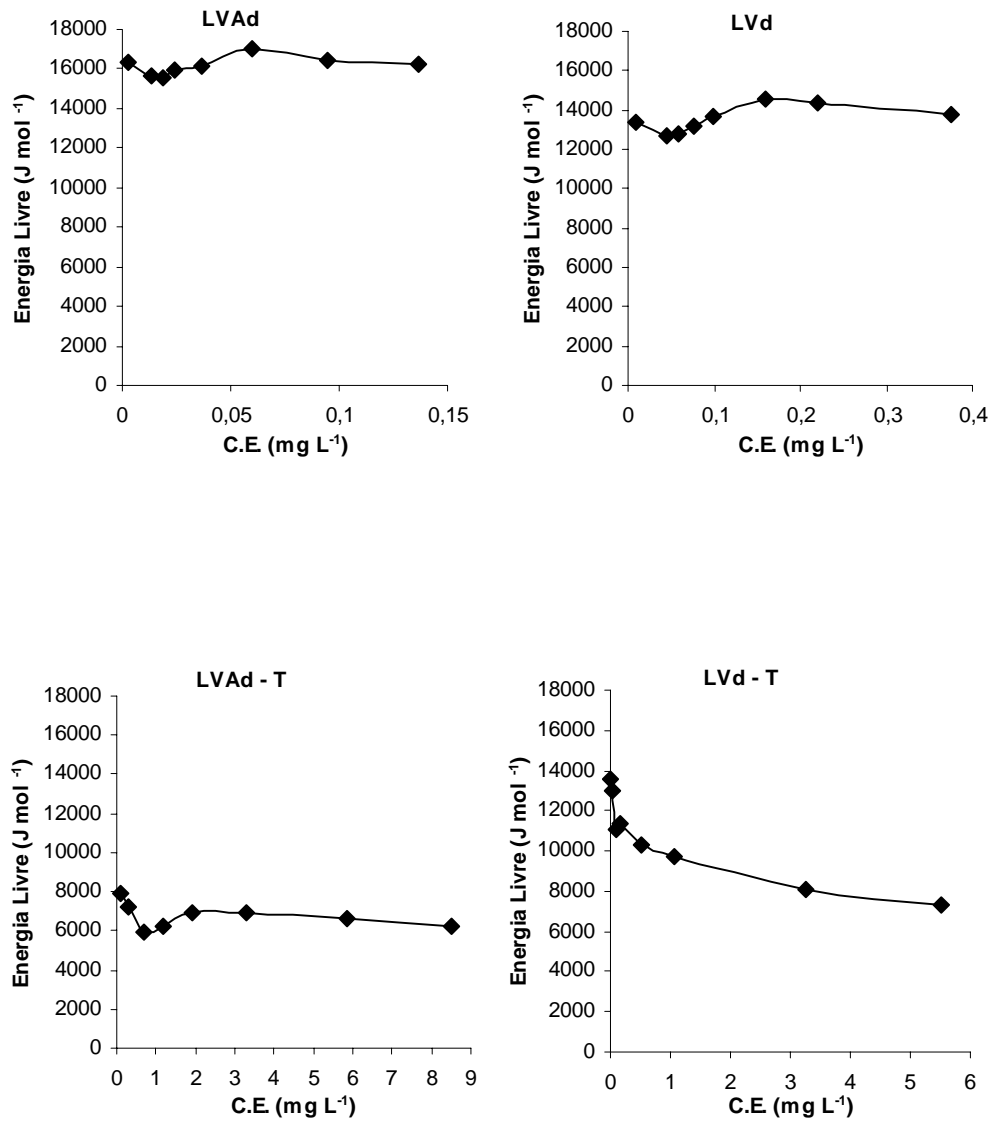


Figura 5 - Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre para os solos tratados (LVAd e LVd) e não tratados (LVAd - T e LVd- T) com lodo de esgoto

2.3.1.8 Valores de K_d

Os solos com adição de lodo de esgoto foram os que apresentaram maiores valores de K_d (Tabela 5). Primeiro o LVAd, seguido pelo LVd com valor de K_d , aproximadamente três vezes menor. Esse fato, provavelmente, é devido aos altos teores de matéria orgânica e elevado valor de pH desses solos, evidenciando grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (ANDERSON; CHRISTENSEN, 1988).

Com relação aos solos testemunhas, o LVd foi o que apresentou maior valor de K_d , cerca de três vezes maior que o LVAd. Isso é devido o solo LVd testemunha apresentar uma textura muito argilosa. Nota-se também que a aplicação do coeficiente de distribuição (K_d) nos dados experimentais foi satisfatória, uma vez que os coeficientes de correlação, para todos os solos, foram muito altos, variando de 0,94 a 0,99.

A variabilidade dos valores de K_d para determinado metal em diferentes locais é muito grande, podendo atingir a magnitude de 1000 vezes (BEELEN; VERBRUGGEN; PEIJNENBURG, 2003). A necessidade de adotar um valor padrão tem sido satisfeita pela geração destes valores em um local padrão (SOARES, 2004).

A grande variabilidade entre os valores de K_d que são usados para prever a mobilidade e a biodisponibilidade de metais pesados é atribuída a vários fatores, entre os quais a natureza dos constituintes minerais e orgânicos, a natureza do metal, a composição e pH da solução do solo e a cinética das reações (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; STAUNTON, 2001). Uma vez que o coeficiente de distribuição depende das propriedades do metal, dos atributos do solo e das condições experimentais, o volume de informações concordantes é escasso e não constitui um acervo representativo, o que pressupõe a inexistência de valores adequados de K_d (SOARES, 2004).

Sauvé; Hendershot e Allen (2000) compilaram valores de coeficiente de distribuição para Cu, provenientes de 70 estudos, onde o valor médio de K_d foi 4799 L kg^{-1} , mínimo de $6,8 \text{ L kg}^{-1}$ e máximo de 82850 L kg^{-1} .

Tabela 5 - Valores de K_d para os solos com e sem aplicação de lodo de esgoto

Solo	K_d (L kg ⁻¹)	R ²
LVAd	7946,1	0,96
LVd	2730,5	0,94
LVAd testemunha	188,2	0,99
LVd testemunha	620,3	0,96

2.3.2 Experimento com calda bordalesa

A coleta de solos em áreas de exploração comercial de frutíferas foi efetuada para se ter amostras de solos contaminados com cobre da calda bordalesa em condições reais de campo. Os fungicidas cúpricos podem causar o acúmulo de cobre na camada superficial do solo e os teores atingidos podem ser suficientemente elevados para causar toxicidade às plantas (BRUN et al., 1998).

O propósito desse experimento não foi comparar períodos de aplicação do defensivo, mas estudar a dinâmica de adsorção e dessorção do Cu em amostras de solos sob aplicação rotineira da calda bordalesa.

2.3.2.1 Análises químicas de solo

Os resultados da análise química de solo das amostras estudadas encontram-se no Anexo A e na Tabela 6.

De maneira geral, pode-se observar que existem alguns atributos químicos dos solos selecionados que são essencialmente similares. Os pomares que tiveram o solo amostrado se localizam relativamente próximos uns aos outros, em uma região onde predomina o solo Argissolo Vermelho Amarelo (PVA).

Segundo os critérios propostos por Tomé Júnior (1997), os solos com adição de calda bordalesa foram classificados da seguinte forma: PVA4 com acidez baixa; PVA1 e PVA3 com acidez muito baixa e PVA2 como alcalino. Todos os solos do tratamento testemunha foram classificados como de acidez média (pH 5,1 a 5,5). O valor de pH pode interferir na movimentação do Cu no solo, principalmente em solos de textura arenosa. Em solos muito ácidos

o metal em geral apresenta baixa mobilidade e se desloca para as camadas subsuperficiais (ARIAS et al., 2004).

Com relação aos valores de ΔpH as oito amostras de solo estudadas apresentaram balanço de cargas negativo ($\text{pH}_{\text{KCl}} < \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), adsorvendo maior quantidade de cátions do que de ânions.

O teor de carbono orgânico, para todos os solos do tratamento testemunha, foi considerado baixo ($< 9,0 \text{ g kg}^{-1}$). No tratamento com adição de calda, os solos PVA1 e PVA3 apresentaram teor alto de carbono orgânico, enquanto que os solos PVA2 e PVA4 teor médio (TOMÉ JR, 1997).

No geral, todos os solos apresentaram grande quantidade de cátions básicos, uma vez que os valores de saturação por bases ficaram em torno de 61,4% a 94,2%. Esse fato é devido todos os solos, segundo a classificação proposta por Raij et al. (1996), apresentarem teores considerados altos de Ca, Mg e K, com exceção do PVA2 com calda que apresentou teor baixo de potássio. Ainda conforme o autor, para os solos com aplicação do fungicida, os teores de fósforo para os solos PVA1, PVA3 e PVA4 foram classificados como muito alto e para o PVA2 como médio. Os solos do tratamento testemunha apresentaram teores de P variando de muito baixo a médio.

O teor de Al trocável, bem como a sua proporção na CTC_e do solo, foi considerado baixo, atingindo valores nulos para o tratamento testemunha (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1989; TOMÉ JR, 1997). Os valores de CTC_e , CTC_t e SB foram mais elevados nos solos do tratamento com adição de calda bordalesa em comparação aos solos testemunhas.

Observando a Tabela 6, no geral, os valores de K_i e K_r variaram pouco entre os solos e entre os tratamentos, sendo que os solos sem calda, em sua maioria, apresentaram maiores valores de K_i e K_r , evidenciando um menor grau de intemperização desses solos.

Tabela 6 - Teores de óxidos e índices K_i e K_r

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K _i	K _r
g/kg					
PVA1 figo 10 anos	102,00	119,8	44,2	0,5	1,45	1,17
PVA2 figo 8 anos	88,00	99,9	60,8	1,1	1,53	1,10
PVA3 uva 4 anos	81,0	102,5	52,1	0,6	1,34	1,02
PVA4 uva 7 anos	74,0	88,3	43,6	7,6	1,42	1,08
PVA1 Testemunha	112,0	129,9	43,0	0,3	1,46	1,21
PVA2 Testemunha	105,0	103,1	39,8	0,7	1,73	1,39
PVA3 Testemunha	72,0	86,2	45,3	0,8	1,42	1,06
PVA4 Testemunha	80,0	99,5	51,2	2,5	1,36	1,03

2.3.2.2 Análise física de solo

Segundo classificação da Embrapa (1999), no geral, os solos foram classificados como médio argilosos, com exceção do PVA2 e PVA3, ambos com calda bordalesa, que foram classificados como médio arenoso e argiloso, respectivamente (Tabela 7).

Tabela 7 - Resultado das análises físicas dos solos

Solo	Argila	Silte	Areia	Textura
 %			
PVA1 figo 10 anos	34,0	21,0	45,0	Médio argiloso
PVA2 figo 8 anos	21,0	14,0	65,0	Médio arenoso
PVA3 uva 4 anos	38,0	17,0	45,0	Argiloso
PVA4 uva 7 anos	30,0	15,0	55,0	Médio argiloso
PVA1 Testemunha	34,0	14,0	52,0	Médio argiloso
PVA2 Testemunha	29,0	16,0	55,0	Médio argiloso
PVA3 Testemunha	30,0	12,0	58,0	Médio argiloso
PVA4 Testemunha	30,0	12,0	58,0	Médio argiloso

2.3.2.3 Análise Cu total e solúvel

Os maiores teores de cobre total e solúvel ocorreram, como era de se esperar no tratamento com aplicação de calda bordalesa (Tabela 8). Para o solo PVA2 o fungicida determinou maior porcentagem de Cu solúvel em relação ao Cu total (46,8%). Isso pode ter ocorrido devido à textura médio-arenosa, fazendo com que esse solo, mesmo possuindo alto teor de carbono orgânico e elevado valor de pH, retenha o metal com menor força nos colóides do solo. Cabe ressaltar também, que o solo PVA2 sem calda apresentou o menor valor de Cu total e solúvel, bem como a menor porcentagem de Cu solúvel em relação ao Cu total (13,54%). Esse comportamento evidencia que o extrator DTPA é mais eficiente na extração de Cu nos solos que apresentam esse metal em teores totais mais elevados.

Com relação ao teor solúvel do elemento extraído pelo DTPA, conforme Raij et al. (1996), todos os solos estudados apresentaram teor alto do elemento ($> 0,8 \text{ mg dm}^{-3}$), sendo que os solos com aplicação de calda bordalesa apresentaram os maiores teores em relação às suas respectivas testemunhas (aproximadamente 20 a 38 mg kg^{-1} de Cu). Esses valores foram maiores que aqueles encontrados por Marchiori Junior (2002) pelo mesmo extrator, em Latossolo sob cultivo de citros, os quais variaram entre 0,16 a 13 mg kg^{-1} de Cu. Por outro lado, em solos cultivados com uva por mais de 15 anos, na região da Serra no Rio Grande do Sul, foram detectados teores de cobre pelo DTPA muito mais elevados, 522 e 475 mg kg^{-1} de Cu (ALLEONI et al., 2003). O acúmulo de cobre em alguns solos agricultáveis, acima das quantidades que são requeridas para o crescimento saudável da planta, tem gerado numerosos estudos, os quais indicam que o uso prolongado de produtos a base de cobre resulta freqüentemente na contaminação do solo. Li (1994), estudando o efeito, em longo prazo, da aplicação de calda bordalesa na cultura da uva em solos da planície costeira no oeste da China, observou que o teor de Cu extraído por DTPA era de $34,2 \text{ mg dm}^{-3}$ na superfície do solo em que se cultivavam uvas por 10 anos. Brun et al. (2001), em seu estudo com 12 solos da França (sendo 10 solos cultivados com a cultura da uva e contaminados com Cu através do uso contínuo de calda bordalesa e dois solos controle, na camada de 0-15 cm) e quatro tipos de extratores de Cu em plantas de milho (EDTA, DTPA, NH_4OAc e CaCl_2), verificaram uma forte relação linear entre o teor de Cu nas raízes da planta e o Cu extraído pelo DTPA. Baixos valores de Cu DTPA ($< 5,0 \text{ mg kg}^{-1}$) corresponderam também a baixos valores de Cu na raiz ($< 27 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto que altos valores

de Cu DTPA ($> 70 \text{ mg kg}^{-1}$) corresponderam a altas concentrações na raiz ($> 500 \text{ mg kg}^{-1}$). Também no trabalho de Bertoni et al. (2000) constatou-se a eficiência do DTPA na predição da disponibilidade de cobre, confirmada pela correlação altamente significativa entre as concentrações de cobre nos solos pelo DTPA e as concentrações e acúmulo de cobre na parte aérea e massa seca da parte aérea das plantas de arroz cultivadas em três solos de várzea. Deste modo, isso comprova que a solução extratora DTPA é adequada para avaliar a disponibilidade do cobre presente no solo em função da aplicação de calda bordalesa e, portanto, um bom indicador da quantidade de Cu no solo absorvido pelas raízes.

O tratamento de pomares com calda bordalesa, para combater doenças fúngicas, induz ao aumento da concentração de cobre na camada superficial do solo, devido a sua baixa mobilidade, chegando a concentrações acima de 1000 mg kg^{-1} (BRUN et al., 2001; DELUISA, et al., 1996; DROUINEAU; MAZOYER, 1962; FLORES-VÉLEZ et al., 1996). Isso pode reduzir a produtividade das culturas como resultado dos efeitos da fitotoxicidade de cobre.

Os teores de Cu total variaram de 80 a 110 mg kg^{-1} nos solos com adição de calda e de 70 a 25 mg kg^{-1} nos tratamento testemunha. Alloway (1990) aponta o intervalo de 60 a 125 mg kg^{-1} de Cu como sendo uma faixa crítica do teor total desse elemento no solo, ou seja, valores acima dos quais há possibilidade de toxicidade às plantas. Flores Vélez et al., (1996) estudando solos ácidos franceses da região de Beuajolais determinaram que o uso de calda bordalesa por mais de 100 anos resultou em uma acumulação significativa de cobre total no solo, que variou de 100 a 1500 mg kg^{-1} . Por outro lado, Brun et al. (1998), para solos da região vinífera mediterrânea francesa, apresentaram um intervalo de 31 a 250 mg kg^{-1} de Cu total para áreas dos pomares, o qual contrasta fortemente com o intervalo obtido para áreas consideradas como testemunhas, fora dos mesmos, nas quais o teor do elemento variou de 14 a 29 mg kg^{-1} . Nota-se, portanto, que os teores totais de Cu obtidos para os solos da região de Louveira, cultivados com uva e figo, estão abaixo dos teores encontrados por diversos estudos.

Tabela 8 - Teores de Cu - DTPA e Cu total

Solo	Cu - DTPA		Cu total
	mg dm ⁻³		
PVA1 figo 10 anos	34,0		78,4
PVA2 figo 8 anos	37,5		80,1
PVA3 uva 4 anos	18,7		96,6
PVA4 uva 7 anos	33,8		108,8
PVA1 Testemunha	3,5		26,0
PVA2 Testemunha	12,4		31,5
PVA3 Testemunha	17,2		75,2
PVA4 Testemunha	17,9		71,7

2.3.2.4 Isotermas de adsorção e dessorção de cobre

Com relação à adsorção, para todos os solos, as quantidades de Cu adsorvidas aumentaram com o aumento das doses adicionadas (Figuras 6 e 7). Os valores que originaram as isotermas de adsorção e dessorção, encontram-se nos Apêndices A a D, G e H. Nas menores quantidades de metais adicionadas, foram encontradas as menores concentrações dos metais em solução.

No tratamento com calda bordalesa o incremento da adsorção nas menores doses de Cu foi, aproximadamente, o mesmo das maiores doses utilizadas, não ocorrendo saturação dos sítios de adsorção dos solos estudados, com exceção do solo PVA4, que apresentou na maior dose de Cu adicionada um decréscimo na adsorção de, aproximadamente, 5%, em relação as menores doses de Cu, devido seu menor valor de pH e CTC_e e maior valor de saturação por Al (m%). Este fenômeno é interpretado como resultado de forte interação específica entre as partículas do solo e o metal, com adsorção em torno de 99% em todas as doses adicionadas, como verificado por Dias et al. (2001) trabalhando com adsorção de Cd em três solos do Estado de São Paulo. No geral, a porcentagem de adsorção de Cu para os solos com calda foi maior em comparação aos solos do tratamento testemunha (Apêndices G e H). Esse fato evidencia que esses solos, mesmo já contaminados com Cu através da adição de calda, ainda possuem uma grande capacidade de adsorção, devido à alta afinidade desses solos com o metal em estudo, aos seus maiores teores de matéria orgânica e maior valor de pH. Arias et al., (2004) trabalhando com 20 amostras (0-20cm) de solos na região da Galícia-Espanha, sob a cultura da uva, que receberam calda bordalesa,

habitualmente, por mais de 100 anos, verificaram que o teor de matéria orgânica e as frações de ferro foram os atributos do solo que mais se correlacionaram com a adsorção máxima de Cu nesses solos. A distribuição do Cu entre os diferentes constituintes do solo é mais influenciada pela presença de matéria orgânica no solo e óxidos de Fe e Mn, visto que as isotermas de adsorção de Cu indicam uma preferencial adsorção do Cu com a matéria orgânica associada com a fração argila do solo (BRADL, 2004).

Em contrapartida, em todos os solos do tratamento testemunha, o incremento na adsorção de Cu foi maior nas doses mais baixas do metal, porém à medida que as doses adicionadas aumentaram, o incremento na adsorção caiu, aproximadamente, 5%. Isso pode ter ocorrido devido ao início do processo de saturação dos sítios de adsorção. Com o aumento na concentração do metal, mais sítios das superfícies de adsorção do solo são preenchidos e se torna mais difícil para o cobre encontrar sítios disponíveis (PETRUZZELLI; GUIDI; LUBRANO, 1985).

A dessorção de Cu no tratamento testemunha foi, consideravelmente, maior em comparação ao tratamento com calda bordalesa, com exceção do solo PVA4, que manteve a sua dessorção e concentração de equilíbrio, praticamente, os mesmos. A dessorção máxima de Cu para os solos PVA1, PVA2 e PVA3 com calda foi muito baixa, variando de 4,1 a 15,9 mg kg⁻¹, enquanto que, no tratamento testemunha esse valor variou de 30,0 a 108,5 mg kg⁻¹. Arias et al. (2004) verificaram que o total de Cu dessorvido não ultrapassou 8% em 20 solos que receberam calda bordalesa por 100 anos. Os autores levaram em consideração a concentração inicial de Cu em solução e o Cu adsorvido, verificando grande histerese. Verificaram também que o pH foi o atributo dos solos que mais se correlacionaram com a dessorção de Cu, visto que com a diminuição do mesmo ocorreram aumentos da dessorção. Casagrande et al., 2004 estudando a dessorção de Cu no solo Latossolo Vermelho acriférrico observaram que, para o valor de pH mais alto a dessorção foi praticamente nula. À semelhança de Temminghoff; Van Der Zee e Keizer (1994) e Wang et al. (2003), a quantidade de Cu dessorvida aumentou à medida que o pH do solo diminuiu. Quando o pH é baixo, o Cu é adsorvido na forma trocável, enquanto em pH mais elevado, o Cu é adsorvido especificamente (WANG, et al., 2003).

Para todos os solos o fenômeno de histerese foi expressivo, estando de acordo com resultados obtidos por Arias et al. (2004); Casagrande et al. (2004); Padmanabham (1983) e Wu; Laird e Thompson (1999). Padmanabham (1983) explicou o fenômeno considerando a existência de dois sítios de adsorção na superfície da goetita, correspondendo a uma fração rapidamente

dessorvida. Para Wu; Laird e Thompson (1999) este fenômeno sugere que a maioria dos íons são, especificamente ou quimicamente, adsorvidos aos colóides orgânicos e argilas silicatadas do solo. As reações lentas de adsorção do Cu com o solo são responsáveis pela reduzida possibilidade do elemento ser desorvido para a solução do solo (HOGG; McLAREN; SWIFT, 1993; McLAREN; WILLIAMS; SWIFT, 1983), visto que a taxa de adsorção e a energia de ativação para adsorção devem ser bem maiores que aquelas para desorção (McBRIDE, 1991).

Os resultados de adsorção e, conseqüentemente, desorção de Cu confirmam a importância da matéria orgânica, óxidos de ferro e pH no controle do impacto causado pela adição do metal aos solos estudados. Apesar da alta capacidade de adsorção e resistência a conseqüente desorção desses solos, é prudente monitorar os incrementos externos de Cu através de um manejo correto, evitando assim fitotoxicidade de Cu para as culturas nos solos estudados.

Com relação à correlação do Cu adsorvido e o Cu desorvido pode-se verificar que, os solos PVA3 e PVA4 com calda bordalesa apresentaram rendimentos diferenciados de desorção em relação à adsorção, ou seja, dois tipos de comportamento (Figuras 8 e 9). Esse fato pode ser verificado através dos coeficientes angulares e lineares das equações das retas (linha de tendência), evidenciando que, quando a quantidade de Cu adsorvido é maior que $674,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (PVA3) e $533,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (PVA4) o rendimento da desorção aumenta consideravelmente, ocorrendo o inverso nas menores concentrações de Cu adsorvido. Nos solos PVA1 e PVA2 a desorção de Cu apresentou apenas um comportamento, evidenciando que com o aumento do teor de Cu no solo, a desorção aumentou na mesma proporção. Todos os solos testemunha também apresentaram dois tipos de comportamento na desorção de Cu, sendo que, para os solos PVA1-T, PVA2-T, PVA3-T e PVA4-T, a partir dos pontos $171,9$; $500,2$; $825,7$ e $821,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu, respectivamente, a desorção de Cu foi mais acentuada. Esse fato demonstra que são necessários mais estudos nesses solos para que se esclarecer mais profundamente as causas desse fenômeno.

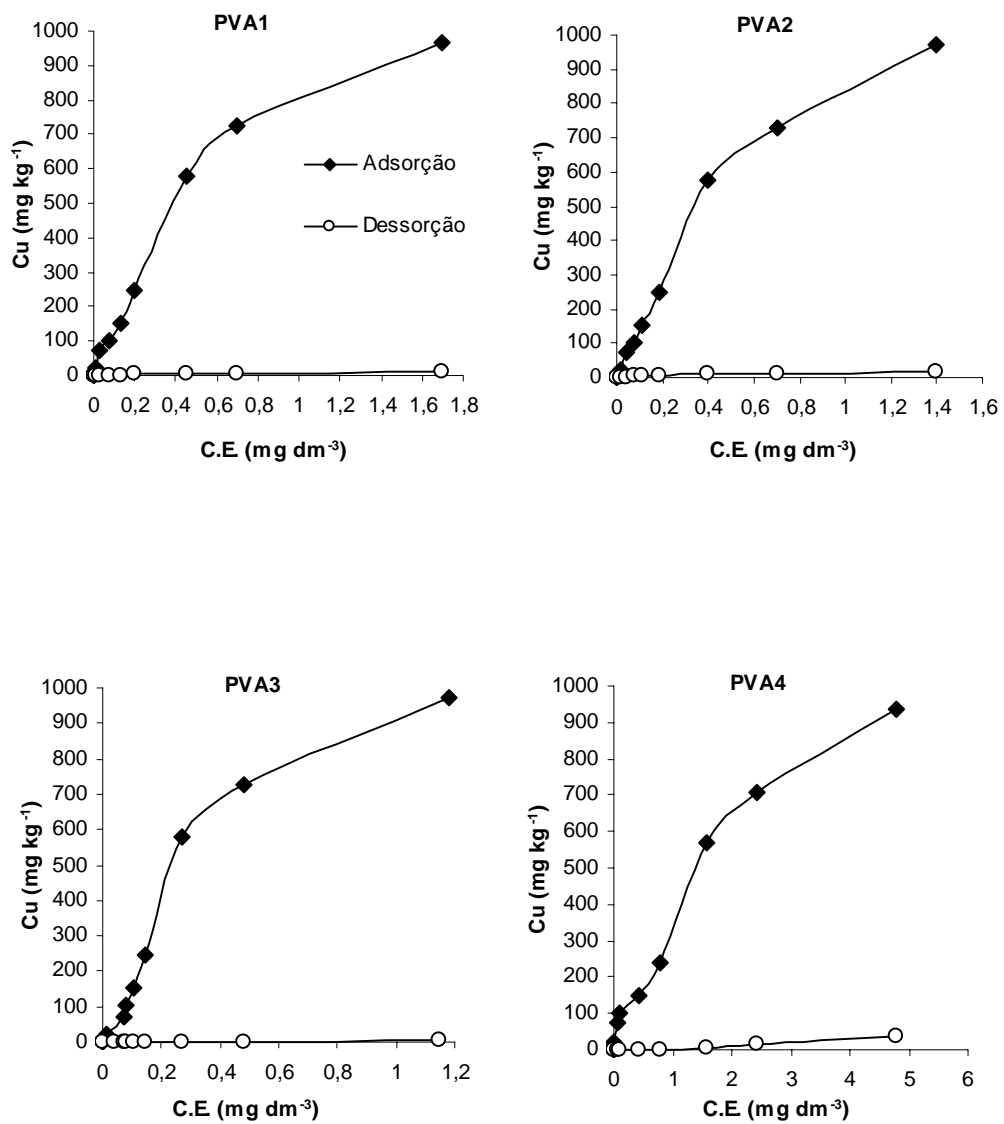


Figura 6 - Adsorção e dessorção de Cu ao pH natural do solo (5,5 – 6,0), na concentração de Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹ para os solos com calda bordalesa

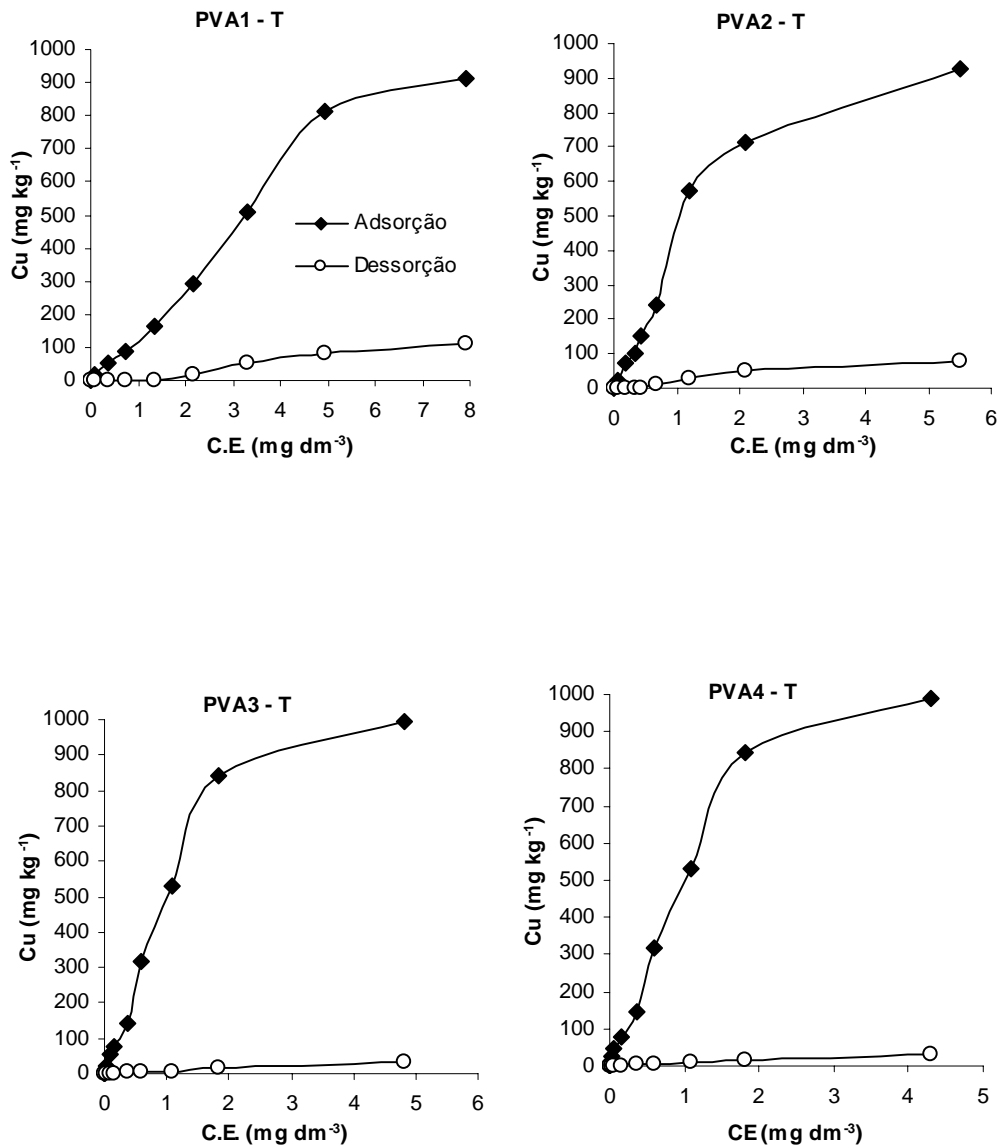


Figura 7 - Adsorção e dessorção de Cu ao pH natural do solo (5,5 – 6,0), na concentração de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para solos sem calda bordalesa

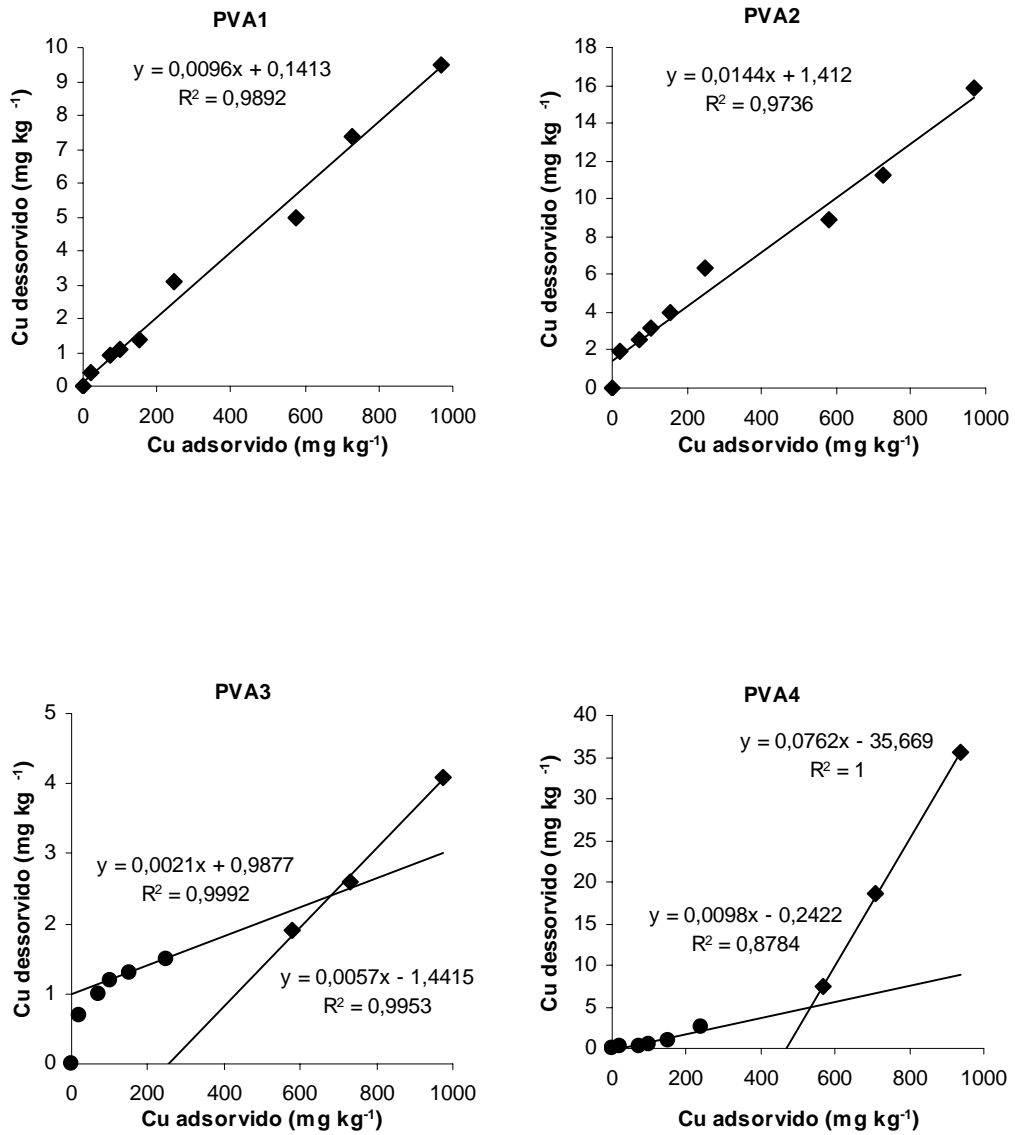


Figura 8 - Relação entre massa de cobre desorvida e a massa previamente adsorvida na concentração de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para os solos com calda bordalesa

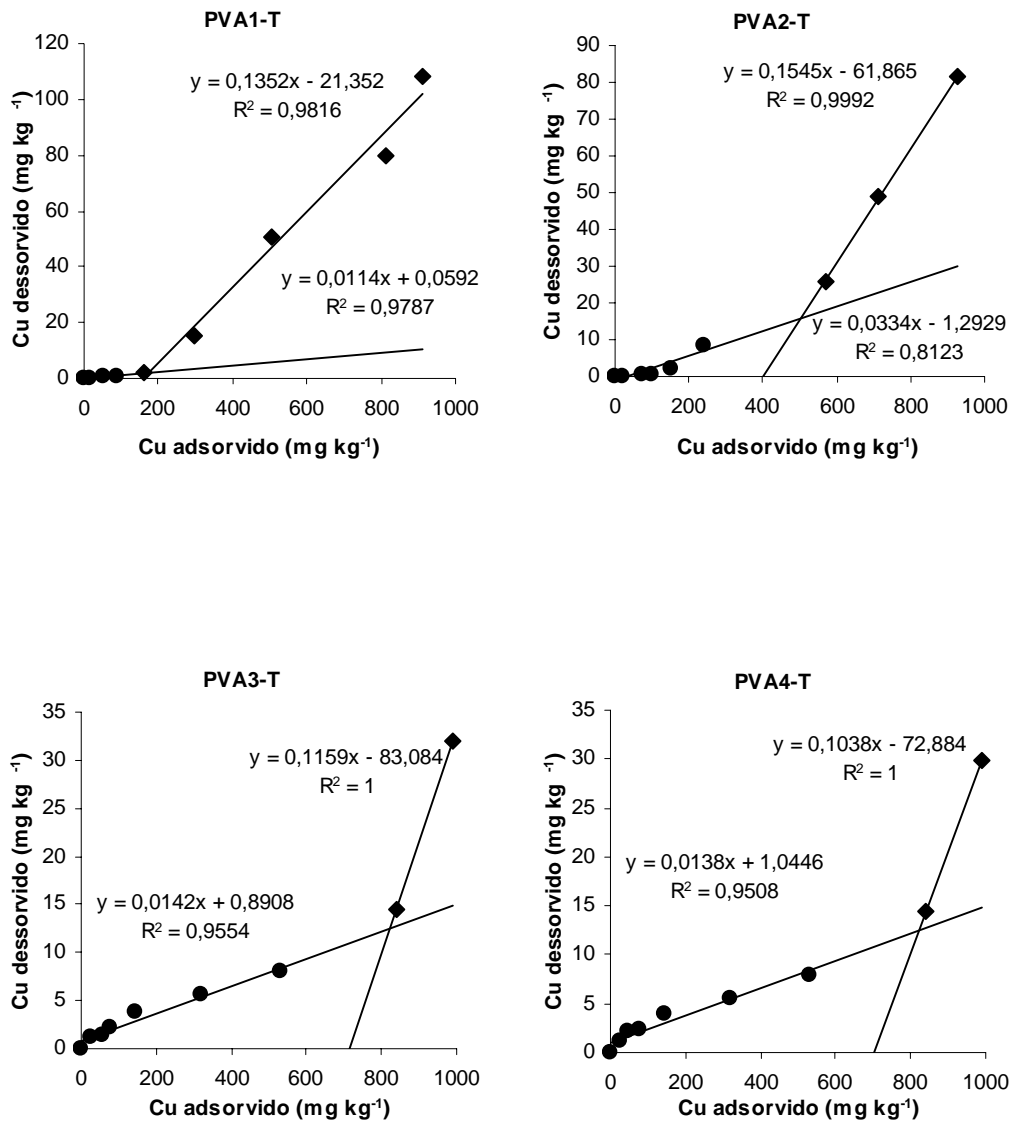


Figura 9 - Relação entre massa de cobre desorvida e a massa previamente adsorvida na concentração de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para os solos sem calda lesa

2.3.2.5 Parâmetros de Langmuir e Freundlich

Os ajustes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich estão mostrados nas Figuras 10 e 11 e na Tabela 9. Os valores que originaram as isotermas de adsorção dos modelos encontram-se nos Apêndices G e H.

Os coeficientes das equações de adsorção foram estimados pelo programa de regressão não linear (CurveExpert 1.3), cuja utilização visou minimizar os defeitos advindos da transformação linear dos dados. No que se refere à equação de Langmuir, o aspecto negativo proveniente do uso de sua forma linear reside no fato de, ao se relacionar o quociente C/X contra C , reduz-se a variabilidade dos dados, já que o C é relacionado a si mesmo (HARTER, 1984). Além disso, nem sempre a adoção de formas lineares da equação de Langmuir proporciona curvas mais bem ajustadas às isotermas obtidas experimentalmente (CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994). Para os autores, embora a equação de Langmuir, tenha subestimado a adsorção de Zn, o aspecto qualitativo dessa estimativa permite a comparação entre solos de uma mesma região que não se diferenciam quanto à sua mineralogia.

Os coeficientes de determinação (R^2), obtidos para as equações de Langmuir e Freundlich variaram entre 0,95 a 0,99 e ambas as equações se mostraram igualmente capazes de descrever a adsorção de cobre em todos os solos estudados. Fica evidente, que os dados de adsorção e dessorção de cobre obtidos experimentalmente estão coerentes com os dados estimados pelos modelos aplicados, o que concorda com os bons ajustes citados na literatura. Rodriguez-Rubio et al. (2003), trabalhando com 12 solos da Espanha de diferentes texturas, verificaram que o coeficiente de correlação (R^2), para todos os solos foi superior ou igual a 0,98.

Todos os solos apresentaram valores altos de adsorção máxima (b), provavelmente devido ao teor de Cu total e solúvel encontrados nesses solos. Para a maioria dos solos, a adição de calda bordalesa proporcionou valores do parâmetro b um pouco mais elevados que aqueles obtidos para a testemunha, provavelmente devido a esses solos possuírem maiores teores de matéria orgânica, pH e CTC.

Os maiores valores para o coeficiente K da equação de Langmuir, que expressam a energia de ligação, foram encontrados nos solos com adição de calda bordalesa e maior teor de matéria orgânica, com exceção do PVA4. Isso ocorre porque solos com alto K_L apresentam também altos teores de matéria orgânica, enquanto que o solo PVA4 apresentou menor teor de Ca

e óxido de Fe e menor valor de pH. Conforme Bradl (2004), os mais importantes sítios de adsorção de Cu no solo são óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e carbonatos. Araújo et al. (2002) verificaram que os atributos dos solos que mais se correlacionaram com a adsorção de Cu, foram o carbono orgânico, CTC_e, pH, argila, e Al₂O₃.

Os valores obtidos dos parâmetros estão coerentes com os encontrados por Moreira (2004), que estudando quatorze solos e quinze elementos observou que a constante **K** do modelo de Langmuir para o cobre variou entre 0,17 e 1,50, enquanto a constante **b** variou entre 106,38 e 2000,00.

Houve um decréscimo na adsorção máxima de Cu, na maioria dos solos testemunha em relação aos solos tratados com calda, sendo esses valores de -14,56% para o solo PVA2, de -11,81% para o solo PVA3 e de -5,53% para o PVA4.

O bom ajuste dos resultados aos modelos de Langmuir e Freundlich tem importante aplicação prática, pois as informações obtidas são comparáveis às de outros solos e podem ser empregadas para estimar o comportamento do Cu no sistema, sem que seja necessária a instalação de novos experimentos. Essa é a principal virtude dos modelos matemáticos que descrevem satisfatoriamente as reações químicas que ocorrem na interface sólido-solução (ALLEONI; CAMARGO, 2000).

Tabela 9 - Coeficientes das equações de Langmuir e Freundlich obtidos para descrição da adsorção de cobre nas amostras com calda bordalesa e suas respectivas testemunhas

Solos	Equação Langmuir	Equação Langmuir		R ²	Equação Freundlich	Equação Freundlich		R ²
		K _{af} (mg L ⁻¹) ⁻¹	b mg kg ⁻¹			K _{af}	b	
PVA1	y=1846,20x/(1+1,27x)	1,27	1454,85	0,99	y=758,29x ^{0,59}	0,59	758,29	0,98
PVA2	y=1886,69x/(1+1,19x)	1,19	1576,19	0,99	y=829,84x ^{0,64}	0,64	829,84	0,98
PVA3	y=2368,76x/(1+1,47x)	1,47	1614,69	0,98	y=961,98x ^{0,66}	0,66	961,98	0,95
PVA4	y=488,65x/(1+0,30x)	0,30	1612,70	0,99	y=369,96x ^{0,62}	0,62	369,96	0,98
PVA1- T	y=321,02x/(1+0,20x)	0,20	1605,12	0,99	y=172,10x ^{0,85}	0,85	172,10	0,98
PVA2- T	y=591,61x/(1+0,43x)	0,43	1375,83	0,98	y=351,12x ^{0,73}	0,73	351,12	0,98
PVA3- T	y=776,93x/(1+0,54x)	0,54	1444,11	0,99	y=451,49x ^{0,56}	0,56	451,49	0,96
PVA4- T	y=748,83x/(1+0,49x)	0,49	1528,21	0,99	y=457,01x ^{0,59}	0,59	457,01	0,97

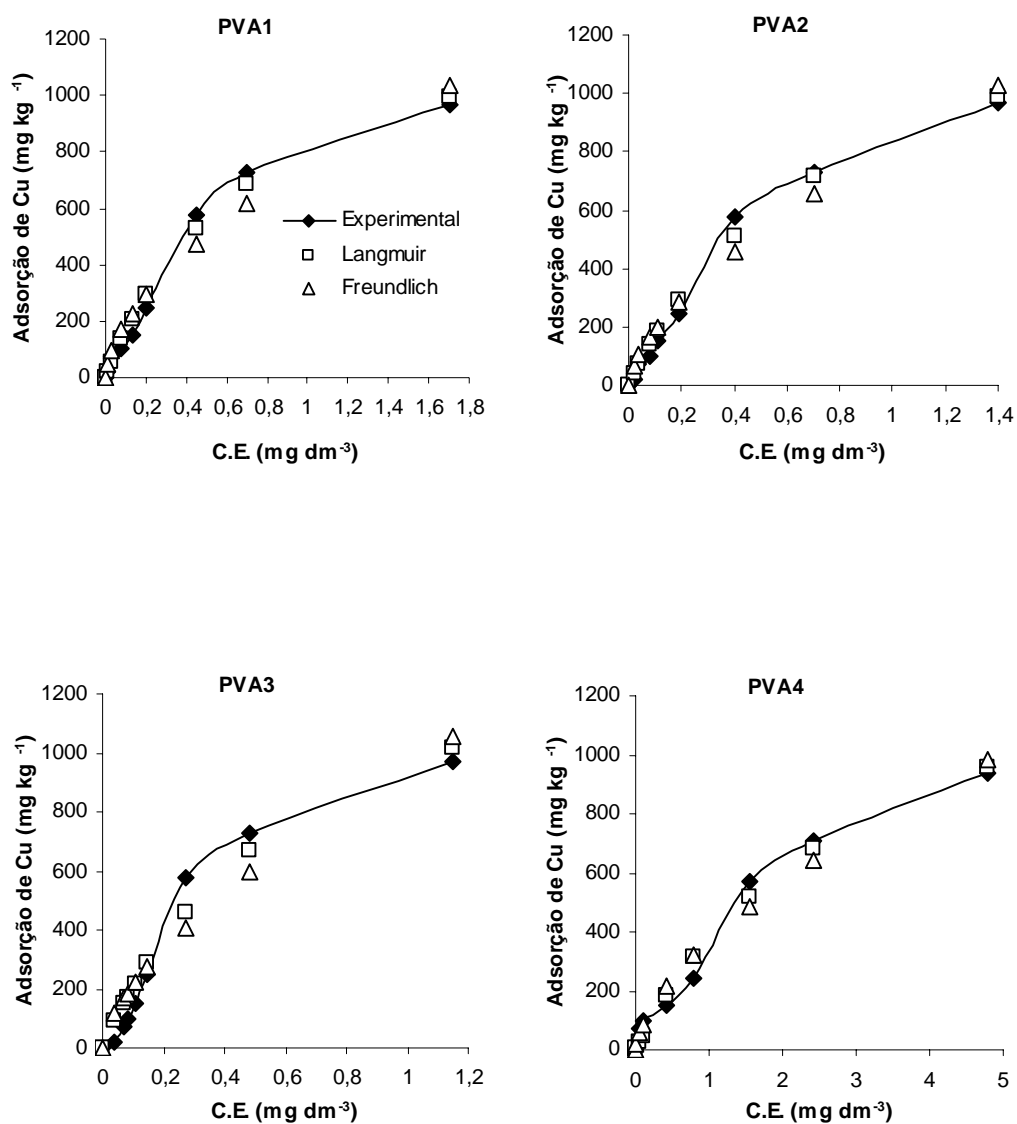


Figura 10 - Isothermas de adsorção calculadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para as amostras de solo com calda bordalesa

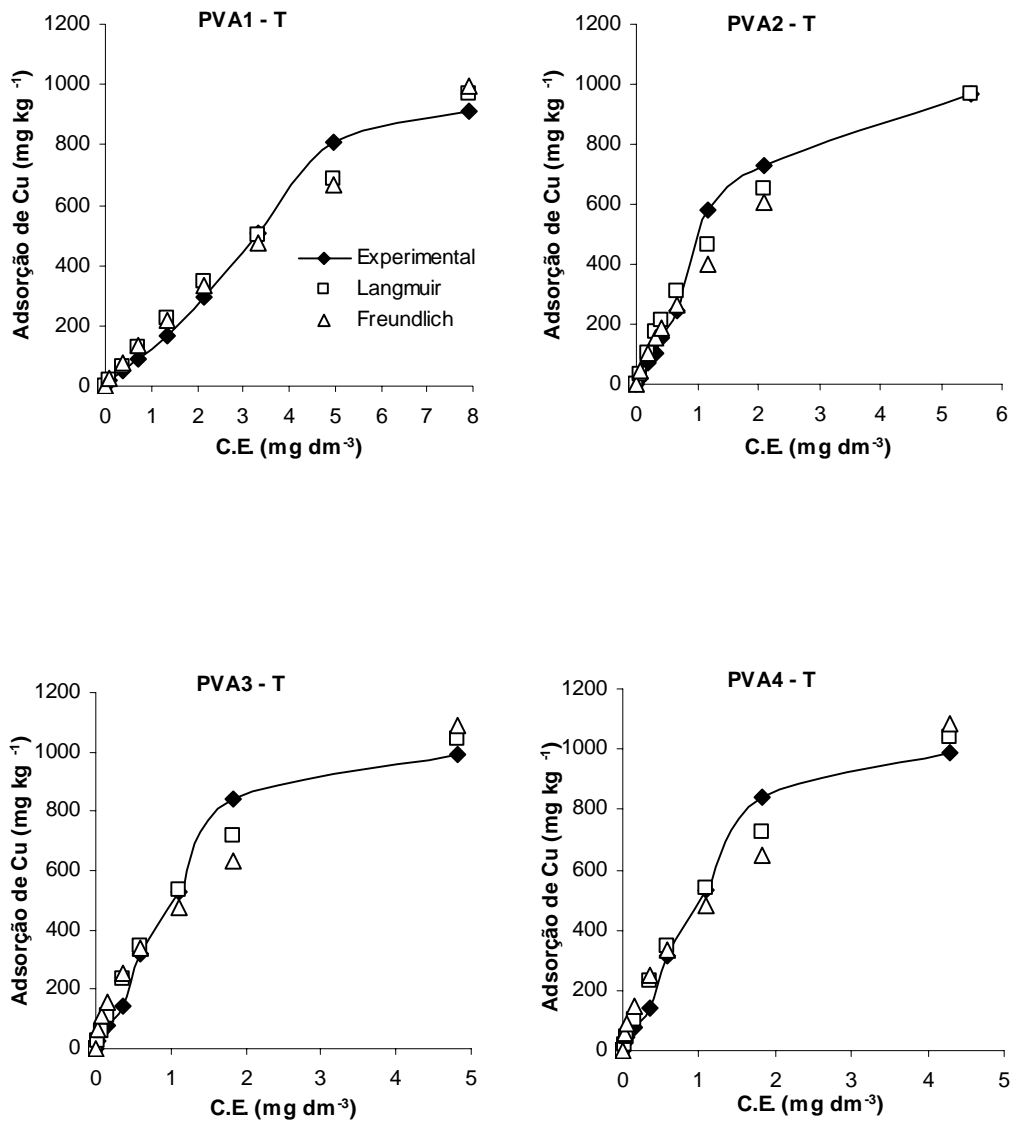


Figura 11 - Isothermas de adsorção calculadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para as amostras de solo sem calda bordalesa

2.3.2.6 Energia livre das reações de cobre

Os resultados de energia livre foram negativos para todas as amostras de solo estudadas (Figuras 12 e 13). Os valores que originaram os gráficos encontram-se nos Apêndices A a D. Isso demonstra que a quantidade de cobre em equilíbrio na solução foi sempre inferior ao valor de cobre adicionado o que equivale a dizer, portanto, que a reação de adsorção de cobre foi termodinamicamente exotérmica e espontânea. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos para cobre, em solos das regiões tropicais (ALLEONI; CAMARGO, 1998).

Os valores de ΔG_0 , em módulo, foram sempre decrescentes com o aumento da concentração do cobre em solução, para todos os solos estudados, indicando que quanto mais concentrada a solução menos fortemente o elemento foi adsorvido. Esse resultado concorda com as informações de literatura que, em baixas concentrações, o cobre forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos colóides (SPARKS, 1995). Em média, os solos com calda bordalesa apresentaram maiores valores de ΔG_0 , devido a maior afinidade pela matéria orgânica e cálcio.

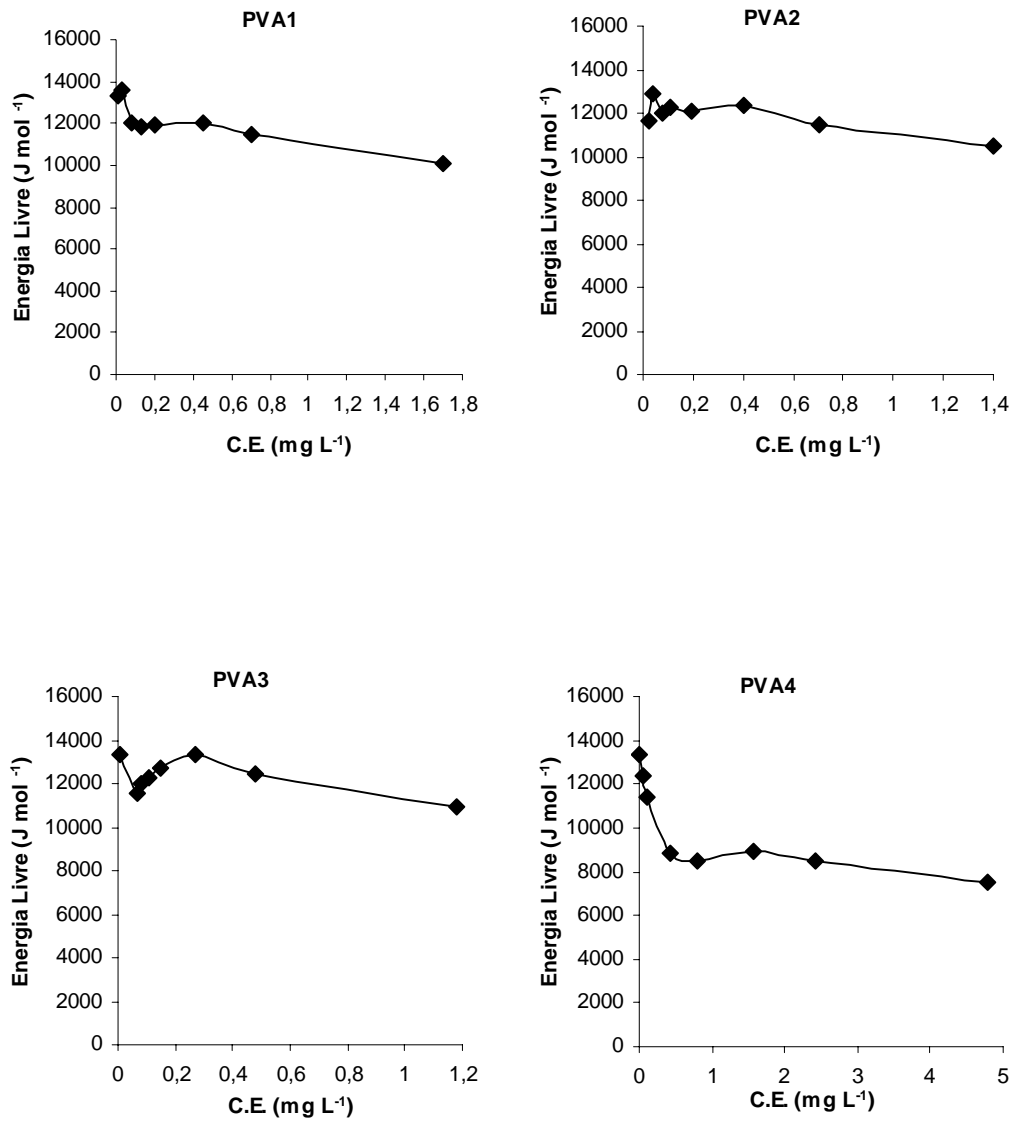


Figura 12 - Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre para as amostras de solo com calda bordalesa

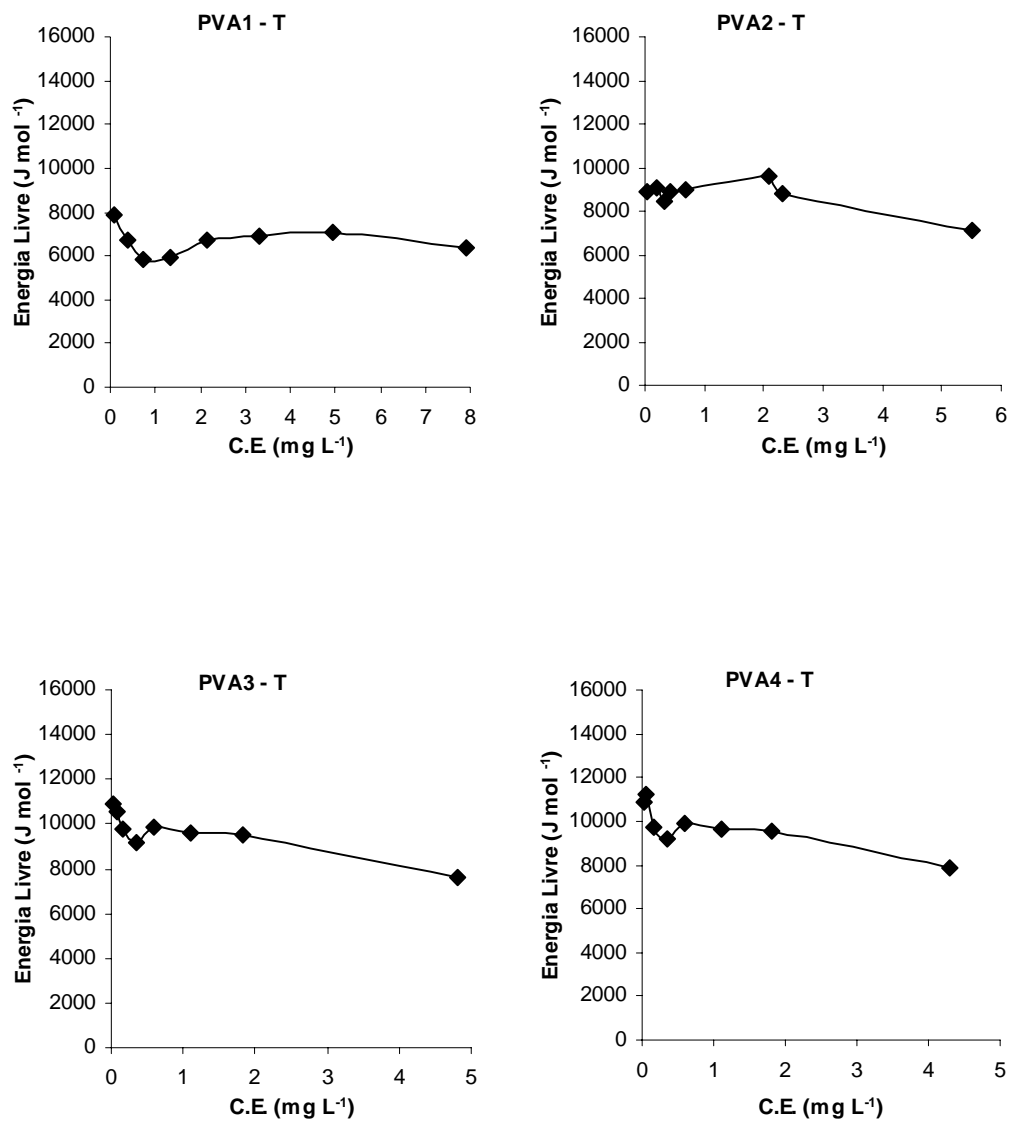


Figura 13 - Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de cobre para as amostras de solo sem calda bordalesa

2.3.2.7 Valores de K_d

No geral, os solos com adição de calda bordalesa foram os que apresentaram maior valor de K_d , (Tabela 10) com exceção do PVA4 em consequência do seu menor valor de pH e teor de cálcio. O solo PVA3 tratado com calda apresentou o maior valor de K_d , visto que é o único solo com textura argilosa. O solo PVA1 sem calda apresentou menor valor de K_d , devido à menor quantidade de carbono orgânico. Conforme observou Soares (2004) os valores de K_d de cobre correlacionaram-se com o pH e teor de argila dos solos estudados e sendo também o valor do K_d mais elevado nos solos com maior teor de matéria orgânica.

Nota-se também que o cálculo do coeficiente de distribuição (K_d) a partir dos dados experimentais foi satisfatória, uma vez que os coeficientes de correlação para todos os solos foi bastante alto, variando de 0,95 a 0,99.

Tabela 10 - Valores de K_d para os solos estudados

Solo	K_d (L kg ⁻¹)	R ²
PVA1 figo 10 anos	1121,8	0,98
PVA2 figo 8 anos	1416,4	0,99
PVA3 uva 4 anos	1641,1	0,95
PVA4 uva 7 anos	353,5	0,96
PVA1 Testemunha	155,5	0,99
PVA2 Testemunha	434,8	0,96
PVA3 Testemunha	471,5	0,99
PVA4 Testemunha	471,4	0,99

3 CONCLUSÕES

- As isotermas de Freundlich e Langmuir apresentaram-se igualmente capazes de descrever a adsorção de Cu em todos os solos estudados;
- No geral, os solos que apresentaram maior teor de matéria orgânica e pH, adsorveram maiores quantidades de cobre, e apresentaram maiores coeficientes de distribuição (K_d);
- Nos solos com aplicação de lodo de esgoto as dessorções de Cu foram muito baixas;
- Para todos os solos o fenômeno da histerese foi expressivo;
- Em todos os solos as reações de adsorção de Cu foram termodinamicamente exotérmicas e espontâneas;
- Apesar do alto teor de Cu encontrado nos solos com aplicação de lodo e calda bordalesa, é observada ainda uma grande capacidade de adsorver cobre.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E.; BORKERT, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 6, p. 125-130.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; HARADA, L.S.; ANDRADE, J.C. The effects of the EDTA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.28, n. 1/2, p. 1-11, 1997.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Energia livre das reações de adsorção de boro em solos. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 73, n. 3, p. 319-330, 1998.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Boron adsorption in Brazilian soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 2, p. 413-421, fev. 2000.
- ALLEONI, L.R.F.; NACHTIGALL, G.R.; CAMBRI, M.A ; NOGUEIROL, R.C.; LOPES, C.M. Disponibilidade de cobre em solos de vinhedos após aplicação de calda bordaleza por vários anos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto. **Resumos...** Ribeirão Preto: UNESP, 2003. 1 CD-ROM.
- ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: _____. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 29-39.
- ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1997. 395 p.
- ANDERSON, P.R.; CHRISTENSEN, T.H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, p. 15-22, 1988.
- ANJOS, A.R.M. dos. **Lixiviação de espécies químicas em latossolos sucessivamente tratados com bio sólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. 1999. 191 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.
- ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 17-27, jan./mar. 2002.

ARIAS, M.; LÓPEZ, E.; FERNANDEZ, D.; SOTO, B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. **Soil Science**, Baltimore, v. 169, n. 10, 2004. In press.

ATANASSOVA, I.; OKAZAKI, M. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. **Water, Air and Soil Pollution**, Ontario, v. 98, n. 3/4, p. 213-228, Sept. 1997.

BARROW, N.J. The description of phosphate adsorption curves. **Journal of Soil Science**, London, v. 29, p. 447-462, 1978.

BARROW, N.J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 38, p. 183-229, 1985.

BASTA, N.T.; SLOAN, J.J. Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 2, p. 633-638, 1999.

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

BEELEN, P. van; VERBRUGGEN, E.M.J.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. The evaluation of the equilibrium partitioning method using sensitivity distributions of species in water and soil. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 52, p. 1153-1162, 2003.

BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A.; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 685-691, jan./mar. 1997.

BERTONCINI, E.I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. 1997. 90 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido**: extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas. 2002. 195 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 737-744, abr./jun. 1999.

BERTONI, J.C.; HOLANDA, F.S.R.; CARVALHO, J.G. de; FURTINI NETO, A.E.; ASSIS, M.P. de. Efeito do cobre no crescimento do arroz irrigado por inundação do extrator DTPA na predição da disponibilidade de cobre. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 24, n. 1, p. 62-73, 2000.

BETTIOL, W.; CARVALHO, P.C.T.; FRANCO, B.J.D.C. Utilização do lodo de esgoto como fertilizante. **O Solo**, Piracicaba, v. 75, n. 1, p. 44-54, 1983.

BINGHAM, F.T.; PAGE A.L.; MAHLER, R.J.; GANGE, T.J. Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to cadmium content of sludge-amended soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 5, p. 57-59, 1976.

BOECKTING, G.J.M.; PLASSCHE, B. van de; STRUIJS, J.; CANTON, J.H. **Soil-water partition coefficients for some trace metals**, Bilthoven: RIVM, 1992. 51 p. (Report, 679101003).

BOLT, G.H.; BOODT, M.F. de; HAYES, M.H.B.; MCBRIDE, M.B. **Interactions at the soil colloid: soil solution interface**. Belgium: State University of Ghent, 1986. 292 p.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados no solo após aplicação de biossólido. II-disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 557-568, jul./set. 2004.

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

BROWN, S.; CHANEY, R.; ANGLE, J.S. Subsurface liming and metal movement in soils amended with lime-stabilized biosolids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 3, p. 724-732, 1997.

BRUN, L.A.; MAILLET, J.; HINSINGER, P.; PEPIN, M. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 111, n. 2, p. 293-302, 2001.

BRUN, L.A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P.; REMY, J. C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 102, p. 151-161, 1998.

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

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap.5, p. 89-124.

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. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

CAMERON, K.C.; DI, J.; McLAREN, R.G. Is soil an appropriate dumping ground for our wastes? **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, n. 5, p. 995-1035, 1997.

CAMOBRECO, V.J.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; MCBRIDE, N.B. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. **Soil Science**, Baltimore, v. 161, p. 740-750, Nov. 1996.

CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C.B.; ALLEONI, L.R.F; CAMARGO, O.A. Copper desorption in a variable electrical charge soil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 196-202, mar./abr. 2004.

CAVALLARO, N.; PADILLA, N.; VILLARRUBIA, J. Sewage sludge effects on chemical properties of acid soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 156, n. 2, p. 62-70, 1993.

CEM Corporation. **SW 846-3051, microwave sample preparation note EN-4**. Matthews, 1991.

CHANG, A.C.; HYUN, H.; PAGE, A.L. Cadmium uptake for Swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: plateau or time bomb? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 11-19, Jan./Feb. 1997.

CHANG, A.C.; WARNEKE, J.E.; PAGE, A.L.; LUND, L.J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, n. 1, p. 87-91, Jan.Mar. 1984.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. **Manual técnico para a utilização agrícola do lodo de esgoto do Paraná**. Curitiba, 1997. 96 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação**. São Paulo: CETESB, 1999. 32 p.

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

COX, D.P. The distribution of copper in common rocks and ore deposits. Part I: Ecological cycling. In: NRIGU, J.O. (Ed.) **Copper in the environment**. New York: John Wiley, 1979. p. 19-41.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxisolos, Alfissolos e Ultissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 15-20, jan./abr. 1994.

DELUISA, A.; GIANDON, P.; AICHNER, M.; BORTOLAMI, P.; BRUNA, L.; LUPETTI, A.; NARDELLI, F.; STRINGARI, G. Copper pollution in Italian vineyard soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 5-8, p. 1537-1548, 1996.

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

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

DROUINEAU, G.; MAZOYER, R. Contribution à l'étude de la toxicité du cuivre dans les sols. **Annales Agronomiques**, Paris, v. 13, p. 31-53, 1962.

EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; GRENNBERG, A.E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19.ed. Washington: APHA; AWWA; WEF, 1995. 1082 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 40 cfr Parts 257, 403 and 503. Final rules: standards for the use of sewage sludge. **Federal Register**, Washington, DC, v.58, p.9248-9415, 1993.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050b - Acid digestion of sediment, sludge and soils**. Washington, DC, 1996. 12 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051 - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, DC, 1994, 14 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050: acid digestion of sediments, sludges and soils**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2003.

EVANGELOU, V.P. **Environmental soil and water chemistry: principles and applications**. New York: Wiley-Interscience, 1998. 252 p.

FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS; CNPq, 1991. 734p.

FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. 600 p.

FITTER, A.H.; SUTTON, C.D. The use of Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. **Journal of Soil Science**, London, v. 26, p. 241-246, 1975.

- FLORES-VÉLEZ, L.M.; DUCAROIR, J.; JAUNET, A.M.; ROBERT, M. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. **Journal of Soil Science**, London, v. 47, n. 1, p. 523-532, 1996.
- GIMENEZ, S.M.N.; CHAVES, J.C. D.; PAVAN, M.A.; CRUCES, I.I. Toxicidade de cobre em mudas de cafeeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, p. 361-366, 1992.
- GOODMAN, B.A.; CHESHIRE, M.V. The occurrence of copper-porphyrin complexes in soil humic acids. **Journal of Soil Science**, London, v. 27, p. 337-347, 1976.
- GUIHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Cinética de dessorção de Cu em Latossolos: efeito do tempo de contato durante a adsorção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS; SBCS, 1997. 1 CD-ROM.
- GUIHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: VENNE, E.A. (Ed.). **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998. cap. 9, p. 209-228.
- GUNARY, D. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. **Journal of Soil Science**, London, v. 21, p. 72-77, 1970.
- HARTER, R. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. **Soil Science Society of America Journal**, Baltimore, v. 48 p. 749-752, 1984.
- HARTER, R.D.; SMITH, G. Langmuir equation and alternate methods of studying “adsorption” reactions in soils. In: DOWDY, R.H. (Ed.). **Chemistry in the soil environment**. Madison: ASA, 1981. p. 167-182. (Asa Special Publication, 40).
- HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, Wageningen, v. 99, p. 225-243, 2001.
- HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge applied soils. **Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v. 127, p. 289-294, 1996.
- HOOG, D. S.; McLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. Desorption of copper from some New Zealand soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, p. 361-366, 1993.
- HYAMS, D. **CurveExpert version 1.37. Microsoft Corporation, 1993**. Disponível em: <<http://www.ebicom.net>>. Acesso em: 02 dez. 2004.
- ILLER, A.V.; WALTER, I.; CUEVAS, G.; CALA, V. Biosolid and municipal solid waste effects on physical and chemical properties of degraded soil. **Agrochimica**, Rome, v. 43, p. 178-186, 1999.
- JARVIS, S.C. Copper sorption by soils at low concentrations and relation to uptake by plants. **Journal of Soil Science**, London, v. 32, p. 257-269, 1981.

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

JORDÃO, C.B. **Especiação iônica de metais pesados em Latossolo Vermelho acriférrico tratado com biossólido oriundo de Barueri-SP após remoção de matéria orgânica e óxido de ferro**. 2002. 63 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

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

KABALA, C.; SINGH, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soils profiles in the vicinity of a copper smelter. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 485-492, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Soil constituents. In: _____. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. p. 33-50.

KHAN, M.; SCULLION, J. Effect of soil on microbial responses to metal contamination. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 110, p. 115-125, 2000.

KING, L.D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P. (Ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil**. Viçosa: SBCS, 1996. p. 823-836.

KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORVEDT, J.J. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p.7-40.

LASAT, M.M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, Manhattan, v. 2, n. 5, p. 1-25, 2000.

LEE, D.Y.; ZHENG, H.C. Simultaneous extraction of soil phytoavailable cadmium, copper and lead by chelating resin membrane. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 164, p.19-23, 1994.

LI, R.N. Effect of long-term applications of copper on soil and grape copper (*Vitis-vinifera*). **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 74, n. 3, p. 345-347, 1994.

LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 2, p. 534-550, 1997.

LOPES, A.S.; CARVALHO, J.G. de. Micronutrientes: critérios de diagnose para solo e planta. In: SIMPÓSIO SOBRE ENXOFRE E MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1., 1988, Londrina. **Anais...** Campinas: EMBRAPA; CNPSO; IAPAR; SBCS, 1988. p. 133-178.

LUND, Z.F.; DOSS, B.D. Residual effects of dairy cow manure on plant growth and soil properties. **Agronomy Journal**, New York, v. 72, p. 123-130, 1980.

MADRID, L.; DIAZ BARRIENTOS, E. Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. **Journal of Soil Science**, London, v. 43, p. 709-721, 1992.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. 201 p.

MANTOVANI, J.R.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; ALVES, W.L. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 4, p. 371-378, abr. 2004.

MARCHIORI JUNIOR, M. **Impacto ambiental da citricultura nos teores de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2002. 83 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Jaboticabal, 2002.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 379-386, 1996.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197 p. Tese (Livro-Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

McBRIDE, M. B. Forms and distribution of Cu in solid and solution phases of soil. In: LONERAGAN, J. F. (Ed.). **Copper in soils and plants**. Sidney: Academic Press, 1981. p. 25-45.

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

McBRIDE, M.B. Processes of heavy and transition metal sorption by soils minerals. In: BOLT, G.H.; de BOODT, M.F.; HAYES, M.H.B.; McBRIDE, M.B. (Ed.) **Interactions at the soil colloid-soil solution interface**, Dordrecht: Kluwer Academic, 1991. cap. 5, p. 149-175.

McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n. 1, p. 5-18, 1995.

McGRATH, S.P.; CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WITTER, E. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading in Europe and the United States. **Environmental Reviews**, Ottawa, v. 2, p. 108-118, 1994.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. **Journal of Soil Science**, London, v. 24, p. 443-452, 1973.

- McLAREN, R.G.; SWIFT, R.S.; WILLIAMS, J.G. The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium concentration. **Journal of Soil Science**, London, v. 32, p. 247-256, 1981.
- McLAREN, R.G.; WILLIAMS, J.G.; SWIFT, R.S. The adsorption of copper by soils samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. **Geoderma**, Wageningen, v. 31, p. 97-106, 1983.
- MEAD, J.A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 19, p. 333-341, 1981.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 109-142.
- MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000. 173 p.
- MICHEREFF, S.J. **Controle químico de doenças de plantas**. Disponível em: <<http://www.ufrpe.br:6789/fitopatologia/teoricas/T19.pdf>> Acesso em: 06 jul 2004.
- MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 113, p. 135-144, 2001.
- MSAKY, J.J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils - Influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, Baltimore, v. 150, n. 2, p. 513-521, 1990.
- MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F.; CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentration in sludge-amended coastal plain soils – I: Comparison of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, p. 919-941, 1991.
- NOGUEIROL, R.C.; NACHTIGALL, G.R.; LOPES, C.M.; CAMBRI, M.A.; ALLEONI, L.R.F. Avaliação de extratores de cobre em solos de vinhedo. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 11., 2003, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: USP, 2003. 1 CD-ROM.
- NOGUEIROL, R.C.; NACHTIGALL, G.R.; LOPES, C.M.; CAMBRI, M.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper and zinc in the organic fraction of vineyard soils as a function of pH variation. In: INTERNATIONAL MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY, 12., 2004, São Pedro. **Proceedings...** São Pedro, 2004. v. 1, p. 707-709.

NOLAN, A. L.; MCLAUGHLIN, M.J.; MASON, S.D. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 37, n. 1, p. 90-98, 2003.

OLIVEIRA, F.C. **Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto**. 1995. 90 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

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

PADMANABHAM, M. Comparative study of adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) e lead (II) at the goethite solution interface. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 21, p. 515-525, 1983.

PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. **Land application of sludge – food chain implications**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. 168 p.

PARAT, C.; CHAUSSOD, R.; LEVEQUE, J.; DOUSSET, S.; ANDREUX, F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. **European Journal of Soil Science**, Harpenden, v. 53, n. 4, p. 663-669, 2002.

PENTEADO, S.R. **Controle alternativo de pragas e doenças com as caldas bordalesa sulfocálcica e viçosa**. Campinas: Bueno Mendes, 2000. 100 p.

PERCIVAL, H.J.; SPEIR, T.W.; PARSHOTAM, A. Soil solution chemistry of contrasting soils amended with heavy metals. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 37, p. 993-1004, 1999.

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

PHILLIPS, I.R. Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. **Journal of Soil Contamination**, Boca Raton, v. 8, n. 3, p. 343-364, May. 1999.

POMBO, L.C.A.; KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 10, p. 191-194, 1986.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1991. 240 p.

RAIJ, B. van. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, p. 799-816, 1994.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Interpretação dos resultados de análise de solo. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agronômico, Fundação IAC, 1996, 285 p. (Boletim Técnico, 100)

RIBOLZI, O.; VALLES, V.; GOMEZ, L.; VOLTZ, M. Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a mediterranean vineyard catchment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 117, n. 2, p. 261-271, 2002.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M. C.P.; RAIJ, B van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 22, p. 555-574.

RODRIGUEZ-RUBIO, P.; MORILLO, E.; MADRID, L. UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C. Retention of copper by calcareous soil and its textural fractions influence of amendment with two agroindustrial residues. **European Journal of Soil Science**, Harpenden, v. 54, p. 401-409, 2003.

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

RUSSEL, E.J.; PRESTCOTT, J.A. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. **Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v. 8, p. 65-110, 1916.

RYDEN, J.C.; McLAUGHLIN, J.R.; SYERS, J.K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. **Journal of Soil Science**, London, v. 28, p. 72-92, 1977.

SANDERS, J.R. The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. **Journal of Soil Science**, London, v. 33, p. 679-689, 1982.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH and total metal burden. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 34, p. 1125-1131, 2000.

SIBBESON, E. Some new equation to describe phosphate sorption by soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 32, p. 67-74, 1981.

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

- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; GUILHERME, L.R.G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 60, n. 4, p. 793-806, dec. 2003.
- SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 22, n. 210, p.18-26, 2001.
- SINGH, B.R. Sulfate sorption by acid forest soils: 1. Sulfate adsorption isotherms and comparison of different equations in describing sulfate adsorption. **Soil Science**, Baltimore, v. 138, n. 3, p.189-197, 1984.
- SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO₃ and exchangeable ions. **Geoderma**, Wageningen, v. 5, p. 219-227, 1971.
- SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils In: _____. **Environmental Soil Chemistry**. Califórnia: Academic Press, 1995. p. 99-139.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.
- STAUNTON, S. Usefulness and limitations of the distribution coefficient, K_d, in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 15., 2001, Wrocław. **Biochemical processes and cycling of elements in the environment**. Wrocław: Polish Society of Humic Substances, 2001. p.49-50.
- STEVENSON, F.J.; FITCH, A. Reactions with organic matter. In: LONERAGAN, J.F.; ROBSON, A.D.; GRAHAM, R.D. (Ed.). **Copper in soils in plants**. Sydney: Academic Press, 1981. p. 69-96.
- SWIFT, R.S.; McLAREN, R.G.. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: BOLT, G.H.; de BOODT, M.F.; HAYES, M.H.B.; McBRIDE, M.B. (Ed.). **Interactions at the soil colloid-soil solution interface**, Dordrecht: Kluwer Academic, 1991. cap. 9, p. 257-292.
- TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; KEIZER, M.G. The influence of pH on the desorption and speciation of copper in a sandy soil. **Journal of Soil Science**, London, v. 158, p. 398-407, 1994.
- TOMÉ JÚNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997. 247 p.

TSUTYA, M.T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 109-142.

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo. I. Cobre total. **Bragantia**, Campinas, v. 34, n. 4, p. 125-132, 1975.

VULKAN, R.; ZHAO, F.J.; BARBOSA-JEFFERSON, V.; PRESTON, S.; PATON, G.I.; TIPPING, E.; McGRATH, S.P. Copper speciation and impacts on bacterial biosensors in the pore water of copper-contaminated soils. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 34, n. 24, p. 5115-5121, 2000.

WANG, Q.R.; CUI, Y.S.; LIU, X.M.; DONG, Y.T.; CHRISTIE, P. Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. **Journal of Environmental Science and Health, Part A - Toxic/Hazardous Substances e Environmental Engineering**, Virginia, v. 38, n. 5, p. 823-838, Jan. 2003.

WU, J.; LAIRD, D.A.; THOMPSON, M.L. Sorption and desorption of copper on soil clay components. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 1, p. 334-338, 1999.

YIN, Y.; IMPELLITTERI, C.A.; YOU, S.J.; ALLEN, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **The Science of the Total Environment**, Elsevier, v. 287, n. 1/2, p. 107-119, Mar. 2002.

YONEBAYASHI, K.; OKAZAKI, M.; PECHAYAPISIT, J.; VIJARNSORN, P.; ZAHARI, A. B.; KYUMA, K. Distribution of heavy-metals among different bonding forms in tropical peat soils. **Soil Sciences and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 40, p. 425-434, 1994.

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

YUAN, G.; LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to stimulated changes in soil properties. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 28, p. 571-587, 1997.

ZHU, B.; ALVA, A.K. Differential adsorption of trace metal by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. **Soil Science**, Baltimore, v. 155, n. 1, p. 61-66, 1993.

APÊNDICES

Apêndice A - Valores de pH, energia livre e concentração de Cu na solução de equilíbrio (CE), adsorvido e dessorvido para os solos PVA1 e PVA2 com calda bordalesa

Solo	pH		pH	Cobre Adicionado	CE	Cobre Adsorvido	Cobre Dessorvido	Energia Livre
	R ^{1*}	R ^{2*}						
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
PVA1*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,21	0,01	22,00	0,40	-13351,82
	6,00	6,00	6,00	7,38	0,03	73,50	0,90	-13616,89
	6,00	6,00	6,00	10,20	0,08	101,20	1,10	-11991,33
	6,00	6,00	6,00	15,45	0,13	153,20	1,40	-11817,48
	6,00	6,00	6,00	24,85	0,20	246,50	3,10	-11927,47
	6,00	6,00	6,00	58,30	0,45	578,50	5,00	-12030,89
	6,00	6,00	6,00	73,40	0,70	727,00	7,40	-11507,74
	6,00	6,00	6,00	98,40	1,70	967,00	9,50	-10038,08
PVA2*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,21	0,02	21,90	1,90	-11637,39
	6,00	6,00	6,00	7,38	0,04	73,40	2,60	-12905,33
	6,00	6,00	6,00	10,20	0,08	101,20	3,20	-11991,33
	6,00	6,00	6,00	15,45	0,11	153,40	4,00	-12230,68
	6,00	6,00	6,00	24,85	0,19	246,60	6,30	-12054,33
	6,00	6,00	6,00	58,30	0,40	579,00	8,90	-12322,21
	6,00	6,00	6,00	73,40	0,70	727,00	11,20	-11507,74
	6,00	6,00	6,00	98,40	1,40	970,00	15,90	-10518,30

R* - repetições

PVA1* = Argissolo Vermelho-Amarelo - figo 10 anos

PVA2* = Argissolo Vermelho-Amarelo - figo 8 anos

Apêndice B - Valores de pH, energia livre e concentração de Cu na solução de equilíbrio (CE), adsorvido e desorvido para os solos PVA3 e PVA4 com calda bordalesa

Solo	pH		pH	Cobre Adicionado	CE	Cobre Adsorvido	Cobre Dessorvido	Energia Livre
	R ^{1*}	R ^{2*}						
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
PVA3*	5,50	5,50	5,50	0,00	0,00	0,00	0,00	
	5,50	5,50	5,50	2,21	0,01	22,00	0,70	-13351,82
	5,50	5,50	5,50	7,38	0,07	73,10	1,00	-11521,18
	5,50	5,50	5,50	10,20	0,08	101,20	1,20	-11991,33
	5,50	5,50	5,50	15,45	0,11	153,43	1,40	-12299,07
	5,50	5,50	5,50	24,85	0,15	247,02	1,50	-12672,22
	5,50	5,50	5,50	58,30	0,27	580,30	1,90	-13294,37
	5,50	5,50	5,50	73,40	0,48	729,20	2,60	-12440,94
	5,50	5,50	5,50	98,40	1,15	972,50	4,10	-10941,15
PVA4*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,21	0,01	22,00	0,20	-13351,82
	6,00	6,00	6,00	7,38	0,05	73,30	0,30	-12353,41
	6,00	6,00	6,00	10,20	0,10	101,00	0,40	-11439,41
	6,00	6,00	6,00	15,45	0,43	150,20	0,90	-8858,68
	6,00	6,00	6,00	24,85	0,80	240,50	2,50	-8498,61
	6,00	6,00	6,00	58,30	1,56	567,40	7,50	-8955,97
	6,00	6,00	6,00	73,40	2,41	709,90	18,50	-8449,87
	6,00	6,00	6,00	98,40	4,80	936,00	35,60	-7470,72

R* - repetições

PVA3* = Argissolo Vermelho-Amarelo - uva 4 anos

PVA4* = Argissolo Vermelho-Amarelo - uva 7 anos

Apêndice C - Valores de pH, energia livre e concentração de Cu na solução de equilíbrio (CE), adsorvido e dessorvido para os solos PVA1 e PVA2 sem calda bordalesa

Solo	pH		pH	Cobre Adicionado	CE	Cobre Adsorvido	Cobre Dessorvido	Energia Livre
	R ^{1*}	R ^{2*}						
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
PVA1 - T*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,43	0,10	18,00	0,30	-7891,32
	6,00	6,00	6,00	5,63	0,37	50,00	0,70	-6733,49
	6,00	6,00	6,00	7,78	0,73	87,00	1,00	-5852,73
	6,00	6,00	6,00	14,70	1,33	164,00	2,40	-5942,76
	6,00	6,00	6,00	32,30	2,16	294,60	15,60	-6690,45
	6,00	6,00	6,00	54,20	3,32	506,10	50,80	-6907,50
	6,00	6,00	6,00	86,00	4,95	810,50	79,50	-7061,46
	6,00	6,00	6,00	104,00	7,90	913,00	108,50	-6375,26
PVA2 - T*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,21	0,06	21,50	0,12	-8920,08
	6,00	6,00	6,00	7,38	0,19	71,90	0,42	-9051,42
	6,00	6,00	6,00	10,20	0,33	98,70	0,61	-8486,36
	6,00	6,00	6,00	15,45	0,42	150,30	2,10	-8916,88
	6,00	6,00	6,00	24,85	0,67	241,80	8,51	-8937,22
	6,00	6,00	6,00	58,30	1,19	571,10	25,84	-9625,60
	6,00	6,00	6,00	73,40	2,10	713,00	49,18	-8790,43
	6,00	6,00	6,00	98,40	5,50	929,00	81,32	-7134,01

R* - repetições

PVA1 - T* = Argissolo Vermelho-Amarelo Testemunha

PVA2 - T* = Argissolo Vermelho-Amarelo Testemunha

Apêndice D - Valores de pH, energia livre e concentração de Cu na solução de equilíbrio (CE), adsorvido e dessorvido para os solos PVA3 e PVA4 sem calda bordalesa

Solo	pH		pH	Cobre Adicionado	CE	Cobre Adsorvido	Cobre Dessorvido	Energia Livre
	R ^{1*}	R ^{2*}						
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
PVA3 - T*	5,50	5,50	5,50	0,00	0,00	0,00	0,00	
	5,50	5,50	5,50	2,43	0,03	24,00	1,20	-10869,23
	5,50	5,50	5,50	5,63	0,08	55,50	1,50	-10521,44
	5,50	5,50	5,50	7,78	0,15	76,30	2,30	-9766,66
	5,50	5,50	5,50	14,70	0,36	143,40	3,90	-9175,07
	5,50	5,50	5,50	32,30	0,59	317,10	5,60	-9900,28
	5,50	5,50	5,50	54,20	1,10	531,00	8,00	-9639,76
	5,50	5,50	5,50	86,00	1,82	841,80	14,50	-9536,22
	5,50	5,50	5,50	104,00	4,81	991,90	31,90	-7602,47
PVA4 - T*	5,50	5,50	5,50	0,00	0,00	0,00	0,00	
	5,50	5,50	5,50	2,43	0,03	24,00	1,20	-10869,23
	5,50	5,50	5,50	5,63	0,06	48,00	2,08	-11233,00
	5,50	5,50	5,50	7,78	0,15	76,30	2,30	-9766,66
	5,50	5,50	5,50	14,70	0,36	143,40	3,90	-9175,07
	5,50	5,50	5,50	32,30	0,59	317,10	5,60	-9900,28
	5,50	5,50	5,50	54,20	1,10	531,00	8,00	-9639,76
	5,50	5,50	5,50	86,00	1,82	841,80	14,50	-9536,22
	5,50	5,50	5,50	104,00	4,30	990,25	29,91	-7879,70

R* - repetições

PVA3 - T* = Argissolo Vermelho-Amarelo Testemunha

PVA4 - T* = Argissolo Vermelho-Amarelo Testemunha

Apêndice E - Valores de pH, energia livre e concentração de Cu na solução de equilíbrio (CE), adsorvido e desorvido para os solos LVAd e LVd com lodo de esgoto.

Solo	pH		pH	Cobre Adicionado	CE	Cobre Adsorvido	Cobre Dessorvido	Energia Livre
	R ^{1*}	R ^{2*}						
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
LVAd*	6,50	6,50	6,50	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,50	6,50	6,50	2,21	0,003	23,00	0,00	-16329,72
	6,50	6,50	6,50	7,38	0,01	73,60	0,01	-15647,50
	6,50	6,50	6,50	10,20	0,02	138,00	0,02	-15547,06
	6,50	6,50	6,50	15,45	0,02	195,00	0,06	-15965,52
	6,50	6,50	6,50	24,85	0,04	378,00	0,15	-16127,96
	6,50	6,50	6,50	58,30	0,06	582,20	0,30	-17031,09
	6,50	6,50	6,50	73,40	0,09	831,00	0,38	-16450,23
	6,50	6,50	6,50	98,40	0,14	965,00	0,50	-16281,58
LVd*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,21	0,01	28,00	0,80	-13351,82
	6,00	6,00	6,00	7,38	0,04	61,00	1,10	-12669,59
	6,00	6,00	6,00	10,20	0,06	101,40	1,60	-12786,74
	6,00	6,00	6,00	15,45	0,08	169,00	2,40	-13145,21
	6,00	6,00	6,00	24,85	0,10	267,00	3,10	-13666,75
	6,00	6,00	6,00	58,30	0,16	560,00	3,90	-14588,57
	6,00	6,00	6,00	73,40	0,22	754,00	4,70	-14370,58
	6,00	6,00	6,00	98,40	0,38	914,00	5,50	-13769,93

R* - repetições

LVAd* = Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico

LVd* = Latossolo Vermelho distrófico

Apêndice F - Valores de pH, energia livre e concentração de Cu na solução de equilíbrio (CE), adsorvido e dessorvido para os solos LVAd e LVd sem lodo de esgoto

Solo	pH		pH	Cobre Adicionado	CE	Cobre Adsorvido	Cobre Dessorvido	Energia Livre
	R ^{1*}	R ^{2*}						
				mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	J mol ⁻¹
LVAd-T*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,43	0,10	26,00	0,40	-7891,32
	6,00	6,00	6,00	5,63	0,31	58,00	0,90	-7171,11
	6,00	6,00	6,00	7,78	0,70	116,00	4,80	-5956,52
	6,00	6,00	6,00	14,70	1,17	221,00	11,00	-6259,79
	6,00	6,00	6,00	32,30	1,93	379,00	35,00	-6968,92
	6,00	6,00	6,00	54,20	3,28	611,00	50,90	-6937,49
	6,00	6,00	6,00	86,00	5,86	801,40	70,00	-6644,04
	6,00	6,00	6,00	104,00	8,49	955,10	90,50	-6197,11
LVd - T*	6,00	6,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6,00	6,00	6,00	2,43	0,01	24,20	0,50	-13586,54
	6,00	6,00	6,00	5,63	0,03	56,00	1,10	-12947,43
	6,00	6,00	6,00	7,78	0,09	76,90	1,90	-11030,13
	6,00	6,00	6,00	14,70	0,15	145,50	2,71	-11340,46
	6,00	6,00	6,00	32,30	0,50	318,00	4,10	-10309,66
	6,00	6,00	6,00	54,20	1,05	531,50	15,50	-9754,82
	6,00	6,00	6,00	86,00	3,25	827,50	51,00	-8102,10
	6,00	6,00	6,00	104,00	5,50	985,00	71,60	-7270,91

R* - repetições

LVAd* = Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico - testemunha

LVd* = Latossolo Vermelho distrófico – testemunha

Apêndice G - Porcentagem de cobre adsorvido e valores experimentais e estimados pelas equações de Freundlich e Langmuir de cobre adsorvido nas amostras de solo com calda bordalesa

Solo	Cobre		Cobre adsorvido			
	Adicionado	Solução de equilíbrio	Adsorvido	Experimental	Freundlich	Langmuir
	-----	mg L ⁻¹ -----	%	-----	mg kg ⁻¹	-----
PVA1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,21	0,01	99,55	22,00	50,45	18,24
	7,38	0,03	99,59	73,50	96,30	53,37
	10,20	0,08	99,22	101,20	171,52	134,12
	15,45	0,13	99,16	153,20	228,24	206,07
	24,85	0,20	99,20	246,50	294,10	294,57
	58,30	0,45	99,23	578,50	473,98	528,91
	73,40	0,70	99,05	727,00	614,72	684,50
	98,40	1,70	98,27	967,00	1036,23	994,15
PVA2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,21	0,02	99,10	21,90	66,93	36,85
	7,38	0,04	99,46	73,40	104,56	72,01
	10,20	0,08	99,22	101,20	163,34	137,73
	15,45	0,11	99,29	153,40	200,49	183,38
	24,85	0,19	99,24	246,60	284,99	292,03
	58,30	0,40	99,31	579,00	460,15	510,30
	73,40	0,70	99,05	727,00	659,64	718,55
	98,40	1,40	98,58	970,00	1030,47	987,10
PVA3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,21	0,01	99,55	22,00	116,12	89,50
	7,38	0,07	99,05	73,10	167,70	150,38
	10,20	0,08	99,22	101,20	183,08	169,60
	15,45	0,11	99,31	153,43	221,61	219,07
	24,85	0,15	99,40	247,02	274,24	288,04
	58,30	0,27	99,54	580,30	407,04	458,12
	73,40	0,48	99,35	729,20	593,99	667,20
	98,40	1,15	98,83	972,50	1054,48	1013,78
PVA4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,21	0,01	99,55	22,00	21,09	4,88
	7,38	0,05	99,32	73,30	57,40	24,09
	10,20	0,10	99,02	101,00	88,34	47,47
	15,45	0,43	97,22	150,20	218,87	186,03
	24,85	0,80	96,78	240,50	322,02	314,86
	58,30	1,56	97,32	567,40	487,85	517,91
	73,40	2,41	96,72	709,90	639,40	680,95
	98,40	4,80	95,12	936,00	981,50	955,96

Apêndice H - Porcentagem de cobre adsorvido e valores experimentais e estimados pelas equações de Freundlich e Langmuir de cobre adsorvido nas amostras de solo sem calda bordalesa

Solo	Cobre		Cobre adsorvido			
	Adicionado	Solução de equilíbrio	Adsorvido	Experimental	Freundlich	Langmuir
	----- mg L ⁻¹ -----	----- mg L ⁻¹ -----	%	-----	mg kg ⁻¹	-----
PVA1 -T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,43	0,10	95,88	18,00	24,46	17,89
	5,63	0,37	93,43	50,00	74,11	65,13
	7,78	0,73	90,62	87,00	131,82	125,87
	14,70	1,33	90,95	164,00	219,15	221,75
	32,30	2,16	93,31	294,60	330,52	344,37
	54,20	3,32	93,87	506,10	475,76	498,80
	86,00	4,95	94,24	810,50	667,39	687,98
	104,00	7,90	92,40	913,00	991,78	966,89
PVA2 -T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,21	0,06	97,29	21,50	45,03	34,71
	7,38	0,19	97,43	71,90	104,46	104,22
	10,20	0,33	96,76	98,70	156,30	171,45
	15,45	0,42	97,28	150,30	186,39	211,04
	24,85	0,67	97,30	241,80	262,11	308,49
	58,30	1,19	97,96	571,10	398,66	466,70
	73,40	2,10	97,14	713,00	603,49	653,95
	98,40	5,50	94,41	929,00	1218,77	967,88
PVA3 -T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,43	0,03	98,77	24,00	63,51	22,95
	5,63	0,08	98,58	55,50	109,93	59,62
	7,78	0,15	98,07	76,30	156,25	107,88
	14,70	0,36	97,55	143,40	254,96	234,40
	32,30	0,59	98,17	317,10	336,11	348,06
	54,20	1,10	97,97	531,00	476,21	537,04
	86,00	1,82	97,88	841,80	631,12	714,61
	104,00	4,81	95,38	991,90	1086,89	1041,73
PVA4 -T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,43	0,03	98,77	24,00	57,63	22,28
	5,63	0,06	98,93	48,00	86,78	43,92
	7,78	0,15	98,07	76,30	149,08	105,27
	14,70	0,36	97,55	143,40	249,98	230,43
	32,30	0,59	98,17	317,10	334,66	344,47
	54,20	1,10	97,97	531,00	483,46	537,50
	86,00	1,82	97,88	841,80	650,87	722,89
	104,00	4,30	95,87	990,25	1081,40	1038,53

Apêndice I - Porcentagem de cobre adsorvido e valores experimentais e estimados pelas equações de Freundlich e Langmuir de cobre adsorvido nas amostras de solo com lodo de esgoto (LVAd e LVd) e sem lodo de esgoto (LVAd – T e LVd – T)

Solo	Cobre		Cobre adsorvido			
	Adicionado	Solução de equilíbrio	Adsorvido	Experimental	Freundlich	Langmuir
	----- mg L ⁻¹ -----	----- mg L ⁻¹ -----	%	-----	mg kg ⁻¹	-----
LVAd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,21	0,00	99,86	23,00	100,93	96,24
	7,38	0,01	99,82	73,60	136,79	134,95
	10,20	0,02	99,81	138,00	187,66	190,83
	15,45	0,02	99,84	195,00	232,36	240,20
	24,85	0,04	99,85	378,00	331,58	348,97
	58,30	0,06	99,90	582,20	506,34	532,97
	73,40	0,09	99,87	831,00	758,29	774,79
	98,40	0,14	99,86	965,00	1037,70	1009,21
LVd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,21	0,01	99,55	28,00	94,33	97,50
	7,38	0,04	99,40	61,00	134,96	141,54
	10,20	0,06	99,43	101,40	174,75	184,68
	15,45	0,08	99,51	169,00	225,04	238,89
	24,85	0,10	99,60	267,00	288,12	306,16
	58,30	0,16	99,73	560,00	451,40	474,49
	73,40	0,22	99,70	754,00	608,01	627,09
	98,40	0,38	99,62	914,00	1003,71	973,50
LVAd-T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,43	0,10	95,88	26,00	46,18	24,50
	5,63	0,31	94,49	58,00	101,19	73,83
	7,78	0,70	91,00	116,00	177,98	158,50
	14,70	1,17	92,04	221,00	254,12	250,04
	32,30	1,93	94,02	379,00	359,54	378,15
	54,20	3,28	93,95	611,00	519,30	559,92
	86,00	5,86	93,19	801,40	776,51	802,79
	104,00	8,49	91,84	955,10	1004,09	968,19
LVd - T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,43	0,01	99,59	24,20	115,76	67,99
	5,63	0,03	99,47	56,00	140,81	95,89
	7,78	0,09	98,84	76,90	177,17	141,66
	14,70	0,15	98,98	145,50	219,80	201,06
	32,30	0,50	98,45	318,00	300,59	320,55
	54,20	1,05	98,06	531,50	451,67	531,64
	86,00	3,25	96,22	827,50	698,47	782,46
	104,00	5,50	94,71	985,00	1034,62	971,13

ANEXO

Anexo A - Resultados das análises químicas dos solos estudados.

Solo	pH			Δ pH	C g kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	Ca	Mg	K	SB	H ⁺ mmol _c kg ⁻¹	Al ⁺³	CTC _e	CTC _T	V %	m
	H ₂ O	CaCl ₂	KCl													
PVA1 figo 10 anos	6,70	6,80	6,35	-0,35	14,1	295,2	125,0	33,1	3,7	161,9	10,0	0,7	162,6	171,9	94,2	0,43
PVA2 figo 8 anos	7,60	7,11	7,55	-0,05	11,9	20,2	71,2	18,3	1,2	90,7	10,0	0,8	91,5	100,7	90,0	0,89
PVA3 uva 4 anos	5,60	6,12	5,25	-0,35	15,7	248,4	99,0	13,4	3,3	115,7	20,0	0,8	116,5	135,7	85,3	0,69
PVA4 uva 7 anos	6,00	5,84	5,70	-0,30	12,0	142,6	45,1	10,0	5,3	60,4	38,0	0,9	61,3	98,4	61,4	1,47
PVA1 –Testemunha	6,65	5,41	6,35	-0,30	0,7	2,0	16,2	12,1	5,3	33,6	13,1	0,0	33,6	46,7	72,0	0,00
PVA2 –Testemunha	6,45	5,12	6,21	-0,24	1,2	0,6	21,3	11,6	4,1	37,1	11,1	0,0	37,12	48,22	76,9	0,00
PVA3 –Testemunha	5,92	5,26	5,60	-0,32	1,8	16,0	35,4	13,1	3,3	51,8	20,2	0,0	51,8	72,0	71,9	0,00
PVA4 -Testemunha	5,92	5,23	5,60	-0,32	1,9	14,6	25,2	10,4	3,3	38,8	20,3	0,0	38,8	59,2	65,7	0,00
LVAd	8,00	7,42	7,83	-0,17	13,0	210,0	580,1	5,0	1,5	586,6	10,0	0,0	586,6	596,6	98,3	0,00
LVd	7,95	7,51	7,90	-0,05	17,1	203,0	390,1	4,1	1,1	395,3	10,0	0,0	395,3	405,3	97,5	0,00
LVAd Testemunha	4,74	4,12	7,55	-0,19	1,2	6,8	7,8	3,9	1,1	12,8	37,2	7,8	20,6	50,0	25,6	37,86
LVd Testemunha	4,73	4,64	4,45	-0,28	2,1	12,5	27,6	12,2	0,8	40,5	53,1	3,1	43,7	93,7	43,3	7,19