



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA
COPEAG - COORD. DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. AGRÍCOLA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Tese de Doutorado

REMEDIAÇÃO DE UM ARGISSOLO CONTAMINADO POR
ZINCO E COBRE COM O USO DA BENTONITA

GILVANISE ALVES TITO

Biblioteca UFCA
SMBC_CDSA
CAMPUS DE SUMÉ
Reg.10421/12

Campina Grande
Paraíba



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**



PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

DOUTORADO

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: IRRIGAÇÃO E DRENAGEM

TESE
631(043.2)
T62Lr
ex-01

**REMEDIÇÃO DE UM ARGISSOLO CONTAMINADO POR ZINCO E COBRE
COM O USO DA BENTONITA**

TESE

GILVANISE ALVES TITO

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
SETEMBRO - 2009**

GILVANISE ALVES TITO
ENGENHEIRA AGRÍCOLA

**REMEDIÇÃO DE UM ARGISSOLO CONTAMINADO POR ZINCO E COBRE
COM O USO DA BENTONITA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Doutora em Engenharia Agrícola.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

ENGENHARIA DE IRRIGAÇÃO E DRENAGEM

ORIENTADORES:

LÚCIA HELENA GARÓFALO CHAVES – Doutora - UFCG/CTRNUAEAg

HUGO ORLANDO CARVALLO GUERRA – Ph.D - UFCG/CTRNUAEAg

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

SETEMBRO - 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

T621r Tito, Gilvanise Alves

Rediação de um argissolo contaminado por cobre e zinco com o uso da bentonita/ Gilvanise Alves Tito/. – Campina Grande, 2010.

116 f.;il.

Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Referências.

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Lúcia Helena Garófalo Chaves, Prof. PhD. Hugo Orlando Carvalho Guerra.

1. Lixiviação. 2. Isotermas. 3. Langmuir. 4. Freundlich. 5. Deslocamento Miscível. 6. Feijão. I. Título.

CDU – 631.432.3(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE DA DOUTORANDA

GILVANISE ALVES TITO

REMEDIAÇÃO DE UM ARGISSOLO CONTAMINADO POR
ZINCO E COBRE COM O USO DA BENTONITA

BANCA EXAMINADORA

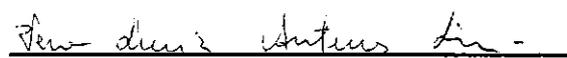
PARECER


Dra. Lúcia Helena Garófalo Chaves – Orientadora

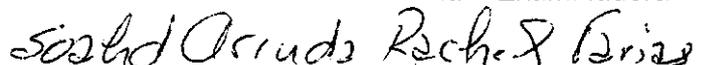
Aprovada


Dr. Hugo Orlando Carvalho Guerra – Orientador

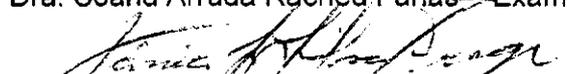
Aprovado


Dra. Vera Lúcia Antunes de Lima – Examinadora

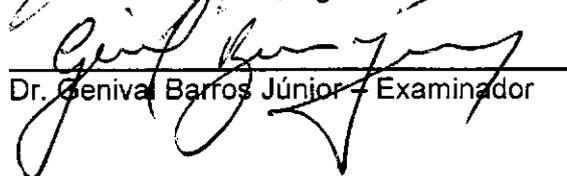
APROVADO


Dra. Soahd Arruda Rached Farias – Examinadora

APROVADA


Dra. Vânia da Silva Fraga – Examinadora

APROVADA


Dr. Genival Barros Júnior – Examinador

APROVADA

SETEMBRO - 2009

*Dedico esse trabalho a Deus,
porque Dele, por Ele e para
Ele são todas as coisas.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua fidelidade.

A minha mãe, Esmeraldina, pelo apoio e carinho.

Às minhas irmãs Girlene e Geraldina, pelo apoio e compreensão nas horas difíceis.

A meus familiares que torceram por mim.

Ao curso de Pós-graduação em Engenharia Agrícola da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade de realização deste curso.

Ao Centro Nacional de Pesquisa (CNPq), pela concessão de bolsa de doutorado.

Bentonit União Indústria e Comércio Ltda. pelo fornecimento da bentonita.

À professora Lúcia Helena Garófalo Chaves, pela orientação, paciência, amizade e dedicação durante o trabalho.

Ao professor Hugo Orlando Carvalho Guerra, pela orientação e sugestões.

A todos os professores, pelo conhecimento que me transmitiram durante a realização do curso.

Aos Professores da banca examinadora, pela participação, contribuindo com as valiosas sugestões e correções.

Ao Professor João Carlos Borges Junior, pelas contribuições prestadas.

A Francisco de Assis (Doutor), pela ajuda, amizade e motivação.

A Fred, pelas contribuições na análise estatística.

A Josely, Eloy, Rogério, Evandro, Joelma e Lígia, pelas contribuições prestadas.

Aos Professores Gelmires e Romualdo, pelas contribuições nas análises de raios-X e EDX.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica, em especial a Flávio, pela ajuda.

A Gilberto, pela elaboração de equipamento.

Aos amigos da Pós-Graduação: Betânia, Seixas, Tarcízio, Roberto e Aureli (in memoriam), pelos momentos compartilhados durante todo o período.

A Susane e Ramara, pela força e amizade construída durante o tempo de convivência.

Aos funcionários do laboratório de Irrigação e Salinidade: Francisco Alves, José Maria, Pedro, Wilson, José Gomes e Marcos, pela ajuda, atenção e amizade.

A Rivanilda, Aparecida, Elaine, Aldaniza, Cícera e Noêmia, pela atenção e gentileza.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE QUADROS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Bentonita.....	4
3.2. Metais pesados.....	6
3.2.1. Zinco.....	7
3.2.2. Cobre.....	8
3.3. Adsorção.....	9
3.3.1. Isoterma de adsorção.....	11
3.3.2. Efeito do pH no solo na adsorção dos metais.....	14
3.4. Movimento da água e solutos do solo.....	15
3.4.1. Transporte de solutos no solo, medição.....	18
3.4.2. Parâmetros de transporte.....	19
3.4.2.1. Velocidade da água.....	19
3.4.2.2. Coeficiente de dispersão-difusão.....	21
3.4.2.3. Fator de retardamento.....	22
3.5. Efeitos dos metais pesados no Feijão-macassar.....	25
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4.1. Localização.....	27
4.2. Experimento I.....	27
4.2.1. Caracterização da bentonita.....	27
4.2.2. Isoterma de adsorção do zinco e cobre.....	30
4.3. Experimento II.....	31
4.3.1. Caracterização do solo.....	31

4.3.2. Tratamentos.....	31
4.3.3. Preparo dos substratos utilizados nas colunas.....	33
4.3.4. Montagem das colunas.....	33
4.3.5. Coleta do lixiviado.....	34
4.3.6. Análises dos solos contidos nas colunas no final do experimento.....	36
4.3.7. Determinação dos parâmetros de transporte de solutos no solo.....	36
4.4. Experimento III.....	37
4.4.1. Delineamento experimental.....	37
4.4.2. Preparo dos vasos.....	37
4.4.3. Plantio e condução do experimento.....	38
4.4.4. Avaliação do efeito dos cátions no feijão-macassar.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1. Experimento I.....	40
5.1.1. Isotermas de Langmuir e Freundlich.....	40
5.1.2. Efeito da granulometria na adsorção de zinco e cobre.....	45
5.1.3. Efeito do pH na adsorção de zinco e cobre.....	48
5.1.4. Capacidade máxima de adsorção de zinco e energia de ligação.....	53
5.1.5. Comparação do comportamento de adsorção do zinco e cobre pela bentonita.....	56
5.2. Experimento II.....	59
5.2.1. Parâmetros de transporte da solução do zinco no solo e na mistura solo + bentonita.....	59
5.2.1.1. Densidade de fluxo para o íon zinco.....	59
5.2.1.2. Velocidade de percolação para o íon zinco.....	61
5.2.1.3. Número de Peclet (P) para o íon zinco.....	63
5.2.1.4. Fator de retardamento (R) para o íon zinco.....	65
5.2.1.5. Coeficiente dispersivo-difusivo (D) para o íon zinco.....	66
5.2.2. Parâmetros de transporte do cobre no solo e na mistura solo + bentonita.....	67
5.2.2.1 Densidade de fluxo para o íon cobre.....	67
5.2.2.2 Velocidade de percolação para o íon cobre.....	69
5.2.2.3. Número de Peclet (P) para o íon cobre.....	70
5.2.2.4. Fator de retardamento (R) para o íon cobre.....	73

5.2.2.5. Coeficiente dispersivo-difusivo (D) para o íon cobre.....	74
5.2.3. Distribuição dos íons zinco e cobre nos lixiviados.....	75
5.2.3.1. Curvas de passagem do zinco e cobre.....	75
5.2.4. Distribuição do zinco e do cobre no solo.....	78
5.2.5. Balanço dos cátions.....	82
5.3. Experimento III.....	85
5.3.1. Produção de matéria seca.....	85
5.3.2. Concentração e acúmulo dos metais nas plantas.....	89
5.3.2.1. Concentração e acúmulo do zinco na planta.....	89
5.3.3. Teores de íon zinco e de cobre no solo e na planta.....	100
6. CONCLUSÕES.....	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Classificação das isotermas de adsorção relacionando-se massa do elemento adsorvido por massa do solo (x/m) com a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (C_e) e a inclinação inicial da curva (β) (adaptado de FALONE & VIEIRA, 2004).....	12
Figura 4.1. Difratoograma da Bentonita Bofe obtido por Difração de Raio-X.....	29
Figura 4.2. Desenho esquemático da coluna de percolação (material PVC, Vista Isométrica e Vista Lateral com dimensões).....	34
Figura 4.3. Permeâmetro de carga constante com três colunas preenchidas com solo e solo-bentonita, no momento de saturação da coluna.....	35
Figura 5.1. Relação entre as concentrações de Zn na solução de equilíbrio e as concentrações adsorvidas pela bentonita com duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2), pelos modelos de Langmuir e Freundlich, em pH 4, 5 e 6, e pontos observados experimentalmente.....	41
Figura 5.2. Relação entre as concentrações de Cu na solução de equilíbrio e as concentrações adsorvidas pela bentonita com duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2), pelos modelos de Langmuir e Freundlich, em pH 4, 5 e 6, e pontos observados experimentalmente.....	43
Figura 5.3. Isotermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de zinco na solução de equilíbrio, utilizando-se bentonita com granulometria ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2).....	46
Figura 5.4. Isotermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de cobre na solução de equilíbrio, utilizando-se bentonita com granulometria ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2).....	47
Figura 5.5. Isotermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de zinco na solução de equilíbrio, obtidas nos três valores de pH e duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2).....	49
Figura 5.6. Porcentagem de zinco adsorvido em relação aos tratamentos utilizados nos pHs 4, 5 e 6 e nas duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2).....	50
Figura 5.7. Isotermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de cobre na solução de equilíbrio, obtidas nos três valores de pH e duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2).....	51

Figura 5.8. Porcentagem de cobre adsorvido em relação aos tratamentos utilizados nos pHs 4, 5 e 6 e nas duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2).....	53
Figura 5.9. Relação entre as concentrações dos metais na solução de equilíbrio e as concentrações adsorvidas pela bentonita com granulometria $\leq 0,5\text{ mm}$ - G1, em pH 6...	57
Figura 5.10. Porcentagem de zinco e cobre adsorvidos em relação aos tratamentos utilizados no pH 6 pela bentonita G1 $\leq 0,5\text{mm}$).....	58
Figura 5.11. Curva de passagem do zinco para os diferentes teores de zinco TZn1, TZn2 e TZn3 (50, 250 e 450 mg kg^{-1} , respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha^{-1} , respectivamente).....	76
Figura 5.12. Curva de passagem do cobre para os diferentes teores de cobre TCu1, TCu2 e TCu3 (50, 250 e 450 mg kg^{-1} , respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha^{-1} , respectivamente).....	77
Figura 5.13. Distribuição do íon zinco em coluna de lixiviação com um Argissolo nas camadas 0-10, 10-20, 20-30 e 30-40, com diferentes teores de zinco TZn1, TZn2 e TZn3 (50, 250 e 450 mg kg^{-1} , respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha^{-1} , respectivamente).....	79
Figura 5.14. Distribuição do íon cobre na coluna de solo e solo + bentonita nas profundidades 0-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm com diferentes teores de cobre TCu1, TCu2 e TCu3 (50, 250 e 450 mg kg^{-1} , respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha^{-1} , respectivamente).....	80
Figura 5.15. Teores de zinco no solo e no lixiviado submetidos aos tratamentos, de zinco TZn1, TZn2 e TZn3 (50, 250 e 450 mg kg^{-1}) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha^{-1}).....	83
Figura 5.16. Teores de cobre no solo e no lixiviado submetidos aos tratamentos, de cobre TCu1, TCu2 e TCu3 (50, 250 e 450 mg kg^{-1}) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha^{-1}).....	84
Figura 5.17. Acúmulo de zinco nas diferentes partes da planta submetida aos tratamentos dose de zinco 50 mg kg^{-1} (T1) em função das doses crescentes de bentonita (B0; B30; B60 t ha^{-1}).....	94
Figura 5.18. Acúmulo de zinco nas diferentes partes da planta submetida aos tratamentos dose de zinco 250 mg kg^{-1} (T2) em função das doses crescentes de bentonita (B0; B30; B60 t ha^{-1}).....	94

Figura 5.19. Acúmulo de zinco nas diferentes partes da planta submetida aos tratamentos dose de zinco 450mg kg^{-1} (T3) em função das doses crescentes de bentonita (B0; B30; B60 t ha^{-1}).....	95
Figura 5.20. Teores de zinco no solo e na planta submetidos aos tratamentos, doses de bentonita (B) e teor do zinco (Zn), T1 = 50mg kg^{-1} , T2 = 250mg kg^{-1} e T3 = 450mg kg^{-1}	101
Figura 5.21. Teores de cobre no solo e na planta submetidos aos tratamentos, doses de bentonita (B) e teor do cobre (Cu), T1 = 50mg kg^{-1} , T2 = 250mg kg^{-1}	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Resumo da análise de variância para a densidade de fluxo, submetidas aos tratamentos de zinco (Zn) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação.....	59
Tabela 5.2 Desdobramento da densidade de fluxo, submetida aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹) para os sete tempos de lixiviação.....	60
Tabela 5.3. Resumo da análise de variância para a velocidade de percolação submetida aos tratamentos de zinco (Zn) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação.....	62
Tabela 5.4. Desdobramento da velocidade de percolação submetida aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹) para os tempos 40, 50, 60 e 70 min de lixiviação.....	63
Tabela 5.5. Valores médios de número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e coeficiente dispersivo-difusivo (D) de um Argissolo submetidos aos tratamentos de zinco (Zn) e bentonita (B), em colunas de lixiviação.....	64
Tabela 5.6. Desdobramento do número de Peclet (P) e Coeficiente dispersivo-difusivo (D) submetidos aos tratamentos doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹).....	64
Tabela 5.7 Resumo da análise de variância dos valores da densidade de fluxo, nas colunas de solo submetida aos tratamentos de cobre (Cu) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação.....	67
Tabela 5.8. Desdobramento da densidade de fluxo submetida aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹) para os tempos 10, 20, 30 e 70 min de lixiviação.....	68
Tabela 5.9. Resumo da análise de variância da velocidade de percolação submetida aos tratamentos de cobre (Cu) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação.....	69
Tabela 5.10. . Desdobramento da velocidade de percolação submetida aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹) para os tempos 10, 20, e 30 min de lixiviação.....	70

Tabela 5.11. Resumo da análise de variância para número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e coeficiente dispersivo-difusivo (D) de um Argissolo submetidos aos tratamentos de cobre (Cu) e bentonita (B), em colunas de lixiviação.....	71
Tabela 5.12. Desdobramento do número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e Coeficiente dispersivo-difusivo (D) submetidos aos tratamentos doses de Cu (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹)	72
Tabela 5.13. Resumo da análise de variância para matéria seca (MS) das folhas, caules, raízes, grãos, casca e total das plantas de feijão submetida aos tratamentos, doses de zinco (Zn) e doses de bentonita (B).....	85
Tabela 5.14. Desdobramento da matéria seca (MS) da casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹).....	86
Tabela 5.15. Resumo da análise de variância para matéria seca (MS) das folhas, caules, raízes, grãos, casca e total das plantas de feijão, submetida aos tratamentos, doses de cobre (Cu) e doses de bentonita (B).....	87
Tabela 5.16. Desdobramento da matéria seca (MS) das folhas, caules, raízes, grãos, casca e total das plantas de feijão submetida aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹).....	88
Tabela 5.17. Resumo da análise de variância da concentração do zinco nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão cultivado nas unidades experimentais que receberam doses crescentes de zinco e doses crescentes de bentonita.....	89
Tabela 5.18. Resumo da análise de variância para a eficiência de translocação do zinco, submetida aos tratamentos teor do zinco (Zn) e doses de bentonita (B).....	91
Tabela 5.19. Resumo da análise de variância para acúmulo do zinco nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão submetido aos tratamentos, doses de zinco (Zn) e doses de bentonita (B).....	92
Tabela 5.20. Desdobramento do acúmulo do zinco na casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹).....	93

Tabela 5.21. Resumo da análise de variância da concentração do cobre nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão cultivado nas unidades experimentais que receberam doses crescentes de bentonita e doses crescentes de cobre.....	96
Tabela 5.22. Desdobramento da concentração do cobre nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹).....	97
Tabela 5.23. Resumo da análise de variância para acúmulo do cobre nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos doses de bentonita (B) e doses de cobre (Cu).....	98
Tabela 5.24. Desdobramento do acúmulo do cobre nas folhas, raízes, e casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg ⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha ⁻¹).....	99
Tabela 5.25. Resumo da análise de variância para a eficiência de translocação do cobre, submetida aos tratamentos, doses de bentonita (B) e teor do cobre (Cu).....	100

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Caracterização química da amostra de bentonita utilizada nos experimentos I, II e III.....	28
Quadro 4.2. Constituintes químicos da bentonita determinados por fluorescência de raio X.....	29
Quadro 4.3. Caracterização química, física e físico-química do Argissolo utilizado nos experimentos II e III.....	32
Quadro 5.1. Equações de Langmuir ($x/m = k_1 b_1 C / 1+k_1 C$) e Freundlich ($x/m \doteq k_F C^{1/n}$) e coeficientes de correlação referentes aos dados de adsorção de zinco e cobre por bentonita com diferentes granulometrias nos pHs 4, 5 e 6.....	44
Quadro 5.2. Constantes de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de zinco pela bentonita com diferentes granulometrias ($\leq 0,5\text{mm} - G1$ e $\leq 2\text{mm} - G2$), nos pHs 4, 5 e 6.....	54
Quadro 5.3. Constantes de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de cobre por bentonita com diferentes granulometrias nos pHs 4, 5 e 6.....	55

RESUMO

REMEDIAÇÃO DE UM ARGISSOLO CONTAMINADO POR ZINCO E COBRE COM O USO DA BENTONITA

A contaminação dos solos por metais pesados tem sido um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas em função da alta toxicidade, razão por que a ciência busca alternativas que possam impedir ou pelo menos minimizar os efeitos poluidores desses metais ou, ainda, remediar os ambientes já contaminados. Assim, vários estudos utilizando matérias adsorventes estão sendo conduzidos como forma de reduzir os efeitos poluidores desses metais. É importante conhecer o processo de adsorção de metais pesados por minerais de argila, uma vez que estes são capazes de imobilizar referidos metais. No presente trabalho avaliou-se, através de três experimentos, a capacidade da bentonita na remediação de solos contaminados com zinco e cobre. O primeiro experimento consistiu no estudo da adsorção desses metais pela bentonita, em pH 4, 5 e 6, utilizando-se os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. A partir de experimentos tipo "batch" foram elaboradas isotermas de adsorção com quantidades crescentes de zinco e cobre (5; 10; 20; 30; 50; 100; 150 e 200 mg L⁻¹); o segundo experimento consistiu no estudo da mobilidade de zinco e cobre em colunas de lixiviação, preparadas com solo e doses crescentes de bentonita (0; 30 e 60 t ha⁻¹). Os parâmetros de transporte foram calculados através do modelo computacional DISP. No último experimento avaliou-se, em casa de vegetação, o efeito das doses de zinco e cobre (50; 250 e 450 mg kg⁻¹) e de bentonita (0; 30 e 60 t ha⁻¹), adicionados ao solo, na produção de fitomassa e composição mineral do feijoeiro. Terminado o experimento (65 dias), foram determinadas as concentrações do zinco e do cobre nas partes aéreas e nas raízes das plantas e no solo das unidades experimentais, cujos resultados permitiram concluir que a incorporação de bentonita ao solo aumentou a adsorção do zinco e do cobre e que esta adsorção é dependente do pH da solução; que os modelos de Langmuir e Freundlich se apresentaram adequados para descrever a adsorção desses metais; que o tamanho das partículas da bentonita não influenciou na adsorção e a incorporação de bentonita ao solo contribuiu para diminuir a concentração e o acúmulo dos metais zinco e cobre, nas plantas de feijão-macassar.

Palavras-chave: isotermas, Langmuir, Freundlich, deslocamento miscível, feijão

ABSTRACT

REMEDICATION OF ARGISSOLO POLLUTED FOR ZINC AND COPPER THROUGH THE USE OF BENTONITE

The contamination of soil by heavy metals has been a growing problem to the environment and to the people's health in function of their toxicity, that has induced the science to search alternatives to prevent, or at least, minimize the pollutant effects of those metals or still, remediate the already polluted environment. Thus, several studies using sorbent materials are conducted aiming to reduce the pollution problems produced by the excess of heavy metals. It is important to know the process of adsorption of heavy metals by clay minerals, because these are capable to immobilize such metals. The present study was carried out aiming, through three experiments, to evaluate the ability of the bentonite clay on the remediation of soils contaminated with zinc and copper. The first experiment consisted in studying the adsorption of these metals by bentonite at pH 4; 5 and 6, using the mathematical models of Langmuir and Freundlich. Adsorption isotherms were elaborated from batch adsorption assays, with increasing zinc and copper concentrations (5; 10; 20; 30; 50; 100; 150 and 200 mg L⁻¹); the second experiment consisted in studying the zinc and copper mobility through leaching columns, prepared with soil and increasing bentonite levels (0; 30 and 60 t ha⁻¹). The transport parameters were calculated using the computer model DISP. Finally, a greenhouse experiment was conducted to evaluate the effects of zinc and copper (50; 250 and 450mg kg⁻¹) and bentonite (0; 30 and 60 t ha⁻¹) added to the soil, on the phytomass production and mineral composition of a bean plant (*Vigna unguiculata*.L.). At the end of the experiment (65 days) the phytomass and the content of zinc and copper in the aerial part, in the roots and in the soil were determined. It was observed that the adsorption of the elements increased with the bentonite application being dependent of the pH of the solution; the two studied models are appropriate to describe the zinc and copper adsorption for the bentonite; the granulometric size of the bentonite does not influence the metals adsorption and that the application of bentonite to the soil contributed to the decrease the concentration and accumulation of the heavy metals in the bean plant.

Keywords: isotherms, Langmuir, Freundlich, miscible displacement, bean

I - INTRODUÇÃO

A água, apesar de ser um dos recursos naturais mais preciosos e importantes para a vida, tem sido inadequadamente administrada e utilizada ao longo dos anos. Além disso, com o crescimento acelerado da população, a urbanização das cidades, o desenvolvimento industrial e tecnológico e a expansão das áreas agrícolas, as fontes de águas potáveis disponíveis estão se tornando insuficientes para o consumo, razão pela qual, o uso de águas residuárias provenientes das estações de tratamento de esgotos, vem ganhando importância na irrigação; no entanto, o uso dessas águas, da mesma forma que o uso exagerado de insumos agrícolas e a utilização do lodo de esgoto na agricultura como fonte de nutrientes para as plantas, representam perigosas fontes poluidoras, principalmente no que diz respeito à adição de metais pesados ao solo e à água de boa qualidade. Esses metais, estando na solução do solo, podem ser lixiviados atingindo, assim, o lençol freático e, muitas vezes, os corpos de água, contaminando-os, e/ou podem ser absorvidos pelas plantas, contaminando a cadeia alimentar.

A busca crescente de novas tecnologias para atender às necessidades humanas, tem gerado sérios impasses ambientais. A presença de metais pesados nos efluentes de diferentes tipos de indústrias tem-se tornado um sério problema, tanto de ordem ecológica como tecnológica e econômica. Nos últimos anos a poluição ambiental alcançou níveis alarmantes, fazendo com que o tema, além de ser discutido por cientistas e ambientalistas, também fosse preocupação de toda a sociedade, gerando uma mobilização em prol da preservação do meio ambiente. As legislações no mundo inteiro começaram a se voltar para a proteção dos ecossistemas, o que, juntamente com as fortes pressões dos governos, tem promovido importantes modificações nos processos industriais, minimizando o volume e a toxicidade dos efluentes, estimulando pesquisas nesta área, uma vez que ainda não estão definidos métodos eficientes e de baixo custo.

Um dos problemas que mais afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente de despejos residenciais e industriais, nos quais, geralmente, estão presentes os metais pesados. Por outro lado, a contaminação por esses metais não apresenta efeitos visíveis mas, por ser tão disseminada e por ocorrer de forma regular, pode tornar-se mais importante numa escala global e em longo prazo do que outro tipo de poluição que seja mais visível, o que tem feito com que a ciência procure alternativas que possam impedir, ou pelo menos minimizar, os

efeitos poluidores desses metais ou, ainda, remediar os ambientes já contaminados. Neste contexto, diversos procedimentos têm sido propostos para reduzir a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados, entre eles o processo de adsorção desses metais por superfícies adsorventes, como é o caso dos minerais de argila.

As bentonitas, um argilo-mineral composto, predominantemente de esmectita, são encontradas em grandes depósitos no município de Boa Vista, Estado da Paraíba, e aquelas com qualidade inferior para uso na indústria, por serem menos comercializadas, acabam ficando acumuladas nos pátios das empresas mineradoras.

A necessidade de diminuir a biodisponibilidade e mobilidade dos metais pesados no sistema solo-água-plantas, a possibilidade de utilizar a bentonita bofe e o fato dos estudos sobre a contaminação desse sistema por metais pesados serem, ainda, recentes e escassos no Brasil, tudo isso faz com que se deslumbre a possibilidade de uso desse argilo-mineral na remediação de ambientes poluídos com tais metais melhorando, desta forma, sua qualidade para uso na agricultura.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade da bentonita na remediação de solos contaminados com zinco e cobre.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a adsorção dos metais zinco e cobre pela bentonita, através das isotermas de adsorção desses metais;
- Avaliar o efeito da bentonita na mobilidade de zinco e cobre em colunas de lixiviação;
- Avaliar o efeito da bentonita na adsorção dos metais, afetando assim sua disponibilidade para as plantas.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Bentonita

Em várias regiões do Brasil tem-se depósitos de montmoriloníticas, sendo o estado da Paraíba, atualmente, o principal produtor dessas argilas. No município de Boa Vista, seis empresas operam cerca de doze minas, das quais são retiradas, as argilas montmoriloníticas em maior abundância, que são utilizadas por indústrias beneficiadoras (GOPINATH et al., 2003). O Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM estimou no ano de 2000, em 16 milhões de toneladas de bentonita. A quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida neste estado representa 96% da produção nacional, tendo sido produzidas, no ano de 2000, aproximadamente 300.000 toneladas de bentonita bruta e 150.000 toneladas de bentonita beneficiada (AMORIM & PEREIRA, 2006).

As bentonitas possuem propriedades únicas e importantes que lhes dão grande valor comercial na descoloração de óleos, como aglomerantes de areias de moldagem para fundição, fluidos para fundição de poços, como agente plastificante e emulsificante em cerâmicas, farmácia e cosmetologia, como agente impermeabilizante de solos e barragens, entre outras (GRIM, 1968). Devido à sua alta capacidade de troca catiônica, pode ser usada como condicionador químico e físico de solos, como já foi comprovado por Chaves et al. (1999) e Tito, et al. (2001).

O termo bentonita é empregado para designar o mineral de argila composto predominantemente de esmectita, usualmente conhecida como montmorilonita. As bentonitas são um aluminossilicato do tipo 2:1 que apresentam, na sua estrutura cristalina, uma camada octaédrica de óxidos de alumínio entre duas camadas tetraédricas de óxido de silício, unidas entre si por oxigênios comuns (SARMENTO & BELLO, 2001). É encontrada em cores diferentes, caracterizando assim sua utilidade para objetivos determinados. Variam na coloração do branco ao cinza, amarelo, verde, azul e preto, mas é, talvez mais frequente amarelo ou um verde amarelo. Frequentemente, uma cor amarela se desenvolve no afloramento intemperizado, o qual pode ter propriedades físicas bastante diferentes daquelas do material novo. As bentonitas da cor verde, cinza e marrom, alcançam maiores preços no mercado por serem as mais procuradas. As de cores amarela e creme, regionalmente chamadas “bofe”, são menos procuradas e, conseqüentemente, alcançam preços bem mais baixos

(SOUZA SANTOS, 1976). Atualmente, é possível encontrar apenas três variedades de argila bentonita em quantidades viáveis para exploração: as argilas Chocolate, Bofe (argila de cor creme clara) e Verde-lodo. As duas últimas podem ser encontradas em grande quantidade mas, ao contrário da Chocolate, são consideradas argilas de qualidade inferior (AMORIM & PEREIRA, 2006).

As propriedades individuais das bentonitas variam enormemente e nem todas elas são adequadas para uso comercial. No entanto, muitas bentonitas possuem propriedades que as tornam adequadas a um uso particular, embora não possam ser usadas inteiramente para outros fins. A causa da variação nas propriedades reside fundamentalmente na composição da própria esmectita e no caráter dos íons permutáveis (GRIM, 1968).

As argilas bentoníticas são expansivas, carregadas predominantemente com cargas elétricas negativas apresentando elevada capacidade de troca catiônica (CTC). De acordo com Silva et al. (2002) a CTC dessas argilas pode variar entre 70 e 90 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ de argila enquanto para Rossetto et al. (2008) esta CTC está na faixa de 60 a 170 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ de argila.

Em geral, os minerais de argila são considerados como sendo a parte ativa dos solos, influenciando a retenção e movimentação de água no solo, a adsorção e troca catiônica (MEURER, 2004), sendo esta última o mecanismo da adsorção mais importante a ser considerado para os poluentes inorgânicos, tais como os metais pesados. Assim sendo, as bentonitas, tal como outros minerais de argila, vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais adsorventes alternativos (De LEON et al., 2001) e no tratamento de efluentes industriais (De LEON et al., 2002).

Nos últimos anos estudos vêm sendo aprofundados em relação às propriedades das bentonitas como sorventes alternativos, devido ao baixo custo, fácil obtenção e propriedades desses materiais. Referidos estudos também têm mostrado a influência com que o pH do meio e o tamanho da partícula de bentonita exercem na sua capacidade em adsorver metais pesados (SANTOS et al., 2002; RODRIGUES et al., 2004; LACIN et al., 2005).

Salvatte et al. (2008), verificaram, estudando a adsorção de cobre através de bentonita nacional, que as propriedades físicas e a granulometria exerceram influência na adsorção do cobre. Sousa et al. (2008), estudando a capacidade de remoção do chumbo utilizando argila nacional como adsorvente, obtiveram 100 % de remoção do

elemento, fato explicado pela alta capacidade de adsorção e pela afinidade da argila pelo metal. Almeida Neto et al. (2008) estudando a adsorção de cobre pela bentonita Bofe e Verde-lodo, verificaram que essas argilas apresentaram quantidades adsorvidas de metal em torno de 8,26 mg/g de adsorvente com o valor médio de percentagem de remoção de 80,86%.

3.2 – Metais pesados

Metais pesados são definidos como elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22. A definição baseada na densidade diz que são considerados metais pesados os elementos químicos e suas formas iônicas que possuem massa específica $\geq 6,0 \text{ g.cm}^{-3}$ (ALLEONI et al., 2005 a).

A expressão "metais pesados", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida. Tem-se utilizado, em diversas publicações, o termo "elementos traço" (GUILHERME et al., 2005).

A poluição de natureza inorgânica originada principalmente pela presença de efluentes contendo metais pesados é, atualmente, um dos mais sérios problemas na área ambiental. Esses metais são tóxicos, até mesmo em baixíssimas concentrações, e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, descartando-se a possibilidade de sua descarga junto à rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. Esses metais reduzem a capacidade autodepurativa das águas devido à ação tóxica exercida sobre os micro-organismos, os quais são responsáveis pela decomposição dos materiais orgânicos lançados nas águas (AGUIAR et al., 2002). A preocupação com os metais pesados provenientes de fertilizantes minerais tradicionais ou de fontes alternativas torna-se muito maior quando se pensa na adubação de plantas utilizadas diretamente na alimentação humana, como as hortaliças e os grãos (ALCARDE & RODELLA, 2003).

As principais fontes de poluição ambiental são: lançamentos de efluentes provenientes de processos industriais (indústria metalúrgica, fábricas de fertilizantes, indústrias químicas, indústrias de couros), emissões atmosféricas (provenientes da combustão de carvão e combustíveis fósseis), bem como das práticas agrícolas, pelo uso cada vez mais intenso de fertilizantes, pesticidas e resíduos urbanos (AZEVEDO et al., 2004).

Quando a poluição por metais pesados atinge as águas, todo o ecossistema daquele local será contaminado pois, através destas, os metais pesados poderão ser absorvidos pelas plantas, algas e microalgas que são as bases de quase todas as cadeias alimentares podendo, inclusive, chegar ao homem. Segundo Wowk & Melo (2005), as principais preocupações quanto aos efeitos dos metais pesados são: a participação dos mesmos na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acumulação no solo, alterações da atividade microbiana e contaminação dos recursos hídricos.

A maioria dos metais pesados é essencial aos seres humanos, aos animais e aos vegetais superiores como, por exemplo, Co, Cu, Mn, Fe, Zn, Ni, entre outros, enquanto o Cd, Hg e Pb não apresentam nenhuma função biológica, porém tanto os metais essenciais como os não-essências causam, em doses excessivas, problemas ao metabolismo dos seres vivos (McBRIDE, 1994). De acordo com o ministério da saúde, MS 518/04 são considerados tóxicos os teores acima de 2,0 e 5,0 mg/L de cobre e zinco contidos na água, respectivamente.

3.2.1 – Zinco

O zinco (Zn) é um elemento do grupo 2B da tabela periódica, número atômico: 30, peso atômico: 65,38 e densidade: 7,14.

A adição de zinco no solo se dá, na maioria das vezes, através dos resíduos e efluentes de indústrias e mineração como também pela aplicação de fertilizantes à base de zinco (TORRES & GAMA, 2006).

Em virtude da solubilidade relativamente alta dos compostos de zinco, a precipitação não é seu principal mecanismo de retenção em solos. Para Jesus (2004), o zinco é fortemente adsorvido por argilo-minerais, carbonatos e óxidos, sobretudo em pH > 7,7, quando o elemento é então hidrolisado. Entretanto, as reações de adsorção do zinco com a superfície do solo podem ser afetadas devido à formação de complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos (COELHO et al., 2003).

Solos com teores de zinco abaixo de 10 a 20 mg kg⁻¹ são considerados deficientes, enquanto aqueles com níveis entre 25 a 150 mg kg⁻¹ apresentam o metal em quantidades ideais à nutrição das plantas. Quando a concentração atinge patamares maiores que 400 mg kg⁻¹, passa a ser tóxico às plantas (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

Segundo Paganini et al. (2004), na planta o zinco é facilmente translocado e a sua

toxicidade é afetada pelo pH e quantidade de matéria orgânica do solo. Segundo este autor, o zinco é teoricamente, tóxico à planta acima de 10 mg L^{-1} na solução do solo.

Fageria (2000), entretanto, estudando os níveis adequados e tóxicos do zinco em algumas culturas, encontrou valores diferentes dos acima citados. O autor observou que os níveis tóxicos de Zn no solo obtidos com base na redução de 10 % na produção, foram de 70, 57, 110, 59 e 40 mg kg^{-1} de solo, respectivamente para arroz, feijão, milho, soja e trigo, enquanto os níveis adequados de Zn no solo para as citadas culturas foram de 5; 0,7; 2; 0,8 e $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

3.2.2 - Cobre

O cobre (Cu) ocorre naturalmente em toda a crosta terrestre e pequenas quantidades são necessárias para o desenvolvimento das plantas. A maior parte do cobre nos solos se encontra na forma insolúvel, com baixas concentrações nas formas biodisponíveis. Este elemento na forma solúvel (cobre na solução do solo) se encontra, em geral, preso aos ligantes inorgânicos (por exemplo, Cl^- e SO_4^{2-}) ou orgânicos, formando complexos e quelatos estáveis (PAGANINI et al., 2004); somente uma pequena fração ocorre na forma livre como íon Cu^{+2} e este é menos prontamente translocado para a planta do que o zinco.

O cobre é um elemento que se move vagarosamente no solo, comumente, na forma de complexo orgânico e permanece na superfície do mesmo (PAGANINI et al., 2004). Sua baixa mobilidade afeta diretamente a disponibilidade e ambas são afetadas por diversos fatores, entre os quais a composição química, física e mineralógica, a quantidade de matéria orgânica e o pH do solo (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). Baixos teores de matéria orgânica nos solos provavelmente dão origem a maiores teores de cobre na solução do solo (KOPITTKKE et al., 2009).

De acordo com Carvalho (2006), ambientes ácidos determinam maior mobilidade do Cu enquanto em pH acima de seis favorece sua retenção. Casagrande et al. (2004), também encontraram efeito significativo do pH na retenção de cobre. Para, Silveira et. al. (1999), em solos com valores de pH elevados o cobre pode formar hidróxidos e se precipitar.

A toxicidade do cobre na planta ocorre acima de 10 mg/l , e sua toxicidade é afetada pelo pH e quantidade de matéria orgânica (PAGANINI et al., 2004). Segundo Martinez & Motto (2000), o valor do pH 5,5 é o limite mínimo para a toxidez do cobre, ou seja,

um pH abaixo deste limite o metal fica mais móvel e mais biodisponível.

3.3 – Adsorção

O solo, por ser um sistema dinâmico e complexo, é passivo de um conjunto de reações químicas que ocorrem nas superfícies dos colóides. Essas reações compreendem fenômenos de adsorção/dessorção, precipitação e complexação (MEURER, 2004).

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Dessorção é o processo em que o íon retido (soluto) é liberado das partículas de solo para a solução (MEURER, 2004). Por outro lado, a sorção química corresponde ao processo em que o soluto é incorporado à partícula sólida por uma reação química.

As forças que atraem o soluto da fase líquida para a superfície das partículas sólidas podem ser físicas ou químicas (MELO & BOSCOV, 1998). A força de retenção dos íons, na interface sólido-solução, é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas. Em geral, íons adsorvidos através de ligações do tipo covalente ou iônica são mais fortemente retidos do que íons adsorvidos por forças físicas de van der Waals (MEURER, 2004).

A adsorção específica envolve mecanismo de formação de complexo interno de superfície (PIERANGELI et al., 2001). Por outro lado, a adsorção não-específica envolve mecanismos de formação de complexo-externo. Os complexos de esfera interna são tanto de natureza covalente como iônica e se ligam muito mais fortemente que os complexos de esfera externa (SPOSITO, 1982).

De acordo com Meurer (2004) a adsorção específica (quimiossorção) de íons envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de superfície de esfera-interna. Os cátions metálicos que podem ser adsorvidos desta forma se ligam aos grupos funcionais de superfície sem a interposição das moléculas de água; para Sodré et al. (2001), formam, portanto, um complexo de esfera-interna, não sendo, assim, cátions trocáveis. Cátions metálicos, como o Cu^{2+} e o Zn^{2+} , podem ser adsorvidos na forma de

complexo de esfera-interna, afetando sua disponibilidade para as plantas. É desejável que metais e outros íons e moléculas poluentes do ambiente formem complexo de esfera interna com os grupos funcionais de superfície do solo, pois é uma forma de reduzir sua mobilidade no perfil do solo e os impactos no ambiente (MEURER, 2004).

Diversos procedimentos têm sido propostos para reduzir a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados, entre eles o processo de adsorção por superfícies adsorventes, como é o caso dos minerais de argila (RODRIGUES et al., 2004; CHUI, 2005; LACIN et al., 2005). Dentre os processos voltados para a recuperação de metais, a adsorção tem sido muito utilizada, principalmente pela sua eficiência (RUEDA et al., 2008), especificidade e também pela possibilidade de se trabalhar em baixas concentrações (VASCONCELOS et al., 2008). Segundo Pierangeli et al. (2009), o aumento na adsorção de metais pesados na superfície das partículas adsorventes pode ser uma forma de reduzir sua mobilidade no perfil dos solos e, conseqüentemente, seus impactos ambientais.

A biodisponibilidade desses poluentes nos solos depende da sua interação com as fases sólidas e aquosas do sistema, ou seja, reações como: adsorção/dessorção, troca de íons e precipitação, as quais são governadas pelos atributos do solo e composição da solução do solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Assim, o estudo da adsorção pode oferecer subsídios para a previsão de fitotoxidez e da possível contaminação do lençol freático por esses elementos (ARAÚJO et al., 2002).

A adsorção tem sido apontada como método alternativo e muito utilizada na remoção de metais pesados. Pesquisas têm sido realizadas no intuito de encontrar processos e também adsorventes mais eficientes e de baixos custos. Nos últimos anos, as argilas vêm sendo muito utilizadas na remoção desses metais pesados (BHATTACHARYYA & GUPTA, 2007), em especial a bentonita, que é uma argila encontrada em abundância, de baixo custo e cuja capacidade natural de adsorção vem sendo pesquisada. Vasconcelos et al. (2008) e Rueda et al. (2008) têm comprovado a eficácia da bentonita na remoção de metais pesados em meio aquoso. Dentro deste princípio, Sanchez et al. (1999b), estudando a capacidade de alguns minerais silicatados em adsorver metais pesados presentes em águas residuárias, verificaram que a bentonita, dentre outros minerais de argila, foi a que apresentou maior capacidade de adsorção de Zinco. Santos et al. (2002), comparando o uso das argilas bentonita e vermiculita, mostraram que essas argilas adsorvem metais pesados; no entanto, a vermiculita é mais eficaz que a bentonita na remoção de cobre, ao contrário de De Leon

et al. (2001), que verificaram que a capacidade de acumulação de cobre pela bentonita foi superior à de outros materiais adsorventes.

Vasconcelos et al. (2008), estudando a remoção de metais pesados com argila nacional, concluíram que ela se apresentou promissora como adsorvente em tratamentos de efluentes sintéticos. Segundo Bhattacharyya & Gupta (2007), a ativação ácida da argila montmorilonítica promove uma remoção maior de íons metálicos em comparação com a argila natural, devido ao aumento da área superficial e do volume de poros. Para Abollino et al. (2008) a escolha do tipo de argila montmorilonita ou vermiculita na adsorção de íons metálicos dependerá do tipo e da composição do efluente em estudo.

Chui (2005), estudando as propriedades de retenção do Cd(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II) e Cr(III) pela vermiculita em pH 5, verificou que o Cr e o Pb nas concentrações de $4,2 \times 10^3$ e $6,3 \times 10^3$ mols dm^{-3} , foram 100 % retidos e que o Cd e o Ni foram retidos com mais de 90 %. Casagrande et al. (2008), estudando adsorção em concentrações crescentes de Zn (0-80 mg L^{-1}), utilizando soluções de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01; 0,1 e 1 mol L^{-1} e 5 mg L^{-1} de Zn, submetidas à variações de pH (3-8), verificaram que a adsorção máxima variou de 59 a 810 mg kg^{-1} , com o coeficiente de afinidade sendo maior em subsuperfície (0,13-0,81 L kg^{-1}) do que em superfície (0,01-0,34 L kg^{-1}). Alleoni et al. (2005 b), estudando a adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em concentrações crescentes de Zn (0-800 mg dm^{-1}) obtiveram valores de adsorção máxima para Cd de 21,5 a 3333,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ e para o Cu de 434,8 a 1666,6 $\mu\text{g g}^{-1}$.

3.3.1 – Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam a descrição quantitativa da relação entre a massa da substância adsorvida pelo sólido (adsorvente) e a concentração da substância na solução em equilíbrio. Em outras palavras, são equações matemáticas que descrevem as relações entre as quantidades de determinado elemento químico adsorvido e a quantidade que permaneceu na solução de equilíbrio (DIAS et al., 2001).

Dentre as várias formas de isotermas conhecidas para descrever o processo de adsorção, a mais simples é a forma linear, a qual é baseada nas leis de Henry, porém muitos poluentes inorgânicos são retidos de forma não linear. Giles et al. (1974), dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial (β); essas classes são nomeadas isotermas do tipo S (“Esferoidal”), L (“Langmuir”), H (“Alta afinidade”) e C (“Partição contínua”), apresentadas na

Figura 3.1.

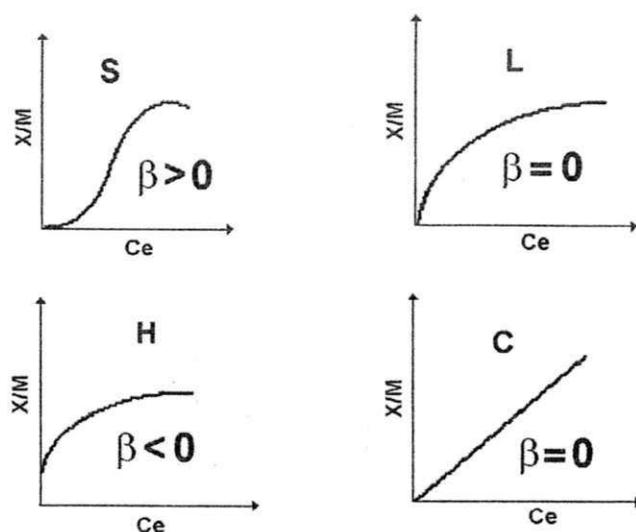


Figura 3.1. Classificação das isothermas de adsorção relacionando-se massa do elemento adsorvido por massa do solo (x/m) com a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (C_e) e a inclinação inicial da curva (β) (adaptado de FALONE & VIEIRA, 2004)

Isothermas do tipo S – inclinação não linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida em que o número de moléculas adsorvidas aumenta, sinal de que houve uma associação entre moléculas adsorptivas chamadas adsorção cooperativa.

Isothermas do tipo L - inclinação não linear e côncava em relação à abscissa; neste caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

Isothermas do tipo H - constituem uma particularidade da isoterma do tipo L e são observadas quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Isothermas do tipo C - Correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva aspecto linear.

Na adsorção, o pH, a temperatura e principalmente o tipo de adsorvente, são parâmetros que influenciam a forma da isoterma.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, ser representadas frequentemente, por equações simples que relacionam, de forma direta o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato; as mais utilizadas no estudo da adsorção são as de Freundlich, Langmuir, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, BET.

Desses modelos, um que é bastante usado para descrever a adsorção de íons, moléculas ou substâncias nas superfícies do solo, é a equação de Freundlich (Equação 3.1).

$$x/m = K C^{1/n} \quad (3.1)$$

em que: x é a massa do elemento adsorvido (mg); m é a massa da fase sólida adsorvente (g); K e n são constantes determinadas empiricamente (BOWMAN et al., 1981); C é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg L^{-1}) e x/m é a quantidade de íon adsorvido por massa de solo (mg g^{-1}).

Quando o parâmetro $1/n$ é igual a 1, as isotermas se tornam lineares; para $1/n < 1$ são do tipo L e $1/n > 1$ são do tipo S.

O expoente $1/n$ está relacionado com a intensidade de adsorção. O parâmetro n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável à adsorção. Valores de n de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (FRITZ & SCHLUNDER, 1981).

A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai sendo coberta pelo soluto. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (SASTRE et al., 2006).

Uma das limitações da equação de Freundlich desenvolvidas empiricamente, é que não prediz a capacidade de adsorção máxima do solo para a substância em estudo (MEURER, 2004). Atualmente, é muito utilizada para descrever a adsorção de pesticida em solos.

A equação de Langmuir permite estimar o valor da constante relacionada à energia da ligação entre o elemento ou composto e o adsorvente, além de estimar sua adsorção máxima (DIAS et al., 2001). Este modelo descreve com facilidade o processo de

adsorção de íons no solo permitindo obter-se parâmetros a serem relacionados com as propriedades deste solo (NASCIMENTO & FONTES, 2004). De acordo com Dias et al. (2001), a equação de Langmuir, se baseia nas suposições de que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, a adsorção é constante e independe da extensão da cobertura da superfície; ela ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto e a adsorção se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. Quando aplicada a minerais, sedimentos e solos ela é usada na forma:

$$x/m = K_L bC / 1 + K_L C \quad (3.2)$$

em que: x é a massa do elemento adsorvido; m é a massa da fase sólida adsorvente; K_L é o parâmetro ligado à afinidade do adsorvente pelo adsorvato, que está relacionada à energia livre de adsorção; b é a adsorção máxima; C é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg L^{-1}) e x/m é a quantidade de íon adsorvido por unidade de peso do solo (mg g^{-1}).

A literatura tem mostrado que os modelos de Freundlich e Langmuir linearizados se ajustam bem para a adsorção dos metais Cu, Ni e Pb. Segundo Silveira & Alleoni (1999), o modelo de Langmuir não é capaz de descrever a adsorção de Cd e Zn; em discordância, Dias et al. (2001), estudando a adequação das equações de Freundlich e Langmuir, para a adsorção de Cádmio, verificaram que as duas equações se adequaram bem aos valores de Cádmio adsorvido pelo solo, principalmente em concentrações superiores a 50 mg dm^{-3} . Da mesma forma, Salvatte et al. (2008), concluíram que tanto a isoterma de Langmuir como a de Freundlich representaram satisfatoriamente a adsorção de cobre em argila, corroborando com Alleoni et al. (2005 b), que obtiveram ajustes satisfatórios utilizando o modelo de Langmuir para os metais cádmio e cobre.

3.3.2 – Efeito do pH do solo na adsorção dos metais

O pH tem grande influência na adsorção de metais pesados visto que, em conjunto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre a forma iônica e hidrolisada dos metais. Quando ocorre variação do pH do solo, ocorre também uma mudança da carga elétrica na superfície adsorvente em virtude da protonação e desprotonação. A variação

do pH afeta diretamente as características dos componentes minerais e orgânicos da fase sólida, cujas cargas são dependentes do pH, determinando a reatividade dos grupos funcionais de superfície, como o carboxil (-COOH), hidroxil (-OH), óxidos de ferro (Fe]-OH), óxidos de alumínio (Al]-OH), e silanol (Si]-OH); tais grupos originarão as cargas positivas ou negativas através da adsorção ou dessorção de prótons (íons H^+) ou de íons hidroxil (OH^-) pelos grupos funcionais de superfícies (MEURER, 2004).

Os efeitos do pH nos processos de adsorção, na solubilidade e na mobilidade dos metais pesados no solo, são bastante conhecidos. Araújo et al. (2002), quando estudaram a adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn em diversas classes de solos do Brasil, verificaram que houve maior mobilidade dos metais em pH baixo. Segundo Sodré et al. (2001), ambientes ácidos favorecem a mobilidade dos metais enquanto em condições neutras, pH acima de 6, favorecem a retenção. Resultados semelhantes foram obtidos por Aguiar et al. (2002), que na faixa de pH entre 4 a 7, encontraram uma taxa de remoção que permaneceu relativamente constante e na região de pH neutro a alcalino, a taxa de remoção do metal aumentou abruptamente, correspondente à região onde ocorre a adsorção química. Conforme Pierangeli et al. (2001), pequenas variações de pH podem causar grandes modificações na disponibilidade de metais e, conseqüentemente, na sua absorção pelas plantas.

Em geral, o aumento do pH do meio favorece a adsorção dos metais (PIERANGELI et al., 2001; ARAÚJO et al., 2002; CASAGRANDE et al., 2004; MUSTAFA et al., 2004). O contrário ocorre com a força iônica que, ao aumentar, diminui a adsorção dos metais (SÁNCHEZ et al., 1999 a; SÁNCHEZ et al., 1999 b; CASAGRANDE et al., 2004). De acordo com Andreoli et al. (2003), o pH limitou a mobilidade e disponibilidade dos metais pesados em Latossolos tratados com biossólidos.

3.4 – Movimento da água e solutos do solo

O conhecimento do estado de energia da água num meio poroso, é muito importante, haja vista que permite saber se o líquido se encontra em equilíbrio ou se movendo em determinada direção; é relevante, também, quantificar este movimento (PREVEDELLO, 1996).

A quantificação do movimento da água em um meio poroso foi estabelecida

primeiro, por Darcy (1856), cuja lei diz que: o volume de água que passa em determinada área e tempo (densidade de fluxo) é dependente das características do solo e do fluido, representadas pela condutividade hidráulica e pelo gradiente hidráulico existentes no solo (CARVALLO GUERRA, 2000).

$$q = Q/At = -K \Delta\Psi/L \quad (3.3)$$

De acordo com Prevedello (1996), sua forma diferencial se apresenta como:

$$q = - K. dh/ds \quad (3.4)$$

na qual q é a densidade de fluxo (m/s); K é condutividade hidráulica (a constante de proporcionalidade entre a densidade de fluxo e o gradiente hidráulico, m/s); e dh/ds , o gradiente de potencial hidráulico (a força responsável pelo movimento do líquido no meio poroso, m/m); h é a energia da água por unidade de peso (ou potencial hidráulico, m); e s é uma coordenada de posição (m). O sinal negativo é para indicar que o sentido do movimento é contrário ao do gradiente do potencial hidráulico.

A condutividade hidráulica (K) é um parâmetro inversamente proporcional à resistência que um meio oferece ao escoamento de um fluido devido a um gradiente hidráulico. Segundo Oliveira (2002), a condutividade hidráulica é um parâmetro relevante no que se refere ao transporte de contaminantes visto que, ela representa a maior ou menor resistência que o meio oferece à percolação da água e, conseqüentemente, aos contaminantes dissolvidos.

A quantificação do movimento da água é de fundamental importância para a edição do movimento de fertilizantes, metais pesados, nitratos e outros elementos dentro do solo; portanto, o movimento de íons solúveis no solo está altamente dependente do movimento da água. O movimento de água no solo é um dos assuntos mais estudados na física do solo em razão principalmente da sua importância relacionada à disponibilidade de água para as plantas e ao transporte de solutos no solo (ENGLER, 2007).

A dinâmica da água e dos metais no solo é muito complexa e altamente afetada por diversos fatores, em que os principais são: a composição físico-química e mineralógica do solo, a matéria orgânica e pH (McBRIDE et al., 1997). Sabe-se que a maior ou menor mobilidade dos metais pesados será determinada pelas características

do solo, como conteúdo original do metal, textura, teores e tipos de argila, pH, capacidade de troca de cátions (CTC) e teor de matéria orgânica, entre outros, que influenciarão as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). Segundo Matos et al. (2001), geralmente a mobilidade dos metais é maior em solos arenosos e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e baixo teor de matéria orgânica e de argila.

A mobilidade de solutos no solo está inversamente relacionada com a condição de adsorção dos solutos à fração sólida ou ao favorecimento à precipitação

O movimento de solutos no solo envolve alguns mecanismos de transporte, como os processos de convecção (fluxo de massa), difusão e dispersão (ENGLER, 2007). Para Gonçalves (2007) o transporte de solutos se resume em dois processos básicos; na convecção e na difusão-dispersão hidrodinâmica. A convecção é o processo pelo qual a água subterrânea carrega os solutos dissolvidos, cuja quantidade transportada depende de sua concentração, do volume de água fluindo e da sua velocidade.

O mecanismo de difusão-dispersão hidrodinâmica engloba o mecanismo de dispersão mecânica e o transporte por difusão. À medida em que o soluto se movimenta no meio poroso, o processo de dispersão age, diluindo o soluto, isto é, reduzindo sua concentração (CARVALHO et al., 1999). A difusão é o processo pelo qual as espécies moleculares e iônicas dissolvidas na água se movem devido a um gradiente de concentração, indo das áreas de maior para as de menor concentração (GONÇALVES, 2007).

O processo de migração e retenção de poluentes no solo é influenciado por diversos fatores relacionados ao fluido percolante, ao próprio solo e às condições ambientais: o tipo de solo, a mineralogia, a CTC, as espécies de cátions adsorvidos, a velocidade de percolação, o teor de matéria orgânica, a concentração do contaminante, a presença de outras substâncias na solução percolante, as condições hidrogeológicas, a temperatura e o pH do meio (JESUS, 2004). É imprescindível conhecer as propriedades e as interações existentes entre substâncias químicas e o meio, tal como sua movimentação e persistência no solo, para prever os riscos de contaminação e os impactos que ela pode causar ao meio ambiente. A compreensão deste processo é relevante para a ciência, no sentido de estabelecer práticas de manejo orientadas para a prevenção do acúmulo de íons no solo, aumentar a eficiência do aproveitamento de nutrientes pelas plantas ou biologia do solo e para evitar perdas por lixiviação e, conseqüentemente, a contaminação das águas superficiais e subsuperficiais (PAGLIA,

2004). Também é necessário ressaltar que o poder contaminante de um metal pesado pode ser caracterizado pelo seu potencial de movimento no solo (JULIATTI et al., 2002). Este movimento tem sido objeto de numerosas pesquisas (AMARAL SOBRINHO et al., 1998; OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001; JULIATTI et al., 2002; MARTINEZ et al., 2005; MESSIAS et al., 2007).

Prado & Juliatti (2003), estudando a lixiviação em colunas com Cd em duas classes de solos (pH 6), verificaram que não houve presença do metal na água percolada, concluindo que o Cd foi imóvel em um Latossolo Vermelho distrófico e em Nitossolo, apresentando alto nível de acumulação nesses solos. Este fenômeno da adsorção ocorre quando o valor de pH se encontra próximo a neutralidade, formando-se no solo hidróxi-cátions, tais como CdOH^+ ou MnOH^+ e, nessas formas, passam a ser adsorvidos às superfícies dos óxidos de Fe e Al (McBRIDE, 1978).

Inicialmente, o transporte de água e de solutos no solo era representado de forma simplificada; hoje, com o uso de modelos matemáticos, pode-se descrever com precisão este transporte.

3.4.1 – Transporte de solutos no solo, medição

O transporte de solutos no solo pode ser avaliado medindo-se o deslocamento desses fluidos miscíveis através de ensaios de lixiviação.

O sucesso dessas determinações depende do grau de confiabilidade das variáveis de transporte envolvidas. Assim, é oportuna uma determinação precisa dos parâmetros de transportes que influenciam na relação solo-soluto para se obter sucesso na determinação e resolução das equações que permitem se conhecer o deslocamento de solutos no solo. Os parâmetros mais importantes que devem ser determinados para este fim, são: a velocidade da água ou solução percolante, o coeficiente de difusão-dispersão e o fator de retardamento (GENUCHTEN & WIERENGA, 1986).

Em razão do grande número de variáveis que envolvem o transporte de solutos no solo, a utilização de Soft-wares se torna desejável pela rapidez, precisão e por permitir que vários fatores e efeitos sejam contabilizados (MIRANDA, 2001). Ao longo dos anos, vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para descrever o transporte de solutos no solo, entre eles: HYDRUS (KOOL & GENUCHTEN, 1991), WAVE (VANCLOOSTER et al., 1994), CXTFIT (TORIDE et al., 1999), GLEAMS (KNISEL & DAVID, 2000), MIDI (MIRANDA, 2001) e DISP (BORGES JÚNIOR &

FERREIRA, 2006), programa computacional aplicável ao cálculo dos parâmetros de transporte de solutos no solo em deslocamento miscíveis, sendo quatro modelos de transporte de solutos no solo implementados pelo programa: o Modelo 1, que trabalha com a concentração do soluto na fase líquida do solo; o Modelo 2, que trabalha com a concentração do soluto no efluente ou percolado; o Modelo 3 é uma simplificação dos modelos 1 e 2, não considerando o efeito da difusão e, por último, o Modelo 4, que não considera o efeito da difusão e trabalha com o fator de retardamento unitário.

3.4.2 – Parâmetros de transporte

3.4.2.1 – Velocidade da água

Vários fatores relacionados às propriedades do meio poroso e suas interações, influenciam nos parâmetros de transporte dos solutos, dentre eles a velocidade de percolação é muito importante (COSTA, 2002). Segundo Freeze & Cherry (1979) a velocidade de percolação influencia diretamente a retenção de contaminantes, ou seja, quanto maior a velocidade com que o fluido percola através do meio poroso, o contato entre as substâncias dissolvidas nesse fluido e as partículas sólidas do solo é menor e, com isto, reduz o tempo para que ocorram reações químicas. A velocidade de percolação é, portanto, determinante para caracterização dos mecanismos de transporte envolvidos.

O fluxo de massa de um soluto pode ser determinado pela eq. 3. 5.

$$J_m = q C_r \quad (3.5)$$

em que:

J_m – fluxo de massa do soluto no solo, $M L^{-2} T^{-1}$;

q – densidade de fluxo, $L T^{-1}$;

C_r – concentração residente, $M L^{-3}$.

Como a difusão é um processo que resulta do movimento natural de ions e moléculas dissolvidos, o transporte por difusão nos solos tende a diminuir o gradiente de concentração e, em analogia com a lei de Fick, pode ser descrita como:

$$J_d = - \Theta D_m \delta C_r / \delta x \quad (3.6)$$

em que:

J_d = fluxo de difusão do soluto no solo, $M L^{-2} T^{-1}$;

Θ = umidade volumétrica, $L^3 L^{-3}$;

D_m = coeficiente de difusão molecular, $L^2 T^{-1}$;

x = distância, L.

$\delta C_r / \delta x$ = gradiente de concentração do soluto

Devido ao caminho tortuoso do escoamento no meio poroso, o coeficiente de difusão (D_m), no solo é menor do que o coeficiente de difusão da água pura (D_0), podendo ser determinado por:

$$D_m = D_0 \tau \quad (3.7)$$

em que:

τ é um fator de tortuosidade, adimensional.

O processo de difusão ocorre em razão das velocidades de escoamento dos fluidos, dentro de poros individuais e entre poros de diferentes tamanhos, forma e direções, diferirem da velocidade média de avanço do fluido no meio poroso. Resultados experimentais têm comprovado que o transporte dispersivo pode ser descrito por uma equação semelhante àquela da difusão (BORGES JÚNIOR & FERREIRA, 2006).

$$J_h = - \Theta D_h \delta C_r / \delta x \quad (3.8)$$

em que:

J_h – fluxo de dispersão do soluto no solo, $L^2 T^{-1}$;

D_h – coeficiente de dispersão mecânica, $L^2 T^{-1}$.

Em geral, o coeficiente de dispersão mecânica é assumido como sendo uma função da velocidade do fluido.

$$D_h = \lambda v^n \quad (3.9)$$

em que:

λ – dispersividade, L;

v – velocidade média de avanço do fluido nos poros, $L T^{-1}$, aproximada pela razão q/Θ

n – constante empírica de valor, aproximadamente igual a 1.

Deste modo, a velocidade média de avanço do fluido nos poros pode ser obtida da seguinte forma:

$$v^n = D_H / \lambda \quad (3.10)$$

3.4.2.2 - Coeficiente de dispersão-difusão

O coeficiente dispersivo-difusivo, também chamado coeficiente de difusão aparente ou coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal, representa o efeito combinado da dispersão mecânica e da difusão iônica, ou seja, uma junção do movimento da velocidade de deslocamento da solução através de poros individuais e entre poros de diferentes tamanhos, formas e direções. A difusão iônica ocorre em função do gradiente de concentração, independentemente da existência ou não de um movimento do fluido (FETTER, 1993). Em outras palavras, a dispersão mecânica é um processo de mistura mecânica que ocorre em função das variações locais da velocidade de fluxo do fluido dentro do meio poroso (DOMENICO & SCHWARTZ, 1990). Já a difusão iônica é o movimento térmico natural de constituintes dissolvidos que ocorre em razão da existência de gradientes de concentração. Este mecanismo se dá mesmo sem haver gradiente hidráulico (FREEZE & CHERRY, 1979).

Usualmente, a difusão controlará o parâmetro de dispersão hidrodinâmica se o transporte de contaminante estiver ocorrendo em um solo com baixas velocidades de fluxo, podendo a dispersão mecânica ser negligenciada (JESUS, 2004). Segundo Gonçalves (2007), uma velocidade de percolação elevada implica em um coeficiente de dispersão-difusão elevado, ou seja, solos mais arenosos apresentam maior coeficiente de dispersão-difusão que os solos mais argilosos. Valores mais elevados dos coeficientes de dispersão-difusão estão associados a menores inclinações das curvas de efluente e, em contrapartida, ao alargamento da faixa de mistura entre as soluções deslocadora e deslocada no perfil do solo.

Segundo Borges Júnior & Ferreira (2006), ao se aplicar uma solução numa coluna de solo previamente lixiviado com água pura, a interface entre a solução e a água vai

perdendo nitidez à medida que o tempo transcorre em consequência dos efeitos combinados da difusão do soluto e da dispersão hidrodinâmica.

Devido à similaridade entre dispersão e difusão, os coeficientes D_m e D_h passam a ser considerados aditivos.

$$D = D_m + D_h \quad (3.10)$$

em que: D – coeficiente de dispersão-difusão (HILLEL, 1980) ou de dispersão hidrodinâmico longitudinal, $L^2 T^{-1}$; D_m = coeficiente de difusão molecular, $L^2 T^{-1}$ e D_h – coeficiente de dispersão mecânica, $L^2 T^{-1}$.

3.4.2.3 - Fator de retardamento

O fator de retardamento (R) pode ser definido como sendo a capacidade de retenção ou efeito-tampão do solo para o deslocamento de determinado elemento ou composto existente no solo (MATOS et al., 1995). Para Santos (2008), o fator de retardamento representa a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante. Ainda segundo Freeze & Cherry (1979), o fator de retardamento representa a razão entre a velocidade do fluido e a velocidade de transporte para o centro de massa de um soluto reativo. É um parâmetro empírico comumente utilizado nos modelos de transporte de contaminantes para descrever os processos de interação química entre o contaminante e o solo; nestes incluem os processos de adsorção e precipitação, importantes na transferência de poluentes da fase líquida, na qual estão dissolvidos, para a fase sólida, onde ficam retidos. Segundo Campos & Elbachá (1991), o fator de retardamento apresenta tendência em aumentar sempre que diminui a concentração inicial da substância.

O fator de retardamento é obtido da seguinte forma:

Pela combinação das equações 3.5, 3.6, 3.8 e 3.10, obtêm-se a expressão para o fluxo de solutos no solo (J_s):

$$J_s = - \Theta D \delta C_r / \delta x + q C_r \quad (3.11)$$

Substituindo-se a equação 3.11 na equação da continuidade, tem-se:

$$\delta / \delta x (\Theta C_r + \rho S) = - \delta J_s / \delta x \quad (3.12)$$

Chega-se à equação diferencial de transporte

$$\delta / \delta t (\Theta C_r + \rho S) = - \delta / \delta x [(\Theta D \delta C_r / \delta x - q C_r)] \quad (3.13)$$

em que:

S – concentração adsorvida (massa de soluto por unidade de massa de solo);

ρ – massa específica do solo, $M L^{-3}$;

t – tempo, T

Considerando que o escoamento é permanente em um meio homogêneo, ou seja, q constante no tempo e no espaço, a equação diferencial de transporte é resumida:

$$R \delta C_r / \delta t = D \delta^2 C_r / \delta x^2 - v \delta C_r / \delta x \quad (3.14)$$

em que R, o fator de retardamento, é expresso por:

$$R = 1 + \rho k / \theta \quad (3.15)$$

em que: ρ – massa específica do solo ($M L^{-3}$)

k – coeficiente empírico de distribuição ($L^3 M^{-1}$)

θ - teor de água do solo, em base volume ($L^3 L^{-3}$)

De acordo com Genuchten & Wierenga (1986), se não houver interações entre o soluto e o solo (não reativo), o valor de coeficiente de partição (K) é zero e o fator de retardamento se torna unitário; portanto, o soluto é transportado com a mesma velocidade de percolação do solvente. Se R for maior que 1 (um) (solo reativo), esses solutos são transportados a uma velocidade menor do que a do solvente, isto é, significa que apenas uma fração da fase líquida participa do processo de transporte.

O fator de retardamento é uma característica própria do solo em relação a uma substância; pode variar de acordo com diversos fatores: atividade do solo, concentração de substâncias na solução, pH, temperatura e velocidade de percolação, entre outros. O

aumento da velocidade de percolação causa redução no retardamento, pois o tempo disponível para que os processos de transferência ocorram, é menor. Como esses processos não são instantâneos, se a velocidade for relativamente alta o sistema não atinge o equilíbrio e a substância pode não ser retida, resultando em um avanço da frente de contaminação mais rápido que o previsto; por outro lado, quanto menor a velocidade de avanço da solução na coluna de solo maior é o tempo de contato entre os íons e os colóides do solo, podendo haver maior retenção dos solutos causando aumento no fator de retardamento (FREEZE & CHERRY, 1979).

Martinez et al. (2005), estudando a influência do pH sobre os valores dos parâmetros de transporte do zinco e do cobre, verificaram que o aumento do pH resultou no aumento dos fatores de retardamento e do coeficiente de dispersão-difusão do zinco; no cobre este aumento se deu apenas no fator de retardamento.

Além da velocidade da água, do coeficiente de dispersão difusão e do fator de retardamento, o modelo determina ainda o número de Peclet, que é adimensional, utilizado no estudo da difusão; exprime a relação entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão molecular.

$$P = v L / D \quad (3.16)$$

em que:

P - número de Peclet da coluna;

v - velocidade da água no poro, $L T^{-1}$;

L - altura da coluna de solo, L;

D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica

O número de Peclet (Pe) é usado para avaliar a importância relativa dos dois processos dispersivos. Valores pequenos de número de Peclet indicam que o transporte de difusão domina sobre o transporte de convecção. Para maiores valores do número de Peclet, o transporte por convecção domina o de difusão (GONÇALVES, 2007).

O número de volume de poros (np) percolados por uma coluna de solo, é dado pela equação:

$$np = v t / L \quad (3.17)$$

em que:

n_p – número de volume de poros, adimensionais;

v – velocidade de percolação, $L T^{-1}$;

t – tempo de percolação, T;

L – altura da coluna, L.

A partir dos dados de lixiviação dos solutos é determinada a distribuição dos solutos no solo, no tempo e no espaço. Ainda, os ensaios permitem determinar as curvas de passagem, que são curvas traçadas a partir da concentração do soluto no lixiviado e o número de volumes de poros, em que elas tendem a crescer até um ponto máximo para, em seguida, após determinado tempo, decrescerem até se dissipar pelo efeito da diluição (PREVEDELLO, 1996).

3.5 – Efeitos dos metais pesados no Feijão-Macassar

As plantas se constituem no principal ponto de entrada de metais pesados na cadeia alimentar, uma vez que eles são facilmente absorvidos pelas raízes (PAGANINI et al., 2004).

O feijão-macassar [*Vigna unguiculata* (L.) Walp], também conhecido por feijão-caupi ou feijão-de-corda, é uma leguminosa produzida em regiões quentes e semiáridas, de ciclo curto, baixa exigência hídrica, rusticidade para se desenvolver em solos de baixa fertilidade e, por meio da simbiose com bactérias do gênero *Rhizobium*, tem habilidade para fixar nitrogênio do ar. Segundo Freire Filho et al. (2005), o feijão-macassar se adapta razoavelmente às condições adversas de solo, clima e sistema de cultivo em relação a outras leguminosas, porém com baixo rendimento.

No Brasil, o feijão-macassar é cultivado predominantemente no sertão, semiárido da região Nordeste e em pequenas áreas na Amazônia. É uma cultura de destaque na economia nordestina e de amplo significado social, constituindo o principal alimento protéico e energético do homem rural (TEÓFILO et al., 2001).

Ao longo dos anos várias pesquisas têm sido realizadas com o intuito de estudar a produção de matéria seca e de grãos em solos contaminados com metais pesados. Dentro deste contexto, Carvalho (2006) concluiu que o Zn, Cu, Cd e Pb, reduziram a produção de matéria seca da parte aérea de plantas de feijoeiro; no entanto, a produção de grãos pouco foi afetada, com exceção do Cd, que reduziu drasticamente a produção de grãos. Fageria (2000), estudando os níveis adequados e tóxicos de zinco na produção

do feijão, observou uma redução de 10 % na produção com níveis de 57 mg Zn kg⁻¹ de solo, encontrando que o nível adequado foi de 0,7 mg Zn kg⁻¹ de solo. Martins et al. (2003) avaliaram a produção de grãos em solos contaminados com Cu, Fe, Mn e Zn, pela adição de lodo de esgoto e verificaram que o Cu afetou a produção de grãos e reduziu a matéria seca da parte aérea. Oliveira et al. (2005), estudando os efeitos do Cd e Zn na cultura do arroz, verificaram com a aplicação de 20 t ha⁻¹ de lodo enriquecido com esses metais um aumento significativo da biomassa vegetal das plantas em relação à testemunha, mas, com o acréscimo dessa dose até 80 t ha⁻¹, a biomassa se manteve constante, sem apresentar sintomas de toxidez.

Marsola et al. (2005) observaram uma baixa absorção do Cu por plantas do feijoeiro cultivadas em solo contaminado com o cobre. Carvalho (2006), estudando a produção de matéria seca e de grãos do feijoeiro, verificou que os teores de metais pesados nas folhas e nas raízes foram superiores aos dos grãos. Oliveira et al. (2005), estudando plantas cultivadas em solos que receberam lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco, notaram que os teores desses metais pesados nas folhas e nas raízes foram superiores aos dos grãos. Nogueira et al. (2007) concluíram, em trabalho realizado com adição de lodo de esgoto, que as concentrações de Pb, em grãos de milho, e de Pb e Cr, em grãos de feijão, ultrapassaram os limites toleráveis para produtos agrícolas.

Segundo Jeevan & Shantaram (1996), pode ocorrer acúmulo de metais pesados nas plantas sem que haja manifestação de sintomas de toxicidade ou redução na produção das culturas.

4 - MATERIAL E MÉTODOS

4.1 - Localização

Este trabalho de pesquisa constou de três experimentos independentes, dois deles conduzidos no Laboratório de Irrigação e Salinidade e um na casa de vegetação do Departamento de Engenharia Agrícola do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, PB, no município de Campina Grande, PB.

4.2 – Experimento I

No primeiro experimento foram desenvolvidos estudos sobre a adsorção de zinco e cobre pela bentonita com duas granulometrias ($\leq 0,5$ e $\leq 2,0$ mm), através das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

4.2.1 - Caracterização da bentonita

As amostras de bentonita utilizadas neste trabalho, conhecida regionalmente por Bofe, foram coletadas na jazida Primavera localizada no município de Boa Vista, PB; após a coleta as amostras foram secadas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2 mm de abertura para caracterização química, de acordo com a metodologia proposta pela EMBRAPA (1997), tendo sido realizada no Laboratório de Irrigação e Salinidade da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (Quadro 4.1).

Com o intuito de avaliar a influência do tamanho das partículas de bentonita nos processos de adsorção, amostras deste argilomineral foram destorroadas e passadas em peneira com malhas de 0,5 mm (G 1) e 2 mm (G 2) de abertura.

Quadro 4.1. Caracterização química da amostra de bentonita utilizada nos experimentos I, II e III

Características	Bentonita
pH	7,0
C.E. (dS m ⁻¹)	2,5
Fósforo (mg dm ⁻³)	2,9
Potássio (cmol _c kg ⁻¹)	0,24
Sódio (cmol _c kg ⁻¹)	7,06
Cálcio (cmol _c kg ⁻¹)	20,74
Magnésio (cmol _c kg ⁻¹)	35,97
H ⁺ +Al ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0,00
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	64,01
Carbono Orgânico %	0,24
Matéria Orgânica g/kg	4,10
Zinco (mg kg ⁻¹)	0,078
Cobre (mg kg ⁻¹)	0,20

Posteriormente, amostras de bentonita passadas em peneiras com malha de 0,074mm de abertura, foram submetidas às análises químicas de difração de raio X e semiquantitativas.

A análise por difração de raios-X da bentonita (Figura 4.1) foi feita em equipamento XRD 6000. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA), com velocidade do goniômetro de 1,2^o/min e passo de 0,02^o. A interpretação dos resultados foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003).

A Figura 4.1 representa o difratograma de raio X da bentonita Bofe, mostrando picos característicos do argilo mineral esmectito ou montmorilonítico, principal componente da bentonita e também a presença, em menor quantidade, de picos de óxido de silício.

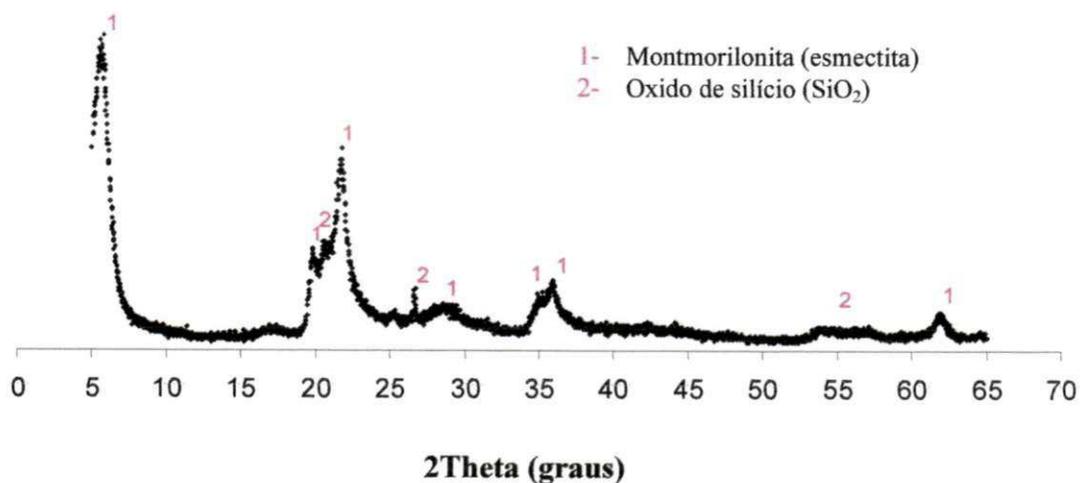


Figura 4.1. Difratoograma da Bentonita Bofe obtido por Difração de Raio-X

As análises químicas semi-quantitativas foram realizadas através de fluorescência de raio X (EDX), utilizando o equipamento EDX 720, (Quadro 4.2). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

Quadro 4.2. Constituintes químicos da bentonita determinados por fluorescência de raio X

Componentes	Resultado
SiO ₂	76,089 %
Al ₂ O ₃	14,508 %
Fe ₂ O ₃	5,209 %
MgO	2,225 %
CaO	0,759 %
TiO ₂	0,547 %
BaO	0,194 %
K ₂ O	0,176 %
MnO	0,028 %
Cr ₂ O ₃	0,023 %
SrO	0,008 %
ZnO	0,004 %
Queima ao fogo	0,23 %
Total	100 %

4.2.2 - Isotermas de adsorção do zinco e cobre

Para o estudo da adsorção de zinco (Zn) e cobre (Cu) pelas amostras de bentonita nas duas granulometrias, adotou-se o seguinte procedimento: 2 g de bentonita foram colocados em copos de polipropileno de volume de 50 ml juntamente com 20 ml da solução do metal em estudo, em concentrações crescentes. A solução foi preparada a partir de ampola Titrisol, de zinco e cobre, nas concentrações 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹. Com o intuito de avaliar o efeito do pH nos processos de adsorção, os valores de pH das suspensões (bentonita - solução de tratamento) foram ajustados a valores próximos de pH 4,0; 5,0 e 6,0 ± 0,1 com soluções diluídas de HCl e NaOH (SÁNCHEZ et al., 1999a). A seguir, as suspensões (bentonita - solução de tratamento) foram agitadas em agitador horizontal durante 2 horas, a 140 rpm, a temperatura ambiente (24 ± 2°C), permanecendo posteriormente em repouso, por 24 horas e, em seguida, filtradas em papel de filtragem lenta.

As concentrações no equilíbrio (C_e) de Zn e Cu foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. Os metais adsorvidos pela fase sólida foram calculados por diferença entre os metais adicionados e o quantificado na solução de equilíbrio. Para os cálculos, foi utilizada a média dos resultados correspondentes a três repetições.

A equação de Langmuir, $x/m = k_1 b_1 C / (1 + k_1 C)$, foi ajustada aos dados experimentais de adsorção de Zn e Cu. Nesta equação, x/m = quantidade de Zn ou Cu adsorvida em mg g⁻¹ de mineral de argila, k_1 = coeficiente relacionado com a energia de ligação (L mg⁻¹) do metal no mineral de argila, b_1 = adsorção máxima (mg g⁻¹) e C = concentração de Zn ou Cu na solução de equilíbrio em mg L⁻¹. Após linearização da equação (x/m em função de C), a declividade ($1/b_1$) e o intercepto ($1/k_1 b_1$) foram usados para calcular a capacidade máxima de adsorção - CMA, (b_1) e a constante relacionada com a energia de ligação (k_1). A partir dos dados de C_e e $C/x/m$ foram construídas as isotermas de adsorção de Langmuir.

A equação de Freundlich, $x/m = K_f C^{1/n}$ foi linearizada, $\log xm = \log K_f + \ln \log C_e$ e ajustada aos dados experimentais de adsorção de Zn e Cu, em que: x/m = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg L⁻¹); K_f = coeficiente de sorção (para $C_e = 1$); C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg. L⁻¹), $1/n$ = fator de linearidade da isoterma e K_f e n são parâmetros de regressão.

4.3 – Experimento II

No intuito de se avaliar a capacidade de adsorção da bentonita quando incorporada ao solo, de reter metais que, por ventura, sejam adicionados ao sistema evitando desta forma sua lixiviação e possível contaminação do lençol freático, foram conduzidos experimentos em colunas de percolação preenchidas com solo e solo + bentonita.

4.3.1 - Caracterização do solo

Neste experimento foi utilizado um Argissolo Acinzentado Distrófico, classificado como franco arenoso, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos da EMBRAPA (1999). O solo proveio da Fazenda Capim II, pertencente à Destilaria Miriri S/A, no município de Capim, PB, cuja amostra foi coletada a uma profundidade de 0 a 20 cm.

Após a coleta as amostras foram secadas ao ar e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha; sua caracterização físico-química, de acordo com a metodologia proposta pela EMBRAPA (1997), foi realizada no Laboratório de Irrigação e Salinidade da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (Quadro 4.3).

4.3.2 – Tratamentos

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com arranjo fatorial 3 x 3 (três doses de bentonita, três concentrações de metal), em três repetições, totalizando para cada elemento químico estudado, 27 unidades experimentais.

Cada unidade experimental constou de uma coluna de PVC com 500 mm de altura e 100 mm de diâmetro externo e 94,0 mm de diâmetro interno, todas preenchidas com amostras de solo (testemunha) ou com misturas solo + bentonita.

As doses de bentonita corresponderam a 0, 30 e 60 t ha⁻¹, denominadas de B0, B30 e B60, respectivamente. Neste experimento, se utilizaram amostras de bentonita passadas em peneira de 2 mm de abertura (G2), cuja granulometria foi escolhida com base nos resultados do experimento I, no qual o tamanho da partícula não influenciou na adsorção de Zn e Cu.

As soluções de Zn e Cu utilizadas como fontes poluentes (contaminantes) neste trabalho, foram preparadas a partir do $ZnCl_2$ e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ nas concentrações 50, 250 e 450 mg kg^{-1} .

Quadro 4.3. Caracterização química, física e físico-química do Argissolo utilizado nos experimentos II e III

Características	Solo
Areia (g kg^{-1})	867,9
Silte (g kg^{-1})	40,3
Argila (g kg^{-1})	91,8
Textura	Areia Franca
Capacidade de Campo (0,10 atm) (%)	24,42
Ponto de murcha (15 atm) (%)	3,88
Densidade do solo	1,56
Densidade das partículas	2,55
Porosidade total (%)	39
Umidade natural (%)	0,7
pH	5,79
C.E. (dS m^{-1})	0,37
Fósforo (mg dm^{-3})	18,3
Potássio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,05
Sódio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,03
Cálcio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	2,61
Magnésio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,83
$H^+ + Al^{2+}$ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	1,48
CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	5,00
Carbono Orgânico %	0,94
Matéria Orgânica g/kg	16,2
Zinco (mg kg^{-1})	0,264
Cobre (mg kg^{-1})	0,074

4.3.3 – Preparo dos substratos utilizados nas colunas

Inicialmente as amostras de solo utilizadas na montagem das colunas foram secadas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2,0 mm; em seguida, essas amostras (4 kg) foram misturadas com amostras de bentonita, 45 e 90 g, correspondentes às doses B30 e B60, respectivamente. As misturas foram homogeneizadas, umedecidas com 500 mL de água destilada, quantidade esta suficiente para mantê-las na capacidade de campo e incubadas por 30 dias para possibilitar provável reação entre solo e bentonita. Após o período de incubação o material (solo e solo + bentonita) foi secado ao ar e novamente destorroadado.

4.3.4 – Montagem das colunas

Utilizaram-se no experimento, colunas de percolação em tubos de PVC, com 500 mm de altura e 100 mm de diâmetro, formadas por cinco anéis de 100 mm de altura, os quais foram sobrepostos e unidos com silicone. Quatro desses anéis (400 mm) foram preenchidos com solo ou solo + bentonita e um anel; localizado na parte superior da coluna, foi preenchido com água destilada, comportando uma carga hidráulica de 80 mm (Figura 4.2). As colunas foram divididas em anéis para facilitar a retirada de amostras do material sólido em profundidades diferentes.

Na parte inferior da coluna foi colocado uma tampa de 100 mm com um dreno na parte inferior. Sobre a tampa se colocou um círculo feito com tela de nylon e, em cima da tela, um papel de filtro de filtragem rápida, para sustentação do material sólido evitando, assim, a perda do mesmo durante os ensaios. Os anéis foram preenchidos com solo ou solo + bentonita, de tal forma a proporcionar uniformidade quanto à sua densidade, em toda a coluna; para isto, utilizou-se uma caneca para colocar o material na coluna e um soquete para compactá-lo.

Sobre o material sólido, no interior da coluna foi colocado um círculo de papel de filtro para melhor distribuição da frente de água e evitar danos à superfície do mesmo, durante os ensaios e também garantir uniformidade de infiltração da solução através do material, de modo a proporcionar melhor distribuição do líquido a ser percolado. Todas as colunas foram, depois de preparadas, pesadas, obtendo-se, então, os pesos secos.

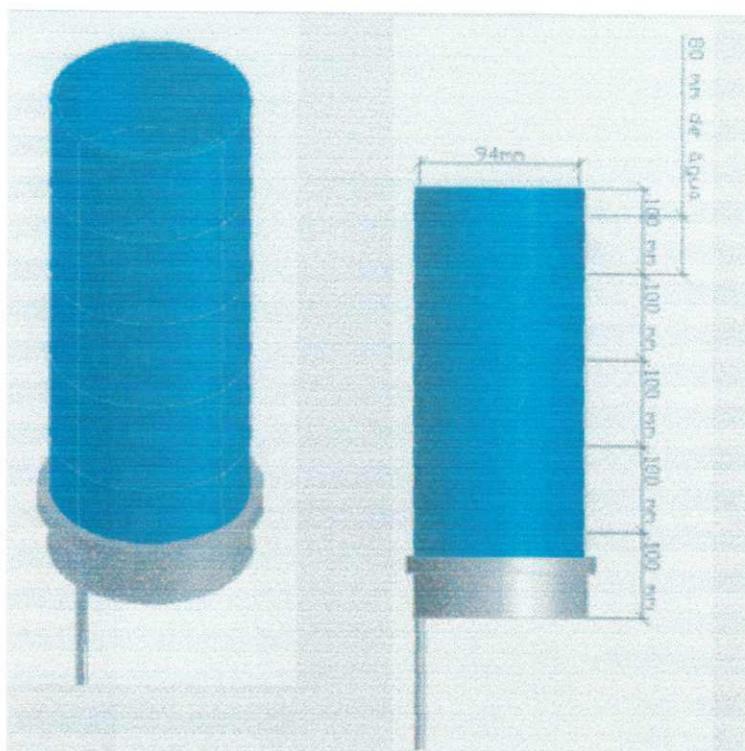


Figura 4.2. – Desenho esquemático da coluna de percolação (material PVC, Vista Isométrica e Vista Lateral com dimensões).

4.3.5 – Coleta do lixiviado

As colunas preenchidas com o solo e solo + bentonita foram saturadas com água destilada através de uma mangueira conectada a um dreno, abastecida por um reservatório, de baixo para cima, para que as bolhas de ar contidas nos espaços vazios do substrato fossem expulsas (Figura 4.3). Após adequadamente saturadas, as colunas foram ligadas a uma garrafa de Mariotte adaptada contendo água destilada, elevando-se o nível da água, na parte superior das mesmas até se obter uma coluna de água correspondente a 80 mm de altura, a qual foi mantida através de uma mangueira ligada a um reservatório de água, com torneira. Em seguida iniciou-se a percolação da água até se obter uma vazão constante. Após a estabilização da vazão, o fornecimento de água na parte superior das colunas foi interrompido, deixando drenar um volume de água igual a porosidade total do solo, chamado volume de poros. Em seguida, após os drenos, na parte inferior das colunas, terem sido fechados, foi adicionado, na parte superior das mesmas, um volume de solução do metal a ser estudado correspondente a 01 volume de poros e deixado em repouso por 24 horas. Após este período, os drenos foram abertos,

reiniciando-se o fornecimento de água, mantendo-se a lâmina de 80 mm de altura e iniciou-se a coleta dos lixiviados. Esta coleta foi feita a cada 10 minutos até completar sete coletas.



Figura 4.3. Permeômetro de carga constante com três colunas preenchidas com solo e solo-bentonita no momento de saturação da coluna.

O volume de poros de cada coluna foi determinado pela Equação (4.1):

$$V_p = \pi r^2 h (1 - d_s/d_p) \quad (4.1)$$

em que: V_p – volume de poros (cm^3)

r – raio da coluna (cm)

h – comprimento da coluna (cm)

d_s – densidade do solo (g cm^{-3})

d_p – densidade das partículas (g cm^{-3})

Os lixiviados foram coletados em frascos de polipropileno previamente lavados em solução de ácido clorídrico a 5% e água destilada, para descontaminação do material.

Realizadas as coletas dos lixiviados, os frascos eram acondicionados em geladeira até a preparação para quantificação do metal por espectrofotometria de absorção atômica.

4.3.6 - Análises dos solos contidos nas colunas no final do experimento

Ao final dos ensaios, as colunas foram desfeitas separando-se os anéis que as compunham. O material sólido contido em cada anel foi posto a secar ao ar, pesado e peneirado em malha de 2 mm de abertura. Neste material se determinaram as concentrações de zinco e cobre.

A extração desses metais das amostras foi feita agitando-se 5 g do material seco (solo ou solo + bentonita) em erlenmeyer de 125 mL, com 50 mL da solução extratora Mehlich 1, por 5 minutos, na rotação 120 rpm; após repouso por 24 horas, 20 mL do extrato foram filtrados com papel de filtragem lenta; deste filtrado, 10 mL foram misturados a 1 mL de ácido nítrico a 65% e em seguida, levados ao espectrofotômetro de absorção atômica para determinação do zinco ou cobre (EMBRAPA, 1997).

4.3.7. Determinação dos parâmetros de transporte de solutos no solo

Visando estudar a movimentação dos cátions no solo, determinaram-se os parâmetros de transporte, utilizando-se o modelo computacional DISP (Programa para cálculo dos parâmetros de transporte de solutos no solo em deslocamento de fluidos miscíveis), desenvolvido no Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa, por Borges Júnior & Ferreira (2006).

Os dados de entrada que alimentaram o programa, foram: valores observados de concentração absoluta (C) para diferentes números de volume de poros (n_p), teor de água (igual à porosidade, já que os solos foram saturados), densidade do solo, fluxo, comprimento da coluna de solo, concentração inicial do soluto (C_i), igual a 50, 250 e 450 mg L⁻¹, e concentração final (C_o), igual a zero, para os íons zinco e cobre.

Os dados de saída do programa para a presente pesquisa, foram o número de Peclet (P), o fator de retardamento (R) e o coeficiente dispersão-difusão (D).

Através da concentração absoluta e do volume de poros, foram traçadas as curvas de passagem para os íons zinco e cobre, de acordo com Prevedello (1996).

4.4 – Experimento III

Neste experimento tentou-se avaliar a capacidade da bentonita em adsorver o zinco e cobre adicionados ao solo, diminuindo a quantidade disponível dos mesmos na solução do solo, evitando que as plantas os absorvam. Utilizou-se o feijão macassar [*Vigna unguiculata* (L.) Walp], como planta teste.

4.4.1 – Delineamento experimental

O experimento foi realizado em casa de vegetação, em arranjo fatorial 3 x 3 (três doses de bentonita e três concentrações de metal) em três repetições, para cada metal em estudo, em delineamento inteiramente casualizado, totalizando 54 unidades experimentais para os dois metais.

As doses de bentonita e as concentrações das soluções de Zn e Cu foram as mesmas utilizadas no Experimento II, ou seja, 0, 30 e 60 t ha⁻¹, e 50, 250 e 450 mg kg⁻¹, respectivamente.

Os resultados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o programa SISVAR (FERREIRA, 2003).

4.4.2 - Preparo dos vasos

Cada unidade experimental constou de um vaso plástico com 15 kg de solo, previamente seco, peneirado através de uma peneira de 4 mm e misturado à dose de bentonita correspondente ao tratamento.

Após o preparo solo + bentonita, as misturas foram adubadas de acordo com a recomendação de adubação para o feijão, da seguinte forma: 300 mg kg⁻¹ de P₂O₅ (aplicados no plantio), 150 mg kg⁻¹ de K₂O (aplicado apenas 10 % no plantio), 100 mg kg⁻¹ de nitrogênio na forma de ureia (aplicados 10% no plantio). Após a adubação as misturas foram acondicionadas nos vasos plásticos, que foram irrigados com soluções

contendo Zn ou Cu, de acordo com os tratamentos, e água, de forma que o substrato permanecesse com umidade correspondente a 80 % da capacidade de campo. Para que a bentonita interagisse com o solo e o metal adicionado, as unidades experimentais permaneceram incubadas durante dez dias, tendo sido mantida a umidade do solo próximo à capacidade de campo, utilizando-se água de abastecimento.

4.4.3 – Plantio e condução do experimento

Transcorridos os 10 dias de incubação, fez-se a semeadura, em 26 de agosto. Em cada unidade experimental foram colocadas seis sementes de feijão, a 0,02 m de profundidade; em seguida foi iniciada a irrigação das mesmas, mantendo-se a umidade correspondente a 80% da capacidade de campo.

A adubação do potássio e do nitrogênio restante, foi fracionada em 7 vezes, aplicada a cada 8 dias, dando oportunidade à planta de absorvê-la com mais eficiência.

Vinte dias após a semeadura realizou-se o desbaste, deixando-se apenas uma planta por unidade experimental.

Durante o ciclo da cultura, que durou 65 dias, foram realizados tratos culturais para controle de doenças e pragas.

4.4.4. Avaliação do efeito dos cátions no feijão-macassar

Ao final do experimento, 65 dias após a semeadura, as plantas foram colhidas e separadas em folhas, caules, raízes, grãos e casca, secadas em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C, por 96 horas, pesadas em balança de precisão e moídas em moinho. Posteriormente, efetuou-se a digestão nitroperclórica do material para determinação dos metais nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, de acordo com a metodologia de Tedesco et al. (1995).

Através da análise de crescimento vegetativo e do teor de metal contido na planta, pode-se determinar:

A) Eficiência de Translocação de cada planta, determinada pela Equação (4.2):

$$(ET) = (MeMSPA)/(MeMST) \quad (4.2)$$

em que: ET - Eficiência de Translocação;

MeMSPA - conteúdo (mg) do metal na massa seca da parte aérea;

MeMST - conteúdo (mg) de metal na massa seca total.

B) Acúmulo de metais em cada parte da planta, determinado pela Equação (4.3):

$$(AC) = (MSPlanta * CMe)/1000 \quad (4.3)$$

em que: AC - acúmulo de metal ($\mu\text{g planta}^{-1}$);

MSPlanta - massa seca da planta (mg);

CMe - concentração do metal (mg kg^{-1}).

De cada unidade experimental coletou-se uma amostra de solo, que foi posta a secar, pesada e peneirada em malha de 2 mm de abertura. Nessas amostras foram determinadas as concentrações de zinco e cobre, de acordo com as soluções do metal que receberam.

A extração dos Zn e Cu contidos nas amostras de terra, foi feita agitando-se 5 g do solo ou solo + bentonita em erlenmeyer de 125 mL, com 50 mL da solução extratora Mehlich 1, por 5 minutos, na rotação 120 rpm; após repouso por 24 horas, 20 mL do extrato foram filtrados com papel de filtragem lenta; deste filtrado, 10 mL foram misturados com 1 mL de ácido nítrico a 65% e, em seguida, levados ao aparelho de espectrofotometria de absorção atômica para determinação do zinco e cobre.

Neste experimento a capacidade da bentonita em remediar ambientes poluídos foi avaliada através da determinação dos teores dos metais pesados encontrados nos tecidos vegetais das plantas levando-se em consideração os teores desses metais fornecidos pelos tratamentos e aqueles que ficaram adsorvidos no solo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Experimento I

A quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio pode ser representada por isotermas de adsorção (McBRIDE, 1994), as quais mostram quanto o adsorvente efetivamente adsorve o elemento em estudo, podendo-se estimar, através dessas isotermas, a capacidade máxima de adsorção da superfície adsorvente.

Como resultado do experimento I, será apresentado o comportamento da bentonita em relação à adsorção dos metais, através do estudo das isotermas.

5.1.1 – Isotermas de Langmuir e Freundlich

Entre os diversos modelos que descrevem as isotermas os mais comumente citados na literatura são aqueles propostos por Langmuir e por Freundlich (Sposito, 2008). Por esta razão, se avaliou, no presente trabalho, qual dos dois modelos apresenta melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de metais pela bentonita.

Na Figura 5.1 estão representados as isotermas da adsorção de zinco pela bentonita, com duas granulometrias (G1 e G2), no pH 4, pH 5 e pH 6, respectivamente, e os dados obtidos experimentalmente.

Observa-se que, em geral, para baixas concentrações de Zn adicionadas à bentonita, menores de 50 mg kg^{-1} (em torno de 3 mg L^{-1} na solução de equilíbrio), as duas isotermas se sobrepõem aos dados obtidos experimentalmente, independente da granulometria da bentonita e do pH do meio, indicando que a adição de até 50 mg kg^{-1} de Zn na bentonita, pode ser explicada tanto pelo modelo de Langmuir como pelo modelo de Freundlich.

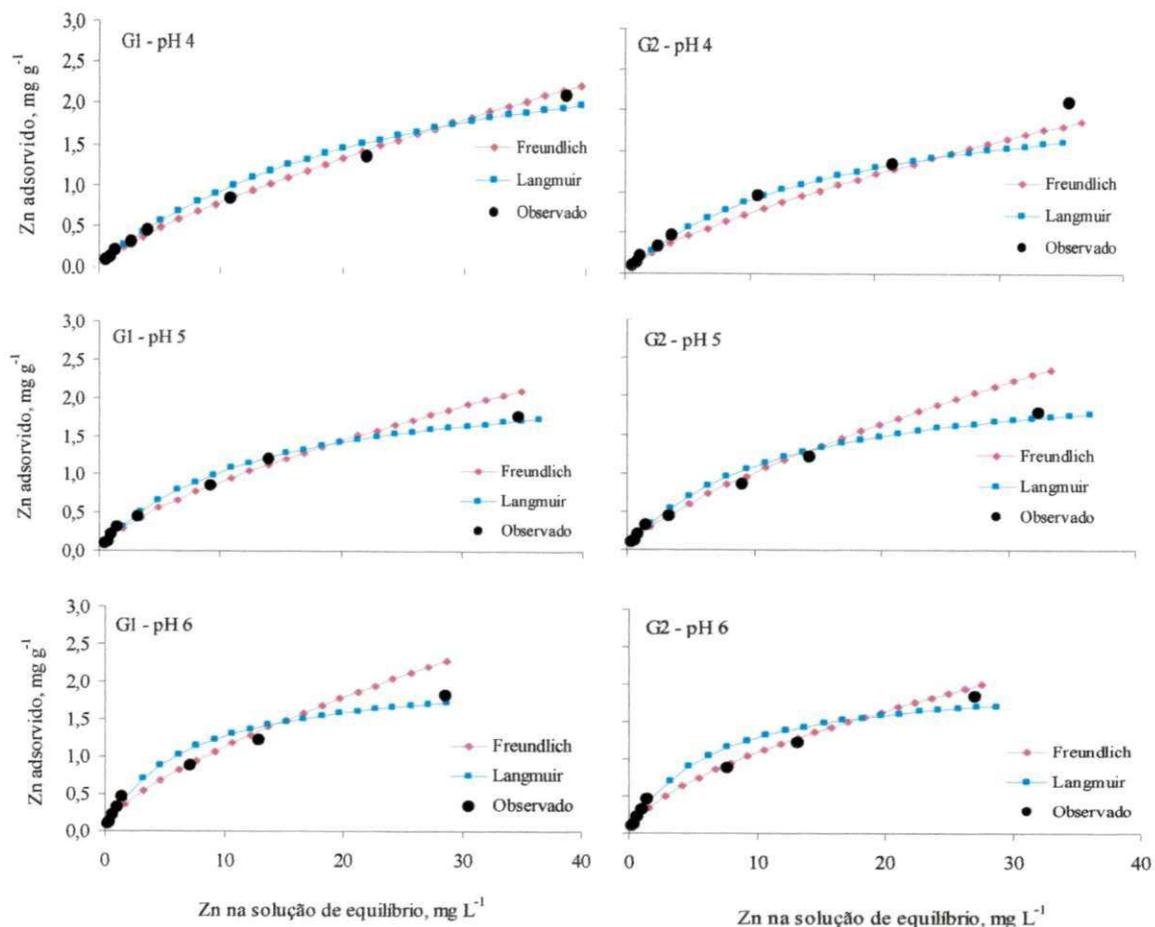


Figura 5.1. Relação entre as concentrações de Zn na solução de equilíbrio e as concentrações adsorvidas pela bentonita com duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2), pelos modelos de Langmuir e Freundlich, em pH 4, 5 e 6, e pontos observados experimentalmente

Analisando-se, ainda, a Figura 5.1, verifica-se que para as concentrações de 3 a 22 mg Zn L⁻¹ na solução de equilíbrio (correspondente a 50 a 150 mg kg⁻¹ adicionados), o modelo de Langmuir superestimou os valores de adsorção do elemento pela bentonita, com exceção da bentonita G2 no pH 4; o modelo de Freundlich foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais neste intervalo, com exceção do pH 4. Na concentração de Zn acima de 22 mg L⁻¹, ou seja, 150 mg kg⁻¹ adicionados, ocorreu inversão no comportamento das isotermas, em todos os casos. O modelo de Langmuir passou a subestimar os valores experimentais de Zn adsorvido enquanto o modelo de Freundlich os superestimou. Esta inversão de comportamento e a superestimativa de valores de Zn adsorvido, pelo modelo de Freundlich, também foram observadas por Souza et al. (2007)

avaliando a adsorção de Zn em solos do Estado da Paraíba. Uma explicação para esta inversão de comportamento se deve à diferença básica entre os dois modelos, ou seja, a teoria de Langmuir se baseia no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica, independente da quantidade de material adsorvido, enquanto o modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais e sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto.

Na Figura 5.2 estão as isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de cobre em bentonita em pH 4, pH 5 e pH 6, para as duas granulometrias (G1 e G2), juntamente com os pontos experimentais observados.

De acordo com a Figura 5.2, observa-se que, no geral, para as doses até 30 mg kg^{-1} de Cu adicionadas à bentonita, correspondente a 2 mg L^{-1} de cobre na solução de equilíbrio, os dois modelos estimaram valores semelhantes aos obtidos experimentalmente; para as demais doses utilizadas, o comportamento dos modelos foi diferente em relação às situações analisadas, ou seja, nos diferentes valores de pH.

No pH 4 (Figura 5.2), até os 50 mg kg^{-1} (12 mg Cu L^{-1} na solução de equilíbrio), o modelo de Freundlich se ajusta bem aos dados observados, tendo o modelo de Langmuir superestimados; no entanto, a partir desta dose o modelo de Freundlich passa a subestimar os valores experimentais e o modelo de Langmuir se ajusta melhor a eles; no pH 5 pode-se dizer, para as duas granulometrias, que as isotermas apresentaram comportamento semelhantes, ou seja, até o penúltimo ponto os dois modelos tiveram bom ajuste das curvas; a partir desta dose, o modelo de Langmuir se ajustou aos pontos observados, enquanto o Freundlich superestimou os valores experimentais; já no pH 6 (Figura 5.2), para as doses até 150 mg kg^{-1} (correspondentes a 3 até 12 mg Cu L^{-1} na solução de equilíbrio), o melhor ajuste foi do modelo de Freundlich; acima deste ponto o melhor ajuste foi obtido para o modelo de Langmuir.

experimentais. De acordo com Mellah & Chegrouche (1997), as isotermas de adsorção de zinco por bentonita também foram bem ajustadas por esses dois modelos. Costa (2002), trabalhando com transporte de contaminantes também encontrou um bom ajuste dos dois modelos acima citados, aos seus dados experimentais. Canellas et al. (1999), observaram que a adsorção de cobre e de cádmio por ácidos húmicos é melhor explicada pelo modelo de Langmuir e de Freundlich, respectivamente. Ostroski et al. (2008), avaliando o mecanismo de remoção de zinco em solução aquosa através do processo de troca catiônica na zeolita NaY, constataram que o modelo de Langmuir descreveu melhor os dados de equilíbrio. Este mesmo modelo foi o que melhor descreveu os dados de adsorção de zinco por bentonita, encontrados por Ayuso & Sanchez (2003).

Quadro 5.1. Equações de Langmuir ($x/m = k_1 b_1 C / (1+k_1 C)$) e Freundlich ($x/m = k_F C^{1/n}$) e coeficientes de correlação referentes aos dados de adsorção de zinco e cobre por bentonita com diferentes granulometrias nos pHs 4, 5 e 6

pH	Modelo de Isotherma	Granulometria 1 ¹	r	Granulometria 2 ¹	r
ZINCO					
4	Langmuir	$x/m = (0,04 \times 3,24 C)/(1 + 0,04 C)$	0,9958	$x/m = (0,06 \times 2,38 C)/(1 + 0,06 C)$	0,9898
4	Freundlich	$x/m = 0,138 C^{0,7565}$	0,9993	$x/m = 0,145 C^{0,7115}$	0,9958
5	Langmuir	$x/m = (0,08 \times 2,3 C)/(1 + 0,08 C)$	0,9957	$x/m = (0,09 \times 2,3 C)/(1 + 0,09 C)$	0,9951
5	Freundlich	$x/m = 0,186 C^{0,6811}$	0,9939	$x/m = 0,195 C^{0,7099}$	0,9972
6	Langmuir	$x/m = (0,15 \times 2,11 C)/(1 + 0,15 C)$	0,9871	$x/m = (0,16 \times 2,08 C)/(1 + 0,16 C)$	0,9828
6	Freundlich	$x/m = 0,262 C^{0,5815}$	0,9970	$x/m = 0,269 C^{0,6035}$	0,9974
COBRE					
4	Langmuir	$x/m = (0,08 \times 1,97 C)/(1 + 0,08 C)$	0,9966	$x/m = (0,08 \times 2,11 C)/(1 + 0,08 C)$	0,9959
4	Freundlich	$x/m = 0,193 C^{0,545}$	0,9871	$x/m = 0,204 C^{0,5502}$	0,9877
5	Langmuir	$x/m = (0,19 \times 2,05 C)/(1 + 0,19 C)$	0,9969	$x/m = (0,17 \times 2,11 C)/(1 + 0,17 C)$	0,9981
5	Freundlich	$x/m = 0,277 C^{0,6484}$	0,9938	$x/m = 0,260 C^{0,6759}$	0,9863
6	Langmuir	$x/m = (0,3 \times 1,95 C)/(1 + 0,3 C)$	0,9936	$x/m = (0,26 \times 2,02 C)/(1 + 0,26 C)$	0,9941
6	Freundlich	$x/m = 0,362 C^{0,565}$	0,9989	$x/m = 0,333 C^{0,6184}$	0,9977

¹ Granulometrias 1 e 2: bentonita com tamanho de partículas $\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2

Analisando os valores do coeficiente de correlação (r), poder-se-ia dizer que, em geral, e se considerando as duas granulometrias, o modelo de Freundlich, para adsorção

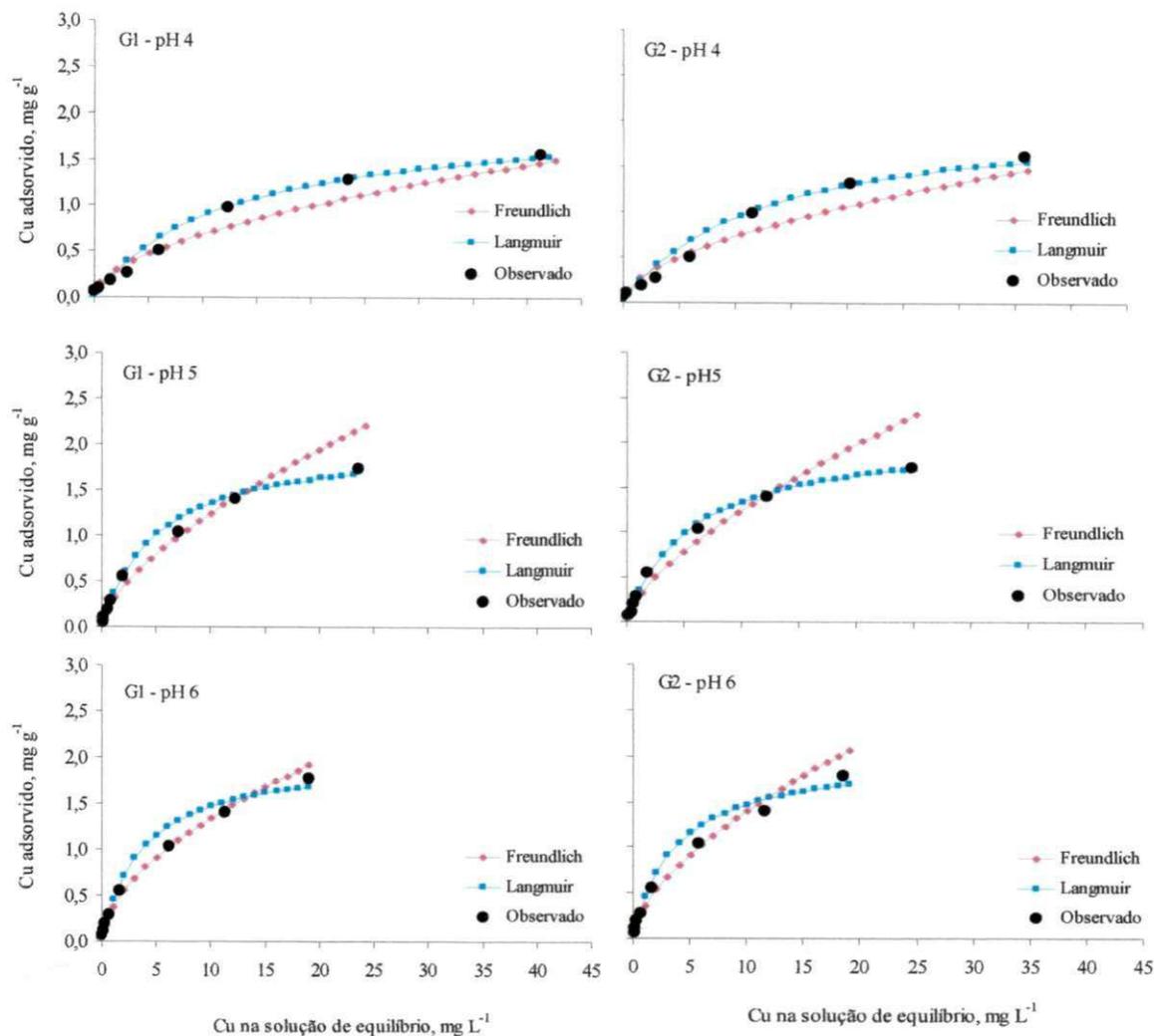


Figura 5.2. Relação entre as concentrações de Cu na solução de equilíbrio e as concentrações adsorvidas pela bentonita com duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2), pelos modelos de Langmuir e Freundlich, em pH 4, 5 e 6, e pontos observados experimentalmente

Apesar das variações no comportamento das isotermas em relação aos dados experimentais observa-se, através dos altos valores dos coeficientes de correlação (Quadro 5.1), que os modelos de Langmuir e de Freundlich se ajustaram adequadamente a esses dados, estando de acordo com vários autores. Almeida Neto et al. (2008), avaliando a utilização da mistura de duas bentonitas, denominadas Bofe e Verde-lodo, provenientes do município de Boa Vista, PB, na adsorção de cátions de cobre, encontraram bom ajuste dos modelos Langmuir e Freundlich para os dados

de zinco, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, corroborando com Bereket et al. (1997), e o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados de cobre.

5.1.2 – Efeito da granulometria na adsorção de zinco e cobre

O fenômeno da adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção e força iônica da solução, além das características físicas do adsorvente a ser usado como, por exemplo, a granulometria, ou seja, o tamanho da partícula adsorvente (SANCHEZ et al., 1999b).

A superfície específica aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e isto pode, algumas vezes, favorecer a quantidade de metais adsorvidos. No caso da bentonita, por ser um argilomineral laminar expansivo, quando hidratada, suas lâminas se separam, aumentando a superfície específica e formando uma estrutura porosa contendo cargas elétricas negativas possibilitando, assim, maior adsorção de cátions devido ao aumento dessas cargas (ZHU et al., 1998).

Os resultados do processo de adsorção de zinco por bentonita com granulometrias diferentes ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2), conduzido em pH 4, pH 5 e pH 6, são mostrados na Figura 5.3. Através das isotermas de Langmuir e Freundlich observa-se que apenas no pH 4, nas concentrações mais elevadas de zinco, ocorreu maior adsorção do elemento pelas menores partículas da bentonita (G1); resultados semelhantes foram encontrados por Sanchez et al. (1999b). Mellah & Chegrouche (1997), estudando a remoção de zinco de soluções aquosas pela argila bentonita em no seu estado natural, com tamanho de partículas variando de 0,250 a 0,160 mm e de 0,630 a 0,400 mm, também observaram que a taxa de adsorção aumentou ligeiramente quando o tamanho da partícula diminuiu; entretanto, nos pHs 5 e 6 as isotermas de Langmuir mostram que praticamente, não houve influência da granulometria sobre a adsorção, o que pode ser constatado através das curvas sobrepostas nos gráficos (Figura 5.3). Pelas isotermas de Freundlich, se observa, nesses mesmos valores de pH, que para concentrações pequenas as curvas estão muito próximas, mostrando que, aparentemente, não houve diferença na

granulometria; para concentrações maiores, as curvas se separam mostrando, neste caso específico, que as maiores partículas de bentonita adsorveram mais zinco (Figura 5.3).

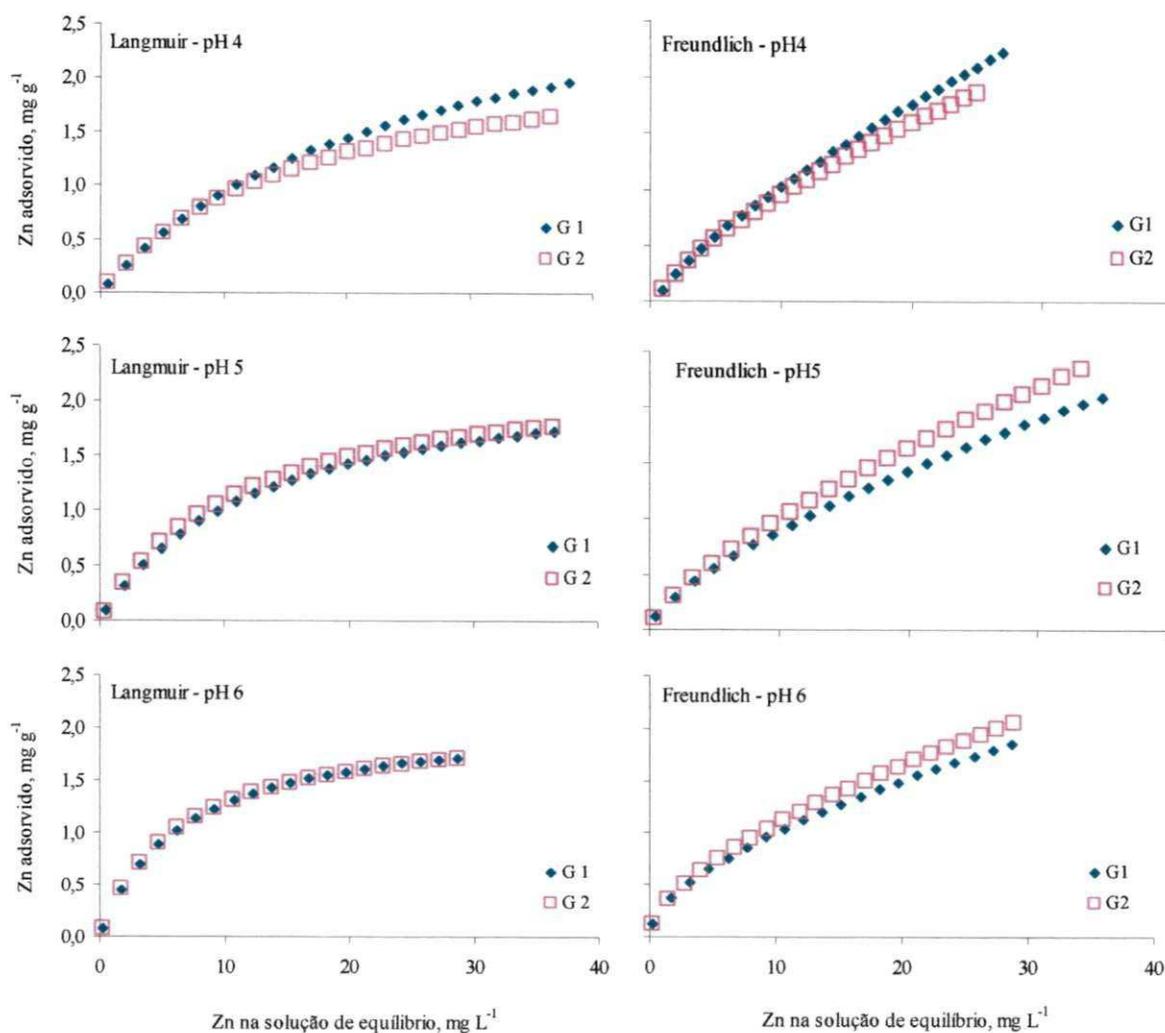


Figura 5.3. Isothermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de zinco na solução de equilíbrio, utilizando –se bentonita com granulometria ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2)

Na Figura 5.4 estão as isothermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de cobre em bentonita nas granulometrias G1 e G2 nos pH 4, pH 5 e pH 6. Verifica-se, através da sobreposição das curvas, da mesma forma que no zinco, que o tamanho da partícula praticamente não interferiu na adsorção do cobre; mesmo assim, poder-se-ia dizer que nos casos nas quais esta sobreposição foi parcial, ocorreu maior adsorção de cobre por bentonita com granulometria G2. ao contrário do que foi observado por Pergher et al.

(2005) que, avaliando a influência da granulometria de zeólita sobre a adsorção de cobre, chegaram à conclusão de que o mais adequado para a adsorção seria o material com partículas menores.

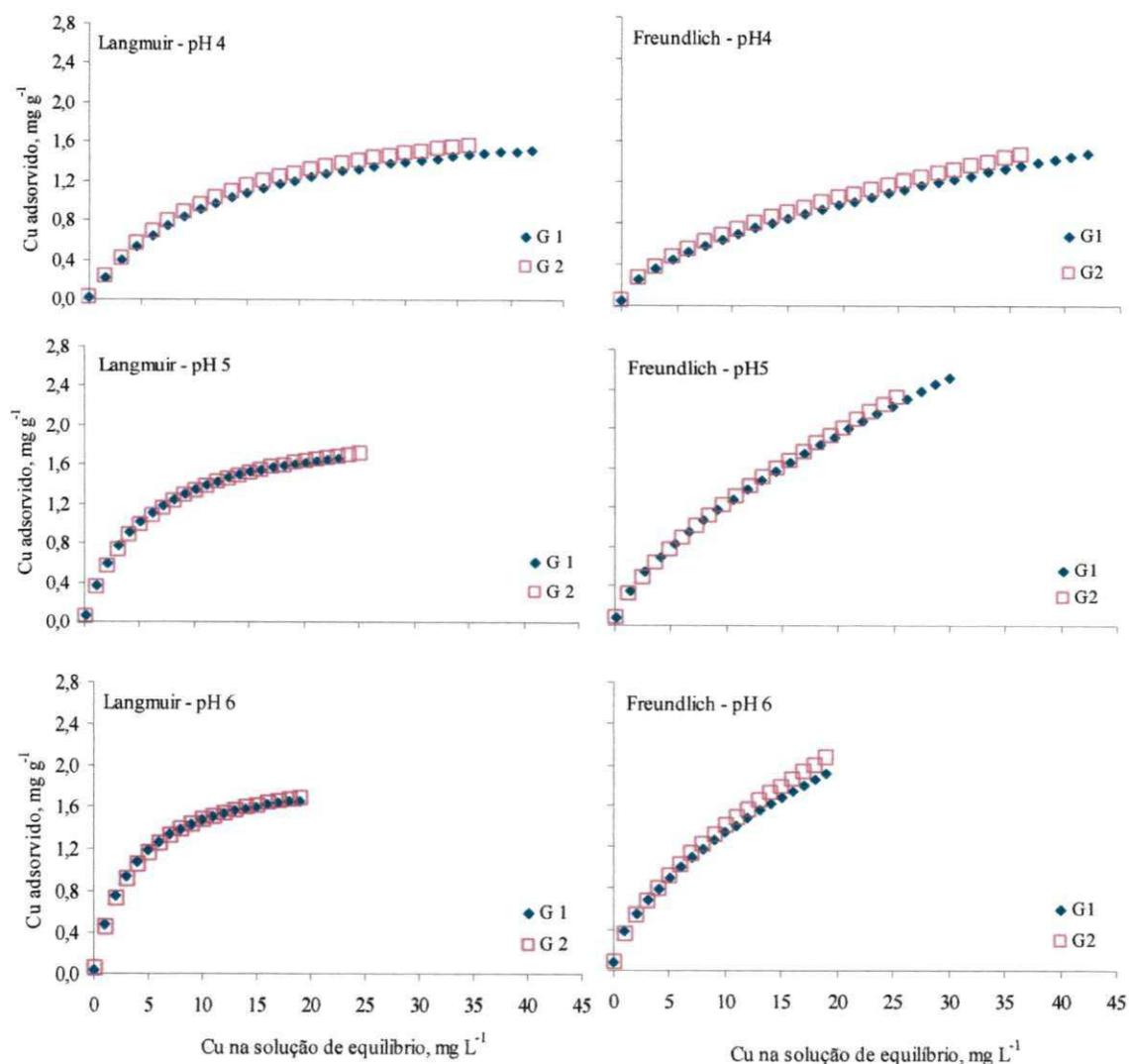


Figura 5.4. Isothermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de cobre na solução de equilíbrio, utilizando-se bentonita com granulometria ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2)

Salvatte et al. (2008), avaliando a influência do diâmetro da partícula de bentonita, no caso de 0,46 e 0,545 mm, procedente de Pernambuco obtiveram na adsorção de cobre, maior adsorção quando utilizaram a argila de menor granulometria.

5.1.3. – Efeito do pH na adsorção de zinco e cobre

Independente da granulometria da bentonita, a adsorção de Zn pela mesma aumentou com o pH da solução, como pode ser observado na Figura 5.5, uma vez que o pH da suspensão bentonita – solução de tratamento, é um dos fatores que influenciam no processo da adsorção.

Na Figura 5.5 verifica-se que as relações entre os teores de zinco na solução de equilíbrio e os adsorvidos nas amostras de bentonita, são representadas por curvas de adsorção do tipo L (Langmuir), caracterizadas por um decréscimo na inclinação da curva à medida em que os sítios de adsorção disponíveis foram diminuídos, mostrando que no modelo de Langmuir em baixas concentrações, a superfície tem alta afinidade pela substância adsorvida porém esta afinidade se reduz à medida que a concentração aumenta, reportado por Falone & Vieira (2004). Observa-se também que o aumento do pH proporciona um aumento na quantidade de Zn adsorvido nas curvas do tipo L, o que não é constatado nas curvas de Freundlich (Figura 5.5).

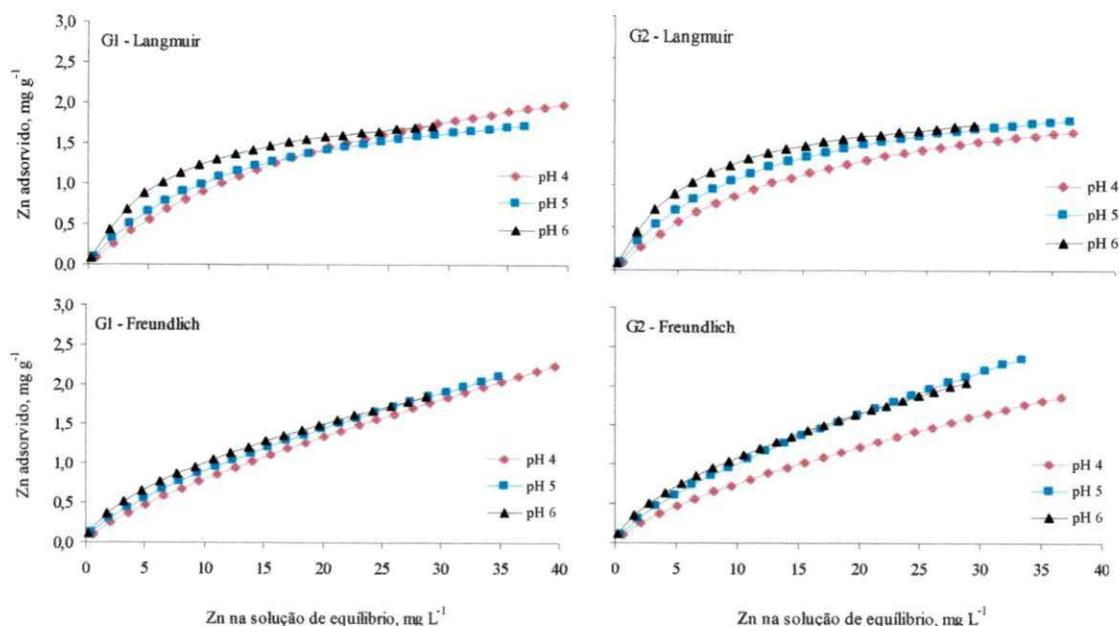


Figura 5.5. Isothermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de zinco na solução de equilíbrio, obtidas nos três valores de pH e nas duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2)

Para o pH 4 e independentemente da granulometria da bentonita, a inclinação das curvas de adsorção foi menor porque deveria haver menos sítio de adsorção nas superfícies das partículas em que o zinco poderia ser adsorvido permanecendo, assim, maior concentração do elemento em solução (Figura 5.5). Nos demais valores de pH 5 e 6, esta inclinação foi maior, indicando ter ocorrido maior adsorção do zinco pela bentonita o que mostra que sua resposta a este processo é dependente do pH do meio, fato que está de acordo com Santos et al. (2002) e Lacin et al. (2005), trabalhando com bentonita, e Chui (2005), trabalhando com vermiculita. Segundo Alcântara & Camargo (2001), com o aumento do pH a carga protônica líquida da partícula decresce para valores mais negativos, resultando na atração eletrostática da partícula pelo íon metálico, o que poderia explicar o aumento da adsorção de zinco pela bentonita com o aumento do pH da suspensão.

O fato dos valores das concentrações de zinco na solução de equilíbrio serem diferentes para uma mesma quantidade adsorvida, está relacionado com a capacidade máxima de adsorção do elemento pela bentonita, nas diversas situações e, quanto maior for esta capacidade menor será a concentração do elemento na solução de equilíbrio.

Através das porcentagens de zinco adsorvidas pela bentonita (Figura 5.6), constata-se que a adsorção aumentou em função do pH e, à medida em que aumentou a concentração inicial do zinco adicionada a bentonita, a adsorção do elemento diminuiu. Observa-se que em geral, a adsorção manteve-se, de certa forma, constante, até a concentração 50 mg L⁻¹ decrescendo com o aumento da concentração de zinco adicionada; isto ocorre em virtude da competição pelos sítios de superfícies de adsorção; ficar difícil, em altas concentrações.

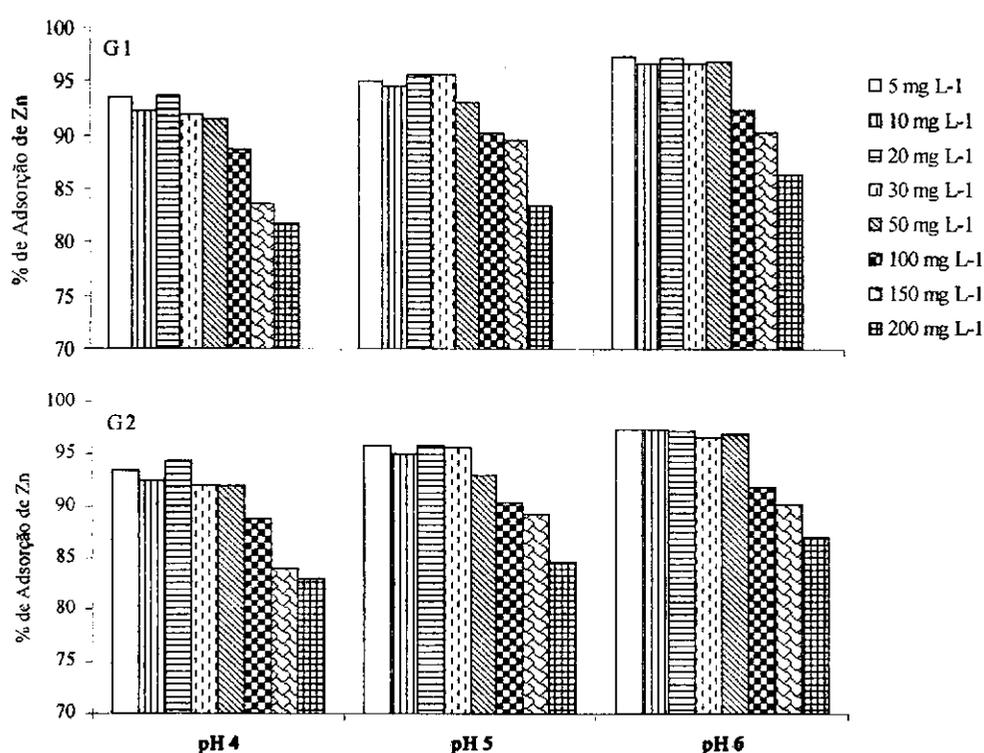


Figura 5.6. Porcentagem de zinco adsorvido em relação aos tratamentos utilizados nos pHs 4, 5 e 6 e nas duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2)

Na Figura 5.7 estão apresentadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de cobre em bentonita em pH 4, 5 e 6, para as duas granulometrias.

A adsorção de cobre nas amostras de bentonita aumentou em função do pH, independentemente da granulometria, em que os menores valores foram encontrados no pH 4, indicando que a adsorção do elemento também é dependente do pH do meio,

corroborando com Santos et al. (2002). De acordo com McBride (1994), o aumento do pH do meio tem implicações sobre a magnitude das cargas elétricas da partícula adsorvente, ou seja, aumenta as cargas negativas na sua superfície e, conseqüentemente, pode aumentar a adsorção dos cátions metálicos pela mesma.

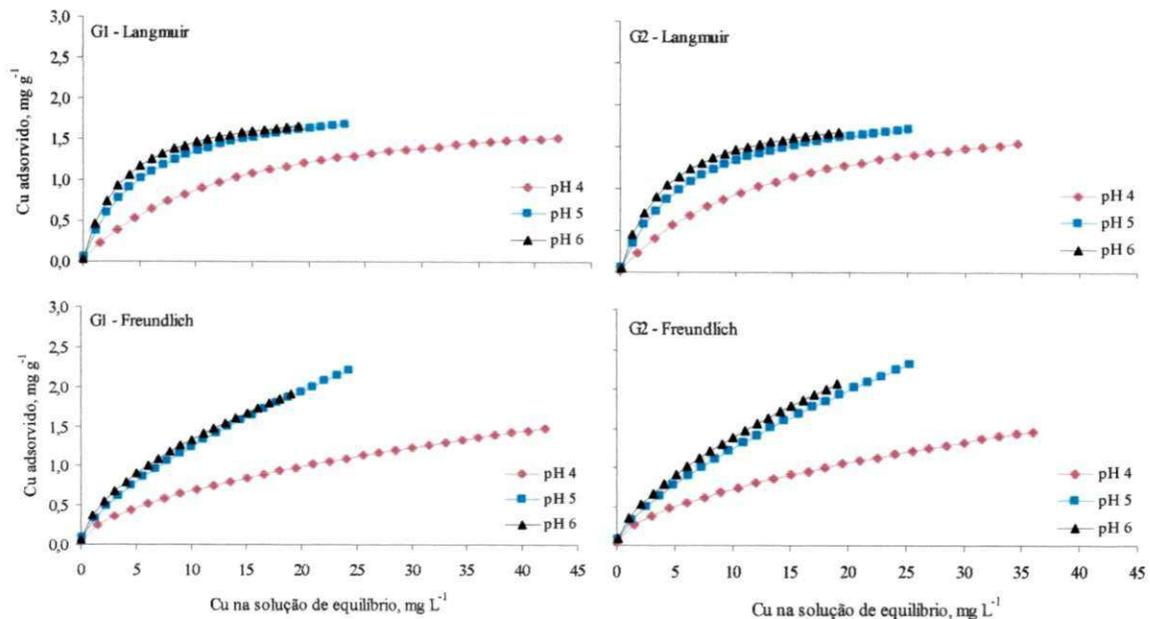


Figura 5.7. Isotermas obtidas a partir do ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para os valores de cobre na solução de equilíbrio, obtidas nos três valores de pH e nas duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2)

As curvas referentes aos pH 5 e 6, nos dois modelos de adsorção, ficaram muito próximas, chegando a se igualar em concentrações mais altas; as maiores diferenças da adsorção ocorreram entre o pH 4 e 5 e/ou pH 4 e 6, ou seja, entre o pH 5 e 6 o acréscimo na quantidade adsorvida de cobre foi pequeno, para as duas granulometrias (G1 e G2) (Figura 5.7).

As inclinações das isotermas de Langmuir nos pHs 5 e 6 foram do tipo “H” (H = Alta afinidade), mostrando que, para uma mesma concentração de cobre na solução de equilíbrio nas condições deste trabalho, ocorreu maior adsorção do elemento do que no pH 4. Segundo Giles et al. (1974), esse tipo de isoterma indica alta afinidade da

superfície do adsorvente pelo soluto adsorvido. Esta afinidade pode ser notada através das concentrações remanescentes na solução de equilíbrio.

A isoterma correspondente ao pH 4 é do tipo “L” (L = Langmuir), a qual se caracteriza por um decréscimo na inclinação da curva sempre que os sítios disponíveis para a adsorção vão diminuindo, fato este devido ao recobrimento da superfície de adsorção, o que indica, em baixas concentrações, que a superfície tem afinidade pela substância adsorvida sendo que esta afinidade diminui em maiores concentrações (DIAS et al., 2001).

Através das porcentagens de adsorção do cobre pela bentonita (Figura 5.8), pode-se constatar que a adsorção aumentou em função do pH e, à medida que aumentou a concentração inicial do cobre adicionada à bentonita, a adsorção do elemento diminuiu, apesar desta diminuição ter sido pequena, principalmente nos pHs 5 e 6. A alta adsorção apresentada para as baixas concentrações pode ser atribuída à maior disponibilidade de sítios ativos na superfície da bentonita. Segundo Petruzzelli et al. (1985), sempre que a concentração do metal aumenta, mais sítios de adsorção vão sendo preenchidos dificultando, assim, a retenção do cobre.

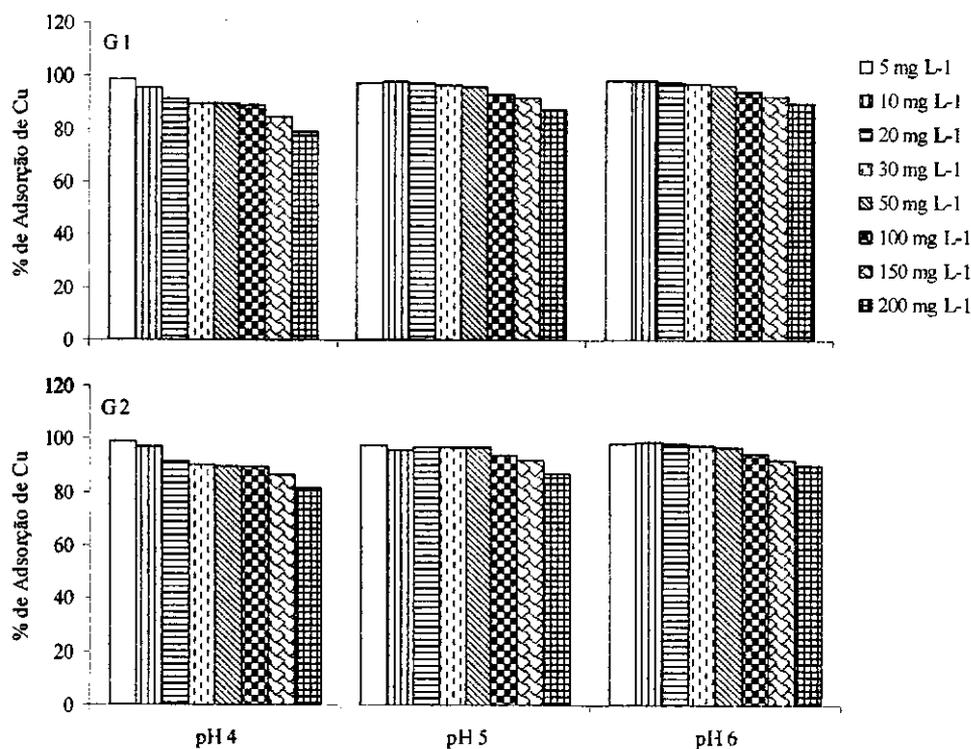


Figura 5.8. Porcentagem de cobre adsorvido em relação aos tratamentos utilizados nos pHs 4, 5 e 6 e nas duas granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2)

5.1.4 – Capacidade máxima de adsorção de zinco e energia de ligação

O ajuste dos resultados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não oferece informações sobre o mecanismo químico da reação além de constituir um procedimento de ajuste de curva; mesmo assim, ela tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos (SPOSITO, 1982). Desta forma, a partir da linearização da referida equação se obtiveram as constantes da isoterma de Langmuir, K_L e b_L (Quadro 5.2), sendo que K_L está relacionada à energia de ligação soluto-superfície adsorvente e b_L é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida, o que ocorre após a formação de uma camada monomolecular.

Comparando-se os valores de b_L correspondente a G1 e G2 em um mesmo valor de pH, observa-se que a capacidade máxima de adsorção de zinco foi maior na bentonita com partícula G1, 3,24 e 2,11 mg g⁻¹ nos pH 4 e 6, respectivamente; para o pH 5, este valor foi igual para as duas granulometrias (G1 e G2). Sabe-se que, quanto menor o

tamanho das partículas, maior é a superfície específica e, conseqüentemente, maior também é o número de sítios de ligação; entretanto, a energia com que o zinco se encontra adsorvido nessas partículas, é menor do que nas partículas G2, apesar das diferenças entre os valores de K_L serem muito pequenas.

Quadro 5.2 – Constantes de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de zinco pela bentonita com diferentes granulometrias ($\leq 0,5\text{mm}$ - G1 e $\leq 2\text{mm}$ - G2), nos pHs 4, 5 e 6

pH	G	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
		K_L (L mg^{-1})	b_L (mg g^{-1})	R^2	K_F	n	R^2
4	1	0,04	3,24	0,917	0,138	1,322	0,993
	2	0,06	2,38	0,928	0,145	1,405	0,981
5	1	0,08	2,30	0,967	0,186	1,468	0,973
	2	0,09	2,30	0,952	0,195	1,409	0,982
6	1	0,15	2,11	0,960	0,262	1,719	0,969
	2	0,16	2,08	0,939	0,269	1,657	0,978

Em relação à variação do pH, observa-se que na medida em que aumentou o pH da suspensão bentonita – solução de tratamento, de 4 para 6, a capacidade máxima de adsorção do zinco diminuiu apesar da diferença entre os valores, também nesta situação, ter sido pequena; contudo, salienta-se que, de acordo com que é apresentado na Figura 5.5, para uma mesma concentração de zinco adicionada à bentonita a adsorção no pH 6 foi maior, seguido do pH 5 e pH 4, o que pode ser constatado pelas concentrações do elemento na solução de equilíbrio, as quais aumentaram, respectivamente, com a diminuição do pH; entretanto, a energia com que o zinco se encontra adsorvido nas partículas, aumentou em função do aumento do pH (Quadro 5.2), indicando que em ambientes mais ácidos o zinco está mais sujeito a ser liberado para o meio ambiente, uma vez que a persistência e a mobilidade do metal no ambiente são determinadas pela intensidade com que é adsorvido. De acordo com Sodré, et al. (2001), quando o sítio de adsorção está protonado (em pHs mais baixo), o zinco é adsorvido por reação de troca catiônica do H^+ pelo Zn^{2+} ; se estiver desprotonado (em pHs mais altos), o zinco é adsorvido por ligação dativa entre o par eletrônico do oxigênio e o zinco na superfície das laterais dos minerais e isto faz com que o metal fique mais fortemente retido na superfície

adsorvente evitando, desta forma, que o mesmo fique livre na solução, sujeito a lixiviação.

Segundo Barrow (1978) os parâmetros n e K_F da equação de Freundlich não demonstram nenhum significado físico; entretanto, Sposito (1982) estudou as derivações da referida equação para íons trocáveis em solos e observou uma relação quantitativa entre o parâmetro n e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides do solo. Quando $n = 1$ todos os sítios energéticos se equivalem mas, quando $n \neq 1$ a distribuição dos sítios tende a variar com a densidade de adsorção. Os valores de n para a bentonita nas situações avaliadas ficaram acima de 1 (Quadro 5.2) indicando a presença de sítios altamente energéticos. O parâmetro K_F de Freundlich também pode indicar, empiricamente, a capacidade adsortiva da argila. Apesar dos valores observados (Quadro 5.2) se terem mostrado distantes da adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir, a tendência desses dados mostra que houve maior capacidade de adsorção à medida em que o pH do meio aumentou; também se verifica tendência de acréscimo nos valores de K_F em relação às granulometrias G1 e G2.

No Quadro 5.3 estão apresentadas as constantes de Langmuir e Freundlich das isotermas de cobre pela bentonita.

Quadro 5.3 – Constantes de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de cobre por bentonita com diferentes granulometrias nos pHs 4, 5 e 6

pH	G	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
		K_L (L mg ⁻¹)	b_L (mg g ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
4	1	0,08	1,97	0,870	0,193	1,835	0,952
	2	0,08	2,11	0,802	0,204	1,817	0,952
5	1	0,19	2,05	0,987	0,277	1,542	0,977
	2	0,17	2,11	0,981	0,260	1,479	0,958
6	1	0,30	1,95	0,957	0,362	1,769	0,991
	2	0,26	2,02	0,972	0,333	1,617	0,982

Comparando os valores de b_L correspondente a G1 e G2 em um mesmo valor de pH, observa-se que a capacidade máxima de adsorção de cobre foi maior na bentonita com maior tamanho de partícula (G2) 2,11 mg g⁻¹, apesar das diferenças entre os valores terem sido pequenas. De acordo com Sanchez et al. (1999 b), se houvesse maior tempo de interação entre a solução de tratamento e as partículas maiores de bentonita, os resultados

de adsorção poderiam ser semelhantes aos das partículas de menor tamanho, uma vez que pode ocorrer difusão do metal através dos agregados; entretanto, a energia (K_L) com que o cobre se encontra adsorvido nas partículas de maior tamanho, é menor do que nas partículas de menor tamanho, apesar de, também neste caso, as diferenças entre os valores terem sido muito pequenas.

Em relação à variação do pH, observa-se que na medida em que o pH da suspensão bentonita-solução de tratamento aumentou de 4 para 6 a capacidade máxima de adsorção do cobre variou muito pouco, apresentando tendência crescente; contudo se ressalta que, de acordo com que é apresentado na Figura 5.7 para uma mesma concentração de cobre adicionada à bentonita, a adsorção nos pHs 6 e 5 foi maior, o que pode ser constatado pelas concentrações do elemento na solução de equilíbrio, as quais aumentaram, respectivamente, com a diminuição do pH; entretanto, a energia com que o cobre se encontra adsorvido nas partículas aumentou em função do aumento do pH.

O parâmetro K_F de Freundlich também pode indicar, empiricamente, a capacidade adsorptiva da argila. Apesar dos valores observados para o parâmetro K_F (Quadro 5.3) se terem mostrado distantes da adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir, que foi de 1,95 a 2,11 mg g⁻¹, a tendência desses dados mostra que houve maior capacidade de adsorção à medida que o pH do meio aumentou, variando de 0,193 a 0,362.

Os valores de n maiores que 1 (Quadro 5.3) representam, segundo Fritz & Schlunder (1981), uma isoterma de adsorção favorável e indicam a presença de sítios altamente energéticos. Valores de n maiores que 1, também foram encontrados por Sodré et al. (2001), estudando o comportamento de cobre em solos argilosos.

5.1.5 – Comparação do comportamento de adsorção do zinco e cobre pela bentonita

De acordo com o que foi apresentado, a adsorção dos metais pelas partículas de bentonita com granulometrias diferentes, nos diferentes valores de pH, foi relativamente igual; assim, para esta comparação serão utilizados os dados referentes à granulometria G1 ($\leq 0,5\text{mm}$), ou seja, as partículas de menor tamanho obtidos no pH 6, o qual promoveu a maior adsorção em todas as situações estudadas.

De acordo com a Figura 5.9, nota-se que para as concentrações utilizadas nas soluções de tratamento, a bentonita adsorveu mais o cobre. A maior inclinação da isoterma de adsorção do cobre (tipo H) mostra que, para uma mesma concentração dos metais na solução de equilíbrio, há maior quantidade de cobre adsorvido indicando maior afinidade da bentonita por este metal.

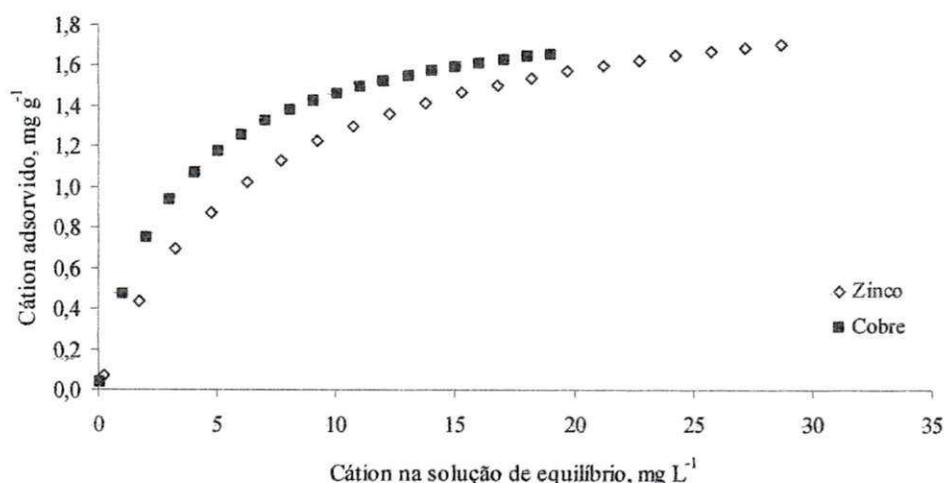


Figura 5.9. Relação entre as concentrações dos metais na solução de equilíbrio e as concentrações adsorvidas pela bentonita com granulometria $\leq 0,5\text{mm}$ - G1, em pH 6

Conforme o que é apresentado nos Quadros 5.2 e 5.3, o cobre apresentou maior energia de ligação com as partículas de bentonita que o zinco graças, sem dúvida, à maior seletividade da superfície deste argilomonal para o cobre, resultando em altas energias de ligação e estabilidade pela formação de complexos de esfera interna (SPARKS, 1995). De acordo com Sposito (2008), nas argilas silicatadas (argilominerais expansivos 2:1), os grupos funcionais de superfície são originados pela dissociação de grupamentos hidroxila; nesses sítios a adsorção de cobre pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas. Nos referidos argilominerais, que são expansivos, os grupos funcionais também podem ocorrer nos espaços entre as camadas octaédricas presentes em suas estruturas cristalinas, caso em que se acredita que o cobre seja fortemente retido, formando complexos de esfera interna.

As porcentagens dos metais adsorvidos referentes a cada uma das soluções de tratamento utilizadas, são apresentadas na Figura 5.10, observando-se que, para todas as concentrações utilizadas, o cobre sempre foi o mais adsorvido.

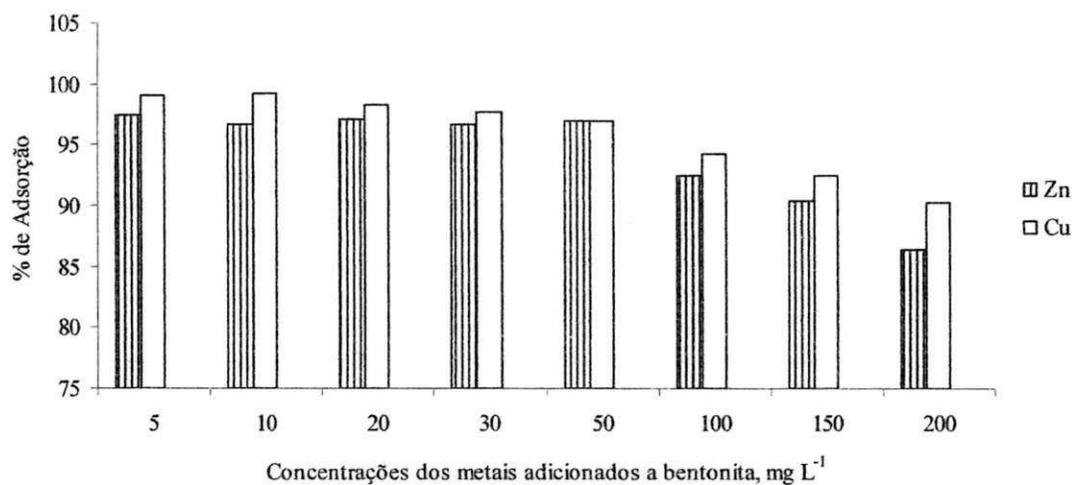


Figura 5.10. Porcentagem de zinco e cobre adsorvidos em relação aos tratamentos utilizados no pH 6 pela bentonita G1 ($\leq 0,5\text{mm}$)

5.2 – Experimento II

Neste experimento procurou-se avaliar o efeito da bentonita sobre a mobilidade do zinco e do cobre no solo no laboratório, em colunas de lixiviação montadas em laboratório.

5.2.1. Parâmetros de transporte da solução do zinco no solo e na mistura solo + bentonita

5.2.1.1. Densidade de fluxo para o íon zinco

A Tabela 5.1. apresenta o resumo da análise de variância para a densidade de fluxo no solo e na mistura solo + bentonita, quando submetidas aos tratamentos teor do zinco (Zn) e doses de bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação.

A densidade de fluxo da solução de zinco nas colunas de solo foi influenciada significativamente a nível de 5% de probabilidade, pelos tratamentos e pela interação entre eles (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Resumo da análise de variância para a densidade de fluxo, submetidas aos tratamentos de zinco (Zn) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação

Fonte de variação	GL	Quadrado médio						
		10min	20min	30min	40min	50min	60min	70min
Zinco	2	502,18 *	397,53 *	422,94 *	356,36 *	320,54 *	309,63*	454,80 *
Bentonita	2	32438,8*	32871,5*	33306,5 *	33677,0*	33854,4*	34768,7*	33453,5*
Zn x B	4	354,58 *	299,59 *	318,14 *	258,78 *	230,86 *	211,39 *	237,51 *
Resíduo	18	25,98	12,85	7,36	4,33	3,24	2,72	14,57
CV		8,91	6,26	4,72	3,61	3,12	2,90	6,91

Médias

	-----cm h ⁻¹ -----							
Zinco								
50 mg kg ⁻¹	58,05 b	57,77 b	57,85 b	57,90 b	57,97 b	55,42 b	50,54 b	
250 mg kg ⁻¹	64,22 a	63,62 a	64,11 a	63,75 a	63,50 a	63,34 a	63,45 a	
450 mg kg ⁻¹	49,35 c	50,36 c	50,41 c	51,18 c	51,58 c	51,89 c	51,83 b	
Bentonita								
0 t ha ⁻¹	126,1 a	126,6 a	127,2 a	127,7 a	128,0 a	128,19 a	125,23 a	
30 t ha ⁻¹	29,30 b	29,45 b	29,70 b	29,91 b	29,92 b	28,27 b	27,10 b	
60 t ha ⁻¹	16,20 c	15,72 c	15,45 c	15,20 c	15,14 c	14,19 c	13,50 c	

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Verifica-se, na Tabela 5.1 que com o aumento na dose de Zn de 50 para 250 mg kg⁻¹ ocorreu um acréscimo dos valores médios da densidade de fluxo, em todos os

tempos estudados; no entanto, se observou comportamento inverso ao aumentar a dose para 450 mg kg⁻¹, apresentando uma redução significativa. Ao se analisar o desdobramento da interação (Zn x B) na (Tabela 5.2), tem-se que as médias (Média Zn), da densidade de fluxo obedeceram à mesma tendência, ou seja, aumentaram em 250 mg kg⁻¹ e diminuíram com a dose de 450 mg kg⁻¹.

Tabela 5.2. Desdobramento da densidade de fluxo, submetida aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹) para os sete tempos de lixiviação

10 min				
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	Média DB
B0	124,97 a B	146,33 a A	107,05 a C	126,10 a
B30	29,93 b A	32,09 b A	25,90 b A	29,30 b
B60	19,25 c A	14,24 c A	15,01 c A	16,20 c
Média Zn	58,05 B	62,22 A	49,35 C	
20 min				
B0	124,86 a B	145,25 a A	109,64 a C	126,6 a
B30	29,64 b A	31,73 b A	26,98 b A	29,45 b
B60	18,82 c A	13,88 c A	14,46 c A	15,72 c
Média Zn	57,77 B	63,62 A	50,36 C	
30 min				
B0	125,47 a B	146,48 a A	109,71 a C	127,20 a
B30	29,59 b A	32,18 b A	27,34 b A	29,70 b
B60	18,49 c A	13,67 c A	14,20 c A	15,45 c
Média Zn	57,85 B	64,11 A	50,41 C	
40 min				
B0	125,99 a B	145,25 a A	111,96 a C	127,70 a
B30	29,75 b AB	32,45 b A	27,52 b B	29,91 b
B60	17,97 c A	13,56 c B	14,06 c AB	15,20 c
Média Zn	57,90 B	63,75 A	51,18 C	
50 min				
B0	126,43 a B	144,52 a A	113,01 a C	128,00 a
B30	29,76 b AB	32,38 b A	27,63 b B	29,92 b
B60	17,72 c A	13,61 c B	14,10 c AB	15,14 c
Média Zn	57,97 B	63,50 A	51,58 C	
60 min				
B0	126,69 a B	144,03 a A	113,85 a C	128,19 a
B30	24,80 b B	32,33 b A	27,70 b B	28,27 b
B60	14,76 c A	13,67 c A	14,12 c A	14,19 c
Média Zn	55,42 B	63,34 A	51,89 C	
70 min				
B0	117,72 a B	144,36 a A	113,62 a B	125,23 a
B30	21,25 b B	32,30 b A	27,75 b AB	27,10 b
B60	12,65 c A	13,69 c A	14,12 c A	13,50 c
Média Zn	50,54 C	63,45 A	51,83 B	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

Por outro lado, as doses crescentes de bentonita promoveram diminuição nas médias de densidade de fluxo (Tabela 5.1). Analisando-se o desdobramento da interação (Zn x B) (Tabela 5.2), pode-se verificar que a bentonita teve efeito significativo, em

todas as situações reduzindo a densidade de fluxo, uma vez que as argilas têm poros pequenos e, com isto, dificulta a passagem da água e solutos no solo, reduzindo os riscos de contaminação por percolação. Segundo Jesus (2004), o processo de migração e retenção de poluentes no solo é influenciado, além de outros fatores, pela mineralogia e pela capacidade de troca de cátions do solo.

Pode-se verificar, também, que os valores de densidade de fluxo encontrados para o solo sem bentonita (B0) foram 4 vezes maiores que no solo+bentonita (B30 ou B60), resultado este coerente, uma vez que o solo em estudo se trata de um Argissolo, que possui poros grandes, conferindo elevada percolação. Resultados semelhantes obtiveram Corrêa et al. (1999) que, trabalhando com deslocamento miscível do inseticida sulfona de aldicarbe em colunas de solo com quatro granulometrias, encontraram valores de fluxo nos solos mais arenosos bem superiores aos solos com maior teor de argila.

5.2.1.2. Velocidade de percolação para o íon zinco

Em relação à velocidade de percolação, nota-se que foi influenciada de forma significativa pelos tratamentos, com exceção no tempo de 20 min em referência às doses de zinco aplicadas. A interação entre os tratamentos foi significativa apenas para os tempos 40, 50, 60 e 70 min (Tabela 5.3).

Nesta Tabela se verifica que as doses crescentes de zinco promoveram a redução dos valores médios da velocidade de percolação em todos os tempos estudados; no entanto, as concentrações de 50 e 250 mg kg⁻¹ de zinco, no geral, não diferiram entre si; por outro lado, as doses crescentes de bentonita promoveram diminuição da velocidade de percolação em todas as lixiviações.

A velocidade de percolação dos tratamentos sem bentonita (0 t ha⁻¹) para o zinco, foi quatro vezes maior que a das doses 30 t ha⁻¹ e 60 t ha⁻¹ de bentonita (Tabela 5.3), mostrando seu efeito benéfico sobre esses parâmetros, evitando a lixiviação do zinco nas colunas, uma vez que as partículas da argila contribuem para o aumento da microporosidade, característica que tem influência na movimentação de água e solutos no solo. E, em se tratando de metais pesados, é um resultado esperado para evitar perdas por lixiviação e, conseqüentemente, a contaminação das águas superficiais e subsuperficiais (PAGLIA, 2004).

Tabela 5.3. Resumo da análise de variância para a velocidade de percolação submetida aos tratamentos de zinco (Zn) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação

Fonte de variação	GL	Quadrado médio						
		10min	20min	30min	40min	50min	60min	70min
Zinco	2	1192,04*	945,98 ns	1208,50*	1126,23*	1071,49*	973,59*	1618,57*
Bentonita	2	179702*	188532*	196772*	203556*	206808*	214628*	206609*
Zn x B	4	431,26ns	392,78ns	632,90ns	603,12*	588,01*	679,76*	712,42*
Resíduo	18	655,91	402,67	249,08	155,53	119,35	92,22	166,22
CV		18,38	14,25	11,07	8,66	8,66	6,72	9,28

Médias							
-----cm h ⁻¹ -----							
Zinco							
50 mg kg ⁻¹	142,64 a	145,29 a	148,34 a	152,21 a	152,93 a	142,10 b	129,60 b
250 mg kg ⁻¹	148,84 a	148,14 a	150,22 a	148,47 a	148,64 a	153,80 a	154,30 a
450 mg kg ⁻¹	126,55 b	129,13 a	129,27 b	131,24 b	132,25 b	133,06 b	132,90 b
Bentonita							
0 t ha ⁻¹	301,3 a	306,7 a	312,0 a	316,3 a	318,27 a	320,1 a	312,7 a
30 t ha ⁻¹	75,14 b	75,51 b	76,17 b	76,68 b	76,72 b	72,50 b	69,49 b
60 t ha ⁻¹	41,54 c	40,31 c	39,62 c	38,97 c	38,83 c	36,37 c	34,59 c

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Analisando-se o desdobramento da interação (Zn x B) para os tempos de 40, 50, 60 e 70 min de lixiviação (Tabela 5.4), verifica-se que nos tempos 40 e 50 min os valores médios da velocidade de percolação nas doses de 50 e 250 mg kg⁻¹ de Zn não diferem entre si; no entanto, observa-se tendência de acréscimo dos valores médios da velocidade de percolação nas duas primeiras doses com uma redução significativa destes valores com 450 mg kg⁻¹ em todas as lixiviações.

No caso das doses de bentonita, o desdobramento dos tratamentos vem mostrar que a redução da velocidade de percolação apresentada foi devida ao aumento das doses de bentonita, independente das doses de zinco aplicadas (Tabela 5.4). Segundo Meurer (2004), os minerais de argila são considerados a parte ativa dos solos influenciando a retenção e movimentação de água. No caso deste trabalho, o acréscimo do mineral de argila bentonita incorporado ao solo das colunas, por possuir partículas muito pequenas e elevada superfície específica, as quais resultam em retardamento do fluxo, promoveu, de fato, a redução do fluxo e da velocidade de avanço nos ensaios com zinco e, em contrapartida, aumentou o tempo de contato entre o elemento e as partículas sólidas da mistura solo + bentonita proporcionando, então, aumento na capacidade de adsorção do cátion.

Tabela 5.4. Desdobramento da velocidade de percolação submetida aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹) para os tempos 40, 50, 60 e 70 min de lixiviação

40 min				
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	Média DB
B0	323,06 a A	338,63 a A	287,08 a B	316,30 a
B30	76,28 b A	83,22 b A	70,56 b A	76,68 b
B60	46,08 c A	34,77 c A	36,06 c A	38,97 c
Média Zn	148,47 A	152,21 A	131,24 B	
50 min				
B0	324,19 a A	340,86 a A	289,77 a B	318,27 a
B30	76,30 b A	83,03 b A	70,84 b A	76,72 b
B60	45,42 c A	34,90 c A	36,16 c A	38,83 c
Média Zn	148,64 A	152,93 A	132,25 B	
60 min				
B0	324,85 a A	343,45 a A	291,93 a B	320,10 a
B30	63,58 b A	82,90 b A	71,02 b A	72,50 b
B60	37,85 c A	35,05 c A	36,22 c A	36,37 c
Média Zn	142,10 B	153,80 A	133,06 B	
70 min				
B0	301,85 a B	344,98 a A	291,33 a B	312,70 a
B30	54,50 b B	82,81 b A	71,15 b AB	69,49 b
B60	32,45 b A	35,10 c A	36,20 c A	34,59 c
Média Zn	129,60 B	154,30 A	132,90 B	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

5.2.1.3. Número de Peclet (P) para o íon zinco

O número de Peclet representa a relação entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão molecular (convecção/difusão). De acordo com Gonçalves (2007), maiores valores do número de Peclet indicam que o transporte de convecção domina o de difusão.

A Tabela 5.5 mostra os valores médios de número de Peclet, o fator de retardamento e o coeficiente dispersivo-difusivo para o íon zinco. O número de Peclet foi influenciado de forma significativa, a nível de 5%, pelos tratamentos e pela interação entre eles (Tabela 5.5).

Tabela 5.5. Valores médios de número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e coeficiente dispersivo-difusivo (D) de um Argissolo submetidos aos tratamentos de zinco (Zn) e bentonita (B), em colunas de lixiviação

Fonte de variação	GL	Quadrado médio		
		P	R	D
Zinco	2	2978,97 *	2,10 ns	14025468,71 *
Bentonita	2	64918,22 *	24,98 *	47660027,11 *
Zn x B	4	8824,55 *	2,00 ns	6115935,71 *
Resíduo	18	566,80	0,81	802267,65
CV		30,97	35,44	39,58
Médias				
Zinco			cm ² h ⁻¹
50 mg kg ⁻¹		77,43 a b	2,27 a	910,31 b
250 mg kg ⁻¹		58,42 b	2,24 a	2508,7 a
450 mg kg ⁻¹		94,80 a	3,09 a	3370,5 a
Bentonita				
0 t ha ⁻¹		170,1 a	1,19 b	4709,7 a
30 t ha ⁻¹		56,74 b	2,00 b	1938,0 b
60 t ha ⁻¹		3,83 c	4,40 a	141,89 c

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Analisando o desdobramento (Tabela 5.6), verifica-se que o aumento das doses de zinco promoveu redução do número de Peclet em todas as doses de bentonita, com exceção da dose 450 mg kg⁻¹, sem bentonita (257,88 mg kg⁻¹) que é maior do que 138,75 e 113,58 mg kg⁻¹ referente às doses 50 e 250 mg kg⁻¹, respectivamente. No caso da dose de 60 t ha⁻¹ de bentonita, o aumento das dosagens de zinco não apresentou efeito significativo.

Tabela 5.6. Desdobramento do número de Peclet (P) e Coeficiente dispersivo-difusivo (D) submetidos aos tratamentos doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

	P			Média DB
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	
B0	138,75 a B	113,58 a B	257,88 a A	170,10 a
B30	85,42 b A	59,84 b AB	24,96 b B	56,74 b
B60	8,11 c A	1,85 c A	1,54 c A	3,83 c
Média Zn	77,43 AB	58,42 B	94,80 A	
	D			Média DB
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	
B0	1541,11 a B	5757,08 a A	6830,93 a A	4709,70 a
B30	1045,83 a B	1567,45 b AB	3200,64 b A	1938,00 b
B60	143,98 b A	201,69 c A	79,99 c A	141,89 c
Média Zn	910,31 B	2508,70 A	3370,50 A	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

Em relação às doses de bentonita, o acréscimo desta argila nos tratamentos teve efeito significativo para todas as doses de zinco utilizadas, diminuindo o número de Peclet, tendo apresentado o maior valor médio no tratamento sem bentonita, o qual correspondeu ao triplo do que foi observado com a dose 30 t ha⁻¹ de bentonita. Os resultados obtidos apresentam coerência, uma vez que o solo utilizado possui, na sua composição, maior fração de areia (Quadro 4.3) e, com isto, permite a condução de água mais facilmente e, juntamente com ela, carrega os solutos dissolvidos, predominando o transporte por convecção.

De acordo com Gonçalves (2007), o transporte por convecção domina o de difusão em maiores valores do número de Peclet. Segundo Novy Quadri (1993) valores de número de Peclet superiores a 10 indicam que a convecção predomina sobre o processo de difusão, que é o caso do presente trabalho, com exceção da dose de 60 t ha⁻¹ de bentonita ($P = 3,83$ de média), em que passa a predominar o processo de difusão.

5.2.1.4. Fator de retardamento (R) para o íon zinco

As doses de bentonita utilizadas no presente trabalho influenciaram de forma significativa o fator de retardamento; no entanto, os teores de zinco e a interação entre os tratamentos não apresentaram efeito significativo sobre o parâmetro em estudo (Tabela 5.5).

Apesar dos valores do fator de retardamento (R), correspondentes às doses 0 e 30 t ha⁻¹ de bentonita não diferirem entre si, pode-se observar que houve um aumento dos valores do fator de retardamento em função das doses crescentes da argila bentonita, as quais contribuem para redução da velocidade de percolação. A incorporação de bentonita ao solo influencia tanto nas propriedades químicas como nas físicas do sistema solo + bentonita; ela aumenta a capacidade de troca catiônica (CTC) do referido sistema e, em consequência, a adsorção do metal; da mesma forma, as partículas da argila contribuem para um aumento da microporosidade, influenciando, a movimentação de água e solutos no solo. Conforme mencionado no capítulo anterior, a velocidade de percolação influencia diretamente a retenção de contaminantes, ou seja, quanto maior a velocidade de percolação do fluido menor o tempo de contato entre o contaminante e as partículas sólidas do solo e, com isto, menor também o tempo para que ocorram as reações químicas (FREEZE & CHERRY, 1979).

Observa-se que os fatores de retardamento do presente trabalho, tiveram valores superiores a 1, indicando que o zinco sofreu interações (adsorção) com o solo e ainda mais com a mistura solo + bentonita. Segundo Freezer & Cherry (1979), um fator de retardamento maior que 1 significa alta reatividade do soluto com o solo, enquanto para Jury et al. (1991), citados em Anami et al. (2008), para o solo ser reativo os valores do fator de retardamento devem ser acima de 2 ou 3. Segundo Genuchten & Wierenga (1986), alta reatividade entre solo e soluto faz com que o soluto seja transportado a uma velocidade menor do que a do solvente.

5.2.1.5. Coeficiente dispersivo-difusivo (D) para o íon zinco

O Coeficiente dispersivo-difusivo representa o efeito combinado da dispersão mecânica e da difusão iônica.

O resumo da análise de variância referente aos coeficientes dispersivo-difusivo, em função dos tratamentos (teores de zinco e doses de bentonita), pode ser visto na Tabela 5.5. Os tratamentos de zinco e bentonita e a interação entre eles, influenciaram de forma significativa ($p < 0,05$) o coeficiente dispersivo-difusivo.

Na Tabela 5.6 observa-se um aumento dos coeficientes dispersivo-difusivo em função do aumento dos teores de zinco, apesar daqueles correspondentes aos teores 250 e 450 mg kg⁻¹ de zinco não diferirem significativamente entre si, para as diferentes doses de bentonita; entretanto, os coeficientes dispersivo-difusivo diminuíram para todas as doses de Zn, em função do aumento das doses de bentonita já que essas doses contribuíram para a redução da velocidade de percolação do soluto, o que resulta na diminuição do coeficiente de dispersão-difusão.

Costa (2002), observou, avaliando o transporte de zinco em solos arenosos e argilosos, que o coeficiente de dispersão-difusão aumentou com a elevação da velocidade de percolação, obtendo os valores de dispersão-difusão para o solo arenoso $60,26 \times 10^{-5}$ e para o solo argiloso $17,76 \times 10^{-5}$, ou seja, estes diminuíram em função do teor de argila presente nos solos.

5.2.2. Parâmetros de transporte do cobre no solo e na mistura solo + bentonita

5.2.2.1 Densidade de fluxo para o íon cobre

A Tabela 5.7 apresenta o resumo da análise de variância para a densidade de fluxo da solução miscível no solo e na mistura solo + bentonita, quando submetida aos tratamentos com cobre (Cu) e doses de bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação.

Os teores crescentes de cobre reduziram os valores médios da densidade de fluxo, mesmo para as lixiviações que não apresentaram diferença significativa, como é o caso das lixiviações nos tempos 40 e 50 min, com exceção da última lixiviação no tempo 70 min. As doses de bentonita incorporada ao solo tiveram efeito significativo a 5% sobre a densidade de fluxo, em todos os tempos estudados.

A incorporação da bentonita ao solo reduziu o fluxo em comparação ao solo sem bentonita, porém não houve diferença significativa entre os fluxos obtidos quando o solo recebeu as doses de 30 t ha⁻¹ e 60 t ha⁻¹. Assim como o zinco, o cobre apresentou valores de densidade de fluxo do solo sem bentonita (B0) superiores aos do solo+bentonita em torno de 3 vezes maior (Tabelas 5.7).

Tabelas 5.7. Resumo da análise de variância dos valores da densidade de fluxo, nas colunas de solo submetida aos tratamentos de cobre (Cu) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação

Fonte de variação	GL	Quadrado médio						
		10min	20min	30min	40min	50min	60min	70min
Cobre	2	175,84*	124,57*	96,23*	35,75 ns	21,68 ns	76,47*	445,82*
Bentonita	2	16981,2*	19212,7*	21002,2*	22330,1*	22527,9*	21828,1*	19791,0*
Cu x B	4	174,94*	112,42*	61,52*	25,89 ns	14,98 ns	3,83 ns	54,53*
Resíduo	18	11,94	12,78	10,07	11,55	9,70	12,01	10,92
CV		6,36	6,49	5,67	5,98	5,48	6,32	6,32

	Médias						
	cm h ⁻¹						
Cobre							
50 mg kg ⁻¹	57,80 a	58,58 a	58,54 a	58,54 a	58,09 a	51,69 b	44,31 b
250 mg kg ⁻¹	55,92 a	55,53 a	57,19 a	57,23 a	57,40 a	57,44 a	57,52 a
450 mg kg ⁻¹	49,38 b	51,18 b	52,32 b	54,62 a	55,12 a	55,38 ab	55,11 a
Bentonita							
0 t ha ⁻¹	104,5 a	108,4 a	111,76 a	114,3 a	114,61 a	111,68 a	106,44 a
30 t ha ⁻¹	30,80 b	29,79 b	29,77 b	29,84 b	29,74 b	28,00 b	26,70 b
60 t ha ⁻¹	27,80 b	27,07 b	26,51 b	26,27 b	26,27 b	24,84 b	23,81 b

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Ao analisar o desdobramento dos dois fatores, verifica-se que o acréscimo da dose de cobre ao solo de 50 para 250 mg kg⁻¹ não promoveu efeito significativo no valor médio da densidade de fluxo, com exceção da lixiviação no tempo de 70 min; por outro lado, a dose 450 mg kg⁻¹ de cobre no solo teve efeito significativo a nível de 5 %, promovendo uma redução das médias da densidade de fluxo, com exceção da lixiviação no tempo 70 min que teve tendência de redução da densidade de fluxo (Tabela 5.8).

No caso da incorporação da bentonita ao solo (Tabelas 5.8), constatou-se que a redução da densidade de fluxo se deu em virtude da adição da bentonita ao solo, mesmo não apresentando efeito significativo entre as doses 30 e 60 t ha⁻¹ de bentonita. Apesar disto, houve tendência de diminuição do fluxo em função do aumento de bentonita, promovendo um tempo maior de reação bentonita-cobre e, conseqüentemente, maior retenção do cátion.

Tabela 5.8. Desdobramento da densidade de fluxo submetida aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹) para os tempos 10, 20, 30 e 70 min de lixiviação

10 min				
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	Média DB
B0	117,19 a A	104,54 a B	91,73 a C	104,50 a
B30	31,17 b A	33,18 b A	28,06 b A	30,80 b
B60	25,04 b A	30,01 b A	28,35 b A	27,80 b
Média Cu	57,80 A	55,92 A	49,38 B	
20 min				
B0	119,68 a A	105,87 a B	99,71 a B	108,40 a
B30	31,27 b A	31,27 b A	26,84 b A	29,79 b
B60	24,79 b A	29,44 b A	26,98 b A	27,07 b
Média Cu	58,58 A	55,53 A	51,18 B	
30 min				
B0	119,79 a A	111,54 a B	103,96 a C	111,76 a
B30	31,16 b A	31,20 b A	26,95 b A	29,77 b
B60	24,66 b A	28,82 b A	26,04 b A	26,51 b
Média Cu	58,54 A	57,19 A	52,32 B	
70 min				
B0	92,84 a B	114,24 a A	112,23 a B	106,44 a
B30	22,35 b B	30,24 b A	27,50 b AB	26,70 b
B60	17,74 b B	28,09 b A	25,60 b A	23,81 b
Média Cu	44,31 B	57,52 A	55,11 A	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

5.2.2.2 Velocidade de percolação para o íon cobre

A Tabela 5.9 apresenta o resumo da análise de variância para a velocidade de percolação da solução miscível no solo e na mistura solo + bentonita, quando submetida aos tratamentos com cobre (Cu) e doses de bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação.

Os teores de cobre e as doses de bentonita incorporados ao solo, exerceram efeito significativo a 5% sobre a velocidade de percolação, com exceção da lixiviação no tempo 50 min. A interação entre os tratamentos apresentou diferença significativa para a velocidade de percolação em 10, 20 e 30 min.

Na Tabela 5.9 se verifica que o acréscimo na dose de cobre, no geral, apresentou tendência de redução dos valores médios da velocidade de percolação, com exceção das lixiviações nos dois últimos tempos, os quais apresentaram tendência de aumento. Por outro lado, as doses crescentes de bentonita promoveram diminuição da velocidade de percolação em todas as lixiviações; no entanto, não houve diferença significativa entre as doses 30 e 60 t ha⁻¹ de bentonita.

Tabela 5.9. Resumo da análise de variância da velocidade de percolação submetida aos tratamentos de cobre (Cu) e bentonita (B) para os sete tempos de lixiviação

Fonte de variação	GL	Quadrado médio						
		10min	20min	30min	40min	50min	60min	70min
Cobre	2	1380,79*	987,95*	734,76*	288,76*	102,89 ns	832,52*	6108,9*
Bentonita	2	114653*	128737*	140173*	148445*	145811*	138433*	113208*
Cu x B	4	1446,39*	926,16*	515,16*	222,74 ns	61,03 ns	80,79 ns	1851,3 ns
Resíduo	18	98,52	95,52	74,09	80,47	72,78	124,76	660,73
CV		7,08	6,89	5,97	6,14	5,87	8,02	19,85

	Médias							
	cm h ⁻¹							
Cobre								
50 mg kg ⁻¹	150,79 a	152,16 a	151,71 a	151,32 a	147,21 a	128,64 b	99,60 b	
250 mg kg ⁻¹	143,37 a	142,37 ab	146,63 a	146,75 ab	147,19 a	147,29 a	147,49 a	
450 mg kg ⁻¹	126,61 b	131,22 b	134,15 b	140,06 b	141,34 a	142,01 ab	141,32 a	
Bentonita								
0 t ha ⁻¹	270,51 a	280,0 a	288,2 a	294,25 a	292,1 a	282,45 a	258,9 a	
30 t ha ⁻¹	78,98 b	76,38 b	76,34 b	76,52 b	76,26 b	71,81 b	68,45 b	
60 t ha ⁻¹	71,28 b	69,41 b	67,97 b	67,37 b	67,35 b	63,69 b	61,05 b	

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Verifica-se, na Tabela 5.10, que o acréscimo de cobre ao solo só apresentou efeito significativo a nível de 5 % quando se utilizou o solo sem a bentonita; do contrário, quando se incorporou a bentonita ao solo, as médias não diferiram entre si; entretanto o valor médio da velocidade de percolação foi significativo com a dose de 450 mg kg⁻¹ de cobre

Tabela 5.10. Desdobramento da velocidade de percolação submetida aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹) para os tempos 10, 20, e 30 min de lixiviação

10 min				
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	Média DB
B0	308,25 a A	268,07 a B	235,20 a C	270,51 a
B30	79,91 b A	85,08 b A	71,94 b A	78,98 b
B60	64,20 b A	76,96 b A	72,68 b A	71,28 b
Média Cu	150,79 A	143,37 A	126,61 B	
20 min				
B0	312,74 a A	271,47 a B	255,68 a B	280,00 a
B30	80,17 b A	80,17 b A	68,81 b A	76,38 b
B60	63,57 b A	75,48 b A	69,18 b A	69,41 b
Média Cu	152,16 A	142,37 AB	131,22 B	
30 min				
B0	312,00 a A	286,00 a B	266,56 a C	288,2 a
B30	79,89 b A	80,01 b A	69,11 b A	76,34 b
B60	63,24 b A	73,89 b A	66,78 b A	67,97 b
Média Cu	151,71 A	146,63 A	134,15 B	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

Verifica-se também que tanto o fluxo (Tabela 5.7) quanto a velocidade de percolação (Tabela 5.9) no solo sem bentonita (0 t ha⁻¹), foram três vezes maiores do que na mistura solo + bentonita (30 t ha⁻¹ e 60 t ha⁻¹). Como o solo utilizado no presente trabalho, apresenta, por ser arenoso, grande quantidade de macroporos, facilita a condução de água através do mesmo. A bentonita, por sua vez, por se tratar de argila montmorilonítica e possuir maior porcentagem de microporos quando incorporada ao solo, embora aumente sua porosidade total, aumenta também os microporos e sua tortuosidade, resultando numa velocidade de percolação menor, o que está de acordo com Oliveira et al. (2004). O decréscimo da velocidade de percolação à medida que as doses de argila aumentam nos tratamentos, também foi verificado por Melo et al. (2006). Esses autores, trabalhando com deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca, em colunas com três solos de textura

arenosa, média e argilosa, verificaram que os valores de velocidade de avanço decresceram com o aumento do teor de argila.

5.2.2.3. Número de Peclet (P) para o íon cobre

A Tabela 5.11 apresenta o resumo da análise de variância para número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e coeficiente dispersivo-difusivo (D) submetidos aos tratamentos de cobre (Cu) e bentonita (B)

Na análise estatística verifica-se que os teores de cobre e as doses de bentonita influenciaram, de forma significativa, as médias do número de Peclet, crescendo com o aumento do teor de cobre (Cu) e decrescendo com o aumento das doses de bentonita; a interação entre esses dois fatores apresentou efeito significativo (Tabela 5.11).

Tabela 5.11. Resumo da análise de variância para número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e coeficiente dispersivo-difusivo (D) de um Argissolo submetidos aos tratamentos de cobre (Cu) e bentonita (B), em colunas de lixiviação

Fonte de variação	GL	Quadrados médio		
		P	R	D
Cobre	2	6654,64 *	2,83 ns	4557441,55 *
Bentonita	2	5460,27 *	63,14 *	16314561,48 *
Cu x B	4	6821,50 *	5,64 *	6565703,37 *
Resíduo	18	940,31	1,40	145595,89
CV		108,51	28,91	11,84

	Médias		
			-----cm ² h ⁻¹ -----
Cobre			
50 mg kg ⁻¹	9,98 b	4,16 a	4027,37 a
250 mg kg ⁻¹	15,29 b	4,62 a	2957,49 b
450 mg kg ⁻¹	59,51 a	3,50 a	2679,62 b
Bentonita			
0 t ha ⁻¹	55,06 a	1,10 b	4585,93 a
30 t ha ⁻¹	23,12 a b	5,04 a	3184,61 b
60 t ha ⁻¹	6,61 b	6,14 a	1893,94 c

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Apesar do aumento das médias do número de Peclet verificado com o acréscimo das doses de cobre, o desdobramento da interação dos dois fatores permite verificar que apenas na dose de 450 mg kg⁻¹ sem bentonita (B0), o número de Peclet diferiu dos demais (Tabela 5.12).

Tabela 5.12. Desdobramento do número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e Coeficiente dispersivo-difusivo (D) submetidos aos tratamentos doses de Cu (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

P				
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	Média DB
B0	8,29 a B	7,50 a B	149,38 a A	55,06 a
B30	12,94 a A	31,28 a A	25,13 b A	23,12 ab
B60	8,70 a A	7,11 a A	4,01 b A	6,61 b
Média Cu	9,98 B	15,29 B	59,51 A	
R				
B0	2,06 b A	0,36 b A	0,90 b A	1,10 b
B30	5,09 a AB	6,89 a A	3,16 b B	5,04 a
B60	5,35 a A	6,61 a A	6,46 a A	6,13 a
Média Cu	4,16 A	4,62 A	3,50 A	
D				
B0	6456,83 a A	2557,88 b C	4743,10 a B	4585,93 a
B30	3098,02 b A	3420,63 a A	3035,19 b A	3184,61 b
B60	2527,27 b A	2893,98 a b A	260,57 c B	1893,94 c
Média Cu	4027,37 A	2957,49 B	2679,62 B	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

Em relação à dose de bentonita, verifica-se um decréscimo das médias com o aumento das doses de bentonita; no entanto, esta redução só é significativa com a dose de 450 kg ha⁻¹ (Tabela 5.12), porém a média das doses de bentonita (DB) dos números de Peclet apresenta uma diferença significativa entre o tratamento sem bentonita (B0) e com 60 t ha⁻¹ (B60), 55,06 e 6,61, respectivamente.

As partículas extremamente pequenas da argila promoveram redução da velocidade de fluxo e, conseqüentemente, redução do número de Peclet indicando, com isto, que no transporte do cobre no solo + bentonita pode-se desconsiderar a dispersão mecânica, predominando a difusão. Segundo Jesus (2004), em transporte de contaminantes com baixa velocidade de fluxo, o processo de difusão controlará o parâmetro de dispersão hidrodinâmica podendo, neste caso, a dispersão mecânica ser negligenciada, mas, as médias correspondentes aos tratamentos 50 e 250 mg kg⁻¹ de cobre, doses de 0 e 30 t ha⁻¹ e 30 e 60 t ha⁻¹ de bentonita não diferiram entre si.

Considerando que o número de Peclet representa a relação entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão molecular (convecção/difusão) os valores do número de Peclet elevados indicam que o transporte de convecção domina o de difusão. Desta forma, pode-se dizer que no solo sem bentonita, que apresentou maior número de Peclet, o transporte de convecção dominou o de difusão enquanto para o solo + bentonita o transporte por difusão dominou o de convecção (Tabela 5.11).

5.2.2.4. Fator de retardamento (R) para o íon cobre

O fator de retardamento representa a razão entre a velocidade do fluido e a velocidade de transporte para o centro de massa de um soluto reativo, indicando que os solos com elevada velocidade de percolação apresentam fator de retardamento pequeno.

A análise estatística dos dados referentes ao fator de retardamento do cobre mostra que este não foi influenciado significativamente pelos teores de cobre mas, sim, pelas doses de bentonita e pela interação entre os tratamentos (Cu x B) (Tabela 5.11).

Através do desdobramento verifica-se que o acréscimo de 30 t ha⁻¹ (B30) foi significativo em relação a B0, para as doses 50 e 250 mg kg⁻¹ de Cu, não diferindo de B60; já com a dose 450 mg kg⁻¹, as doses B0 e B60 (0 e 60 t ha⁻¹) não diferiram entre si mas, a média das doses de bentonita (DB) mostra o efeito benéfico da incorporação da bentonita, elevando o fator de retardamento de 1,10 para 5,04 e 6,13, correspondendo às doses 0, 30 e 60 t ha⁻¹ de bentonita, respectivamente (Tabela 5.12). Quando os valores do fator de retardamento ficam perto da unidade, é indicativo de que o cátion não sofreu interações com o solo (adsorção); assim, o tratamento sem bentonita produziu um fator de retardamento de 1,10 indicando que o meio é pouco reativo. De acordo com Genuchten & Wierenga, (1986), nessas condições o soluto é transportado com a mesma velocidade de percolação do solvente. Segundo Freeze & Cherry (1979), quanto menor a velocidade de avanço da solução na coluna de solo maior o fator de retardamento (R) aumentando o tempo de contato entre os íons e os colóides do solo, promovendo maior retenção dos solutos.

A menor velocidade de avanço ou percolação ocorrida para o cobre nas condições do presente trabalho, foi devida ao maior teor de argila presente nos tratamentos 30 e 60t ha⁻¹ de bentonita uma vez que, de acordo com Meurer (2004), as argilas possuem granulação muito fina, influenciando a retenção e movimentação de água no solo; consequentemente, os valores de retardamento foram menores para o solo sem bentonita (0 t ha⁻¹) em relação ao solo + bentonita (30 e 60 t ha⁻¹). Este comportamento se apresenta coerente pois, conforme exposto anteriormente, quanto maior a velocidade de percolação menor a transferência do soluto para o solo e, em contrapartida, menor será o fator de retardamento; comportamento semelhante foi encontrado por Melo et al. (2006), quando estudaram o deslocamento miscível de cátions provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo, com três classes texturais, areia, franco-arenosa e muito argilosa.

Ainda analisando a Tabela 5.12, verifica-se que houve alta interação bentonita-soluto pois, segundo Jury et al., (1991) citados em Anami et al. (2008) os valores do fator de retardamento acima de 2 ou 3 indicam alta reatividade do soluto.

5.2.2.5. Coeficiente dispersivo-difusivo (D) para o íon cobre

Coeficiente dispersivo-difusivo representa o efeito combinado da dispersão mecânica e da difusão iônica. Na Tabela 5.11 são apresentados os resultados da análise de variância dos referidos coeficientes os quais, por sua vez, foram influenciados de forma significativa a nível de 5 %, pelos tratamentos e pela interação dos mesmos.

Na Tabela 5.11 nota-se que as médias dos coeficientes de dispersão-difusão decresceram com o acréscimo de cobre; entretanto, aqueles correspondentes aos tratamentos 250 e 450 mg kg⁻¹ de cobre não diferiram entre si. Para Gonçalves (2007), a concentração do contaminante, o fluxo e a velocidade da água, influenciam na quantidade transportada, haja vista que ela é função da junção da velocidade deslocadora da solução e da existência de gradientes de concentração. Na Tabela 5.12 verifica-se que, para o solo sem bentonita (B0), o cobre teve efeito significativo, enquanto para o solo com bentonita (B30 e B60) apenas diferiu a dose 450 mg kg⁻¹ em B60.

As doses crescentes de bentonita promoveram a redução das médias dos coeficientes dispersivo-difusivo, resultado que se mostra coerente uma vez que, ao se comparar os coeficientes de dispersão-difusão dos tratamentos (Tabela 5.12) com os dados de velocidade de percolação das colunas que receberam os mesmos tratamentos (Tabela 5.10), verifica-se que para as maiores velocidades corresponderam os maiores coeficientes de dispersão-difusão. Isto ocorre devido ao alargamento da faixa de mistura entre as soluções deslocadora e deslocada no perfil do solo, tornando os acréscimos na concentração relativa baixos, para acréscimos no número de volume de poros (ALVAREZ et al., 1985). De acordo com Gonçalves (2007), solos mais arenosos, que apresentam velocidade de percolação elevada, promovem maior coeficiente de dispersão-difusão que os solos mais argilosos. O coeficiente de dispersão-difusão pode ser indicativo da capacidade do solo em reter determinado soluto à medida que a frente de umedecimento da solução aplicada avança no perfil do solo (ENGLER, 2007).

5.2.3. Distribuição dos íons zinco e cobre nos lixiviados

5.2.3.1. Curvas de passagem do zinco e do cobre

A curva de passagem é traçada plotando-se a concentração do soluto no lixiviado e o número de volumes de poros. No presente trabalho utilizou-se deslocamento por pulso, ou seja, a solução contaminante é colocada no solo por determinado tempo, fazendo-se em seguida a lixiviação com água destilada. Nas Figuras 5.11 e 5.12 se encontram as curvas de passagem do íon zinco e cobre, respectivamente, para todas as concentrações e doses de bentonita. Em todas as situações as curvas tendem a crescer até um ponto máximo para, em seguida, após certo tempo, decrescerem até se dissipar pelo efeito da diluição, concordando com Prevedello (1996).

Em geral, a aplicação de doses crescentes de zinco e cobre nas colunas fez com que houvesse um aumento na concentração do metal presente na solução percolada, considerado um mesmo número de volume de poros (Figuras 5.11 e 5.12). Apesar do provável aumento da CTC do sistema solo + bentonita, este apresenta capacidade máxima de adsorção acima da qual os elementos adicionados ao solo permanecem à mercê de serem lixiviados. Segundo Elbachá (1989), um aumento da concentração do poluente na solução provoca apenas um aumento da velocidade de reação, fazendo com que as reações ocorram num intervalo de tempo menor, esgotando mais rapidamente a capacidade reativa do solo.

Nas Figuras 5.11 e 5.12, se constata que as colunas do solo sem bentonita ($0t\ ha^{-1}$) e que receberam teores de 50, 250 e 450 $mg\ kg^{-1}$ de zinco e cobre (B0TZn1, B0TZn2, B0TZn3, B0TCu1, B0TCu2 e B0TCu3), necessitam do número de volume de poros (VP) superior a 8,0 para que o equilíbrio entre os íons na solução e no solo seja atingindo. As curvas de passagem correspondentes a essas colunas são mais abertas, indicando maior coeficiente de dispersão-difusão (PREVEDELLO, 1996). As referidas colunas sem bentonita, por serem constituídas de um solo Franco-Arenoso, o qual apresenta, na sua composição, maior fração areia, confere elevada velocidade de percolação (Tabelas 5.3 e 5.9), haja vista que a presença de uma quantidade maior de macroporos, permite a condução de água mais facilmente promovendo, daí, uma adsorção menor dos referidos metais, em razão do tempo disponível ser menor para que os processos de transferência ocorram.

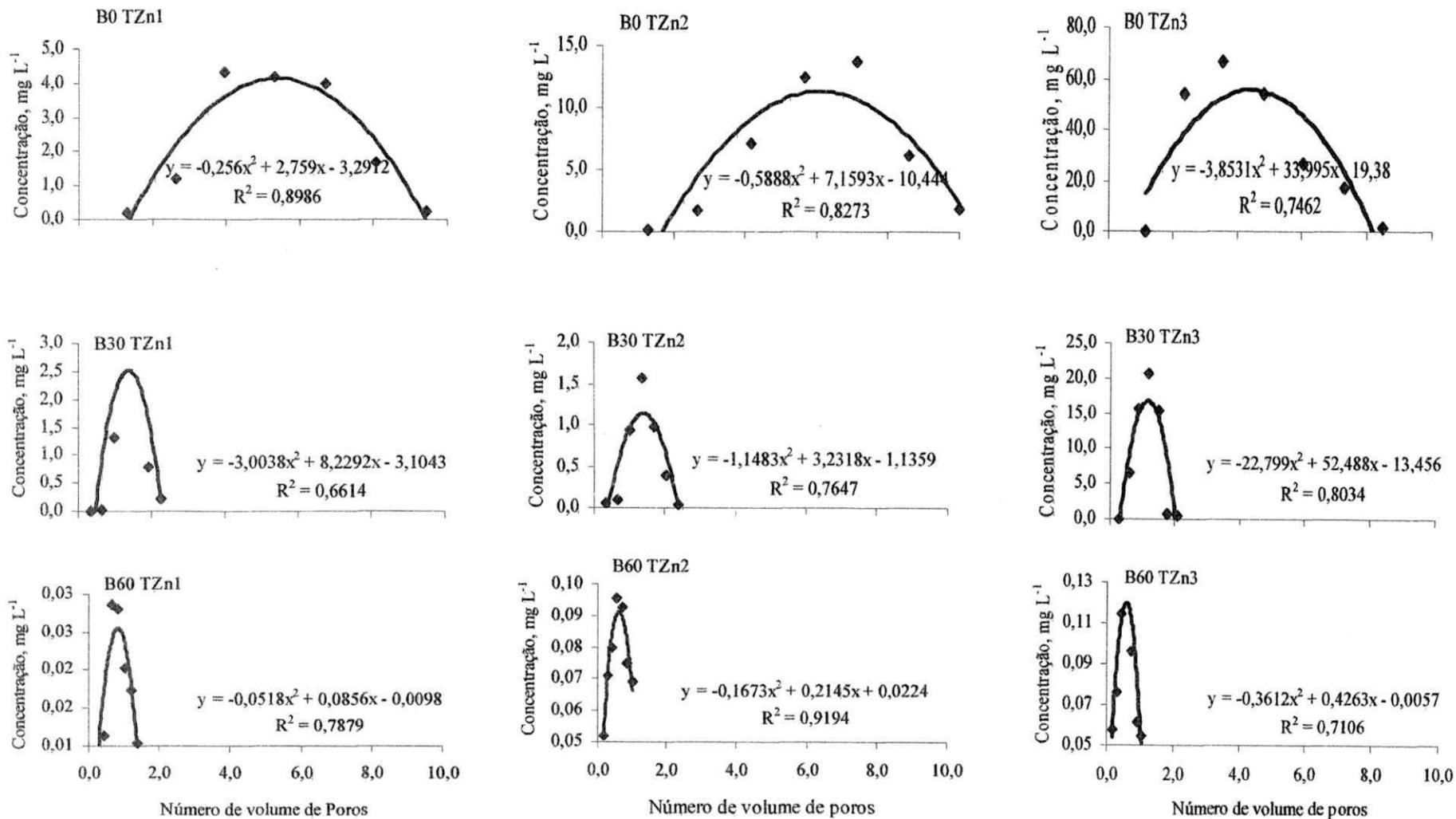


Figura 5.11. Curva de passagem do zinco para os diferentes teores de zinco TZn1, TZn2 e TZn3 (50, 250 e 450 mg kg⁻¹, respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha⁻¹, respectivamente)

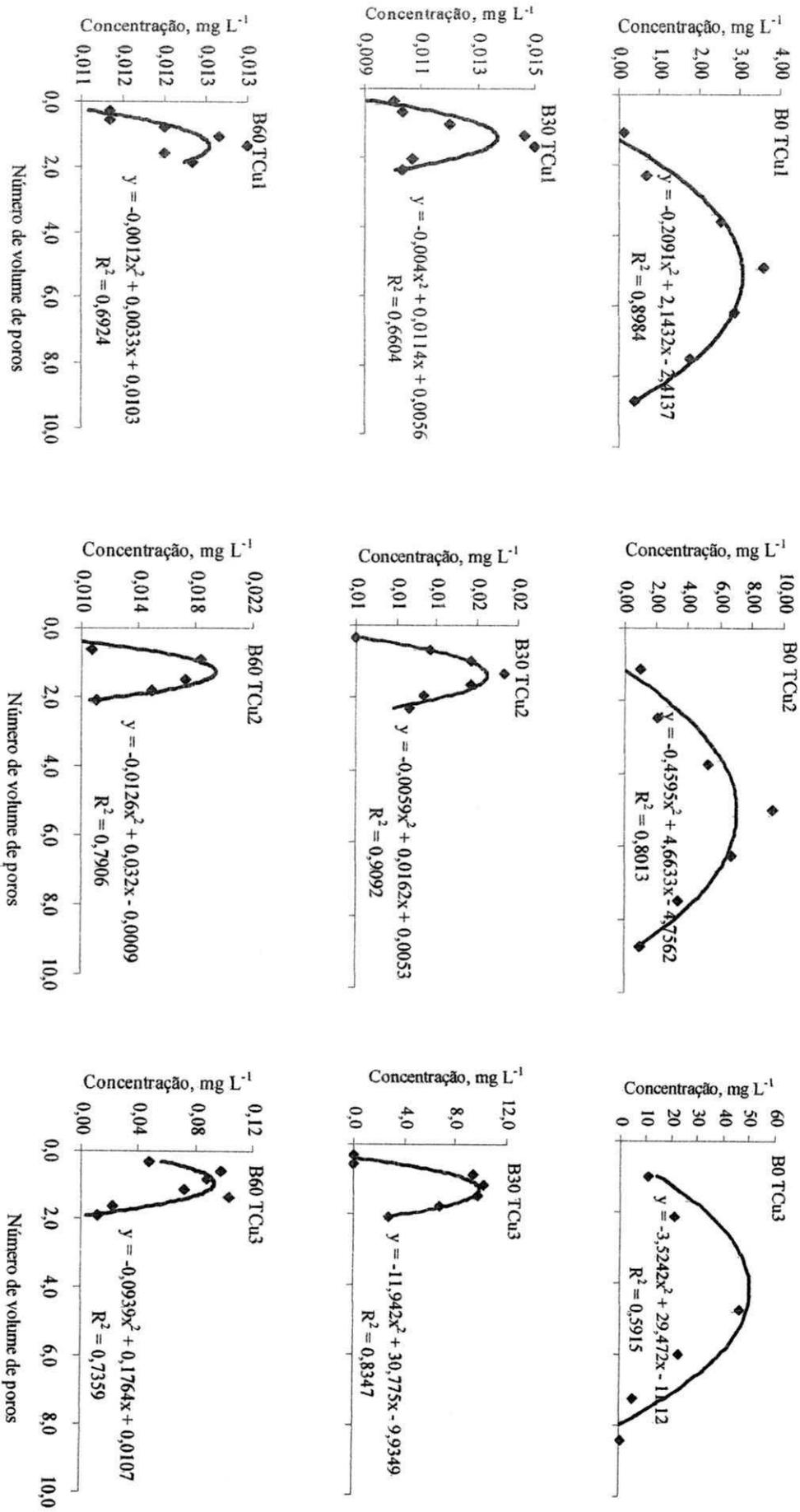


Figura 5.12. Curva de passagem do cobre para os diferentes teores de cobre TCu1, TCu2 e TCu3 (50, 250 e 450 mg kg⁻¹, respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha⁻¹, respectivamente)

Segundo Freeze & Cherry (1979), as reações químicas não são instantâneas e se a velocidade for relativamente alta, o sistema não atinge o equilíbrio e a substância pode não ser retida, resultando em um avanço mais rápido da frente de contaminação.

Observa-se que a bentonita teve efeito benéfico nas curvas de passagem, mostrando tendência de deslocamento das curvas mais próximas do eixo x, que é um indicativo de maior adsorção, isto é, foram necessários 2,3 VP a 2,5 VP, para a dose de 30 t ha⁻¹ e de 1,9 VP a 2,1VP, para a dose de 60 t ha⁻¹ de bentonita a fim de que a concentração se encontrasse em equilíbrio (Figura 5.12 e 5.13); o que sugere maior adsorção, indicando que os íons de zinco e cobre foram retidos no solo, com maior intensidade. Comportamento semelhante foi observado por Melo et al. (2006).

Pode-se observar, nas Figuras 5.11 e 5.12 que, em geral, os valores de concentração determinados para os lixiviados do zinco, são superiores aos valores de cobre, sinalizando que o cobre ficou mais retido, o que sugere uma afinidade maior do cobre com o solo (0 t ha⁻¹) e solo + bentonita (30 t ha⁻¹ e 60 t ha⁻¹).

5.2.4. Distribuição do zinco e do cobre no solo

As Figuras 5.13 e 5.14 representam, respectivamente, as curvas de distribuição do zinco e do cobre, nas camadas de solo de 0-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm, após finalizada a lixiviação de 70 minutos. Os maiores teores de zinco e cobre nas colunas de lixiviação, independente das concentrações de 50, 250 e 450 mg kg⁻¹, T1, T2 e T3, respectivamente, e das doses de bentonita, foram encontrados na primeira camada, ou seja, de 0-10 cm, diminuindo consideravelmente com a profundidade. Fernandes (2006), estudando a adsorção e a mobilidade de chumbo em solos influenciados pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio, também observou que para todos os solos estudados, o maior teor de chumbo nas colunas de lixiviação, independente dos tratamentos, se deu nos primeiros centímetros (0-5 cm). O fato da maior quantidade do metal se concentrar na superfície, caracteriza forte interação do soluto com o solo, condição observada por Amaral Sobrinho et al. (1999), quando estudaram a lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solos Podzólico Vermelho Amarelo tratados com resíduos siderúrgicos em colunas de vidro.

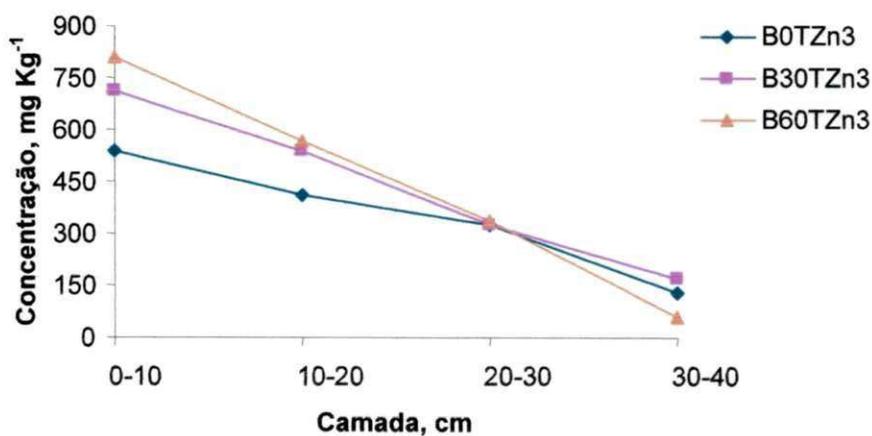
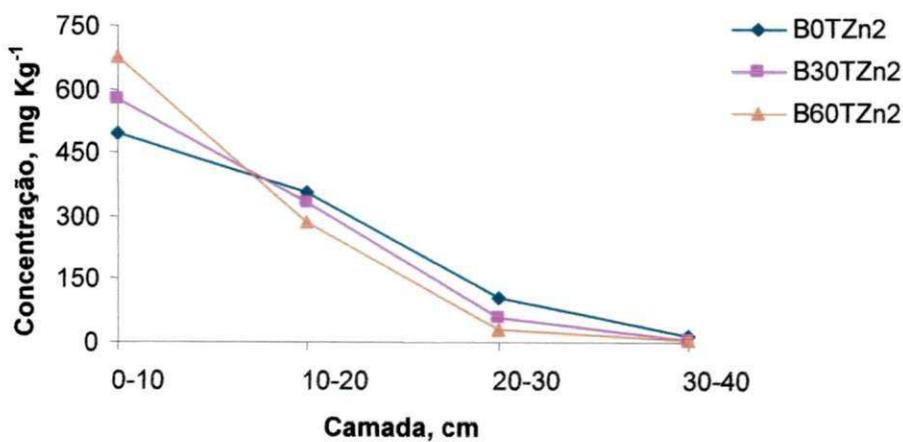
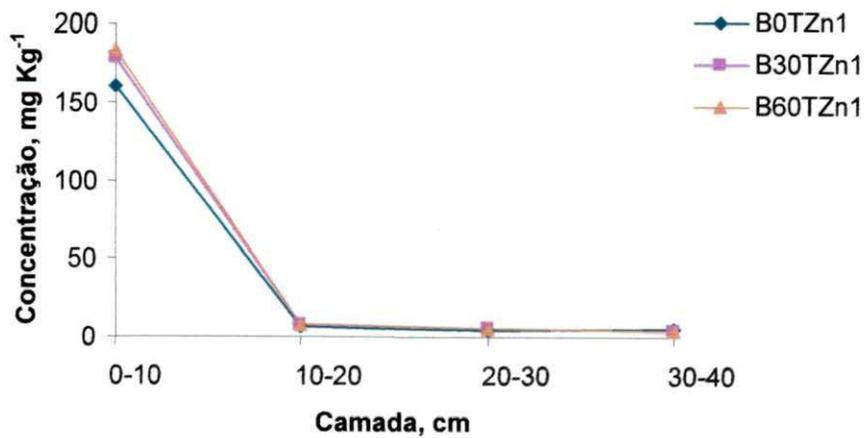


Figura 5.13. Distribuição do íon zinco em coluna de lixiviação com um Argissolo nas camadas 0-10, 10-20, 20-30 e 30-40, com diferentes teores de zinco TZn1, TZn2 e TZn3 (50, 250 e 450 mg kg⁻¹, respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha⁻¹, respectivamente)

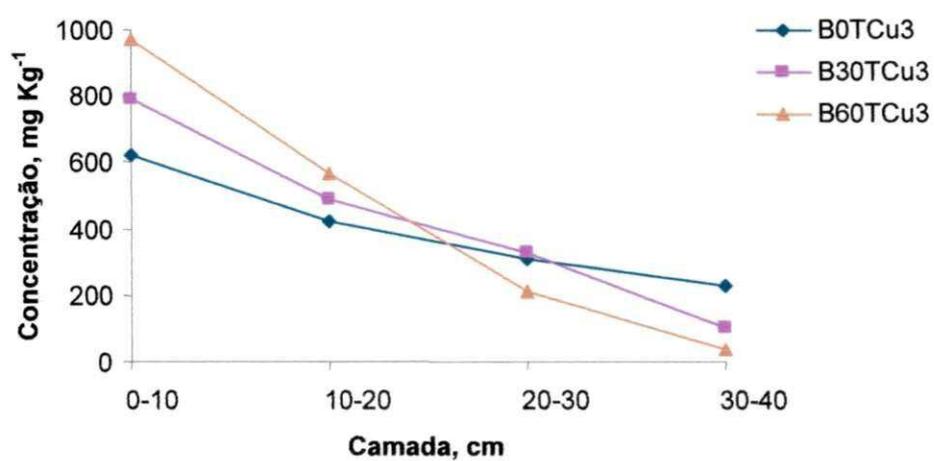
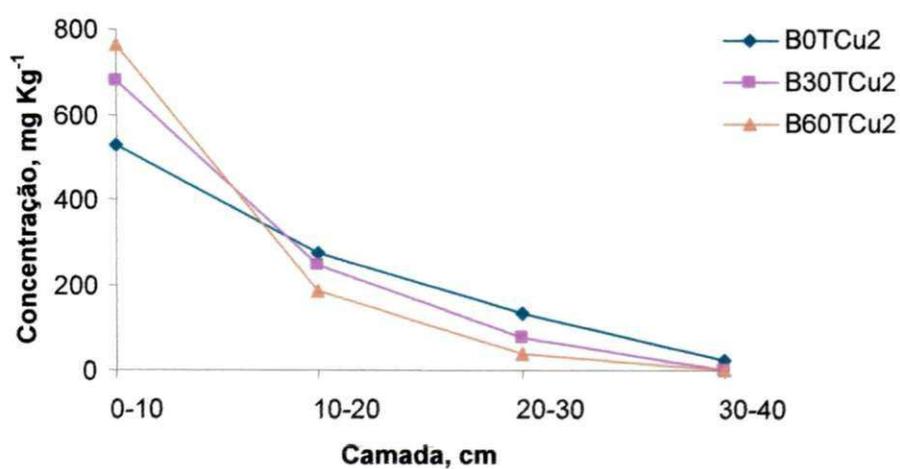
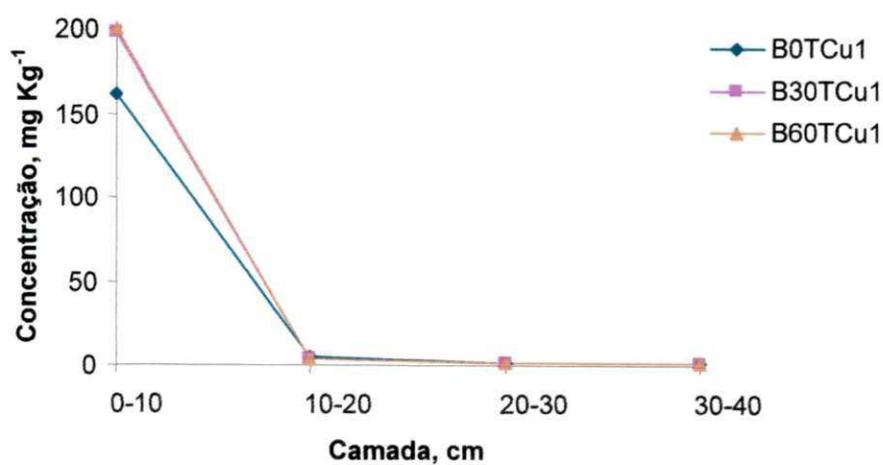


Figura 5.14. Distribuição do íon cobre na coluna de solo e solo + bentonita nas profundidades 0-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm com diferentes teores de cobre TCu1, TCu2 e TCu3 (50, 250 e 450 mg kg⁻¹, respectivamente) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha⁻¹, respectivamente)

Jesus (2004) também verificou, ao estudar a difusão de zinco em camada compactada de solo residual, não ter ocorrido difusão de zinco nas duas camadas inferiores da amostra ficando, deste modo, toda a massa de zinco difundida na camada superior; concordando com Messias et al. (2007) ao avaliarem a mobilidade de micronutrientes em solo tratados com lodo de esgoto, verificou que os elementos Zn, Cu Cd e Fe ficaram retidos nas primeiras camadas de solo. Segundo Paganini et al. (2004), o cobre é um elemento que se move vagarosamente no solo, como um complexo orgânico, permanecendo na superfície.

Comparando o comportamento dos dois metais com as mesmas doses de bentonita e concentrações, na primeira profundidade (Figuras 5.13 e 5.14), verifica-se que, no geral, o cobre foi mais adsorvido do que o zinco, apresentando concentrações que variam de 161,07 a 967,67 mg kg⁻¹ para o cobre e 160,25 a 806,33 mg kg⁻¹ para o zinco. Esta maior adsorção do cobre pode ser explicada por sua baixa mobilidade concentrando-se na camada superficial ou, também, segundo alguns autores citados em Martinez et al. (2005), a maior adsorção do cobre está ligada à sua maior capacidade em participar da formação de complexo; porém nas outras profundidades o zinco supera a adsorção do cobre, uma vez que, segundo Jesus (2004), o zinco é fortemente adsorvido por argilo-minerais.

Em relação às doses de bentonita, pode-se verificar em todas as situações, tanto para o zinco como para o cobre, que a adsorção aumentou com o acréscimo de bentonita, apresentando melhor condição as doses de 60 t ha⁻¹, isto é, promoveu a maior adsorção (Figura 5.13 e 5.14), resultado coerente e esperado, uma vez que a bentonita é um argilo-mineral 2:1 e possui elevada capacidade de troca catiônica. De acordo com Meurer (2004), a troca catiônica é o mecanismo mais importante que influencia o processo de contaminação pelos metais pesados.

Na primeira profundidade (0-10 cm) o solo sem bentonita (B0) reteve menos zinco e cobre do que o solo+bentonita (B30 e B60); nas últimas profundidades apresentou, no geral, maior retenção desses metais em comparação ao solo+bentonita, comportamento este influenciado pela elevada velocidade de percolação deste solo nas colunas de lixiviação (Tabelas 5.3 e 5.9), em virtude da presença de poros com diâmetros maiores, facilitando a percolação da água, juntamente com o zinco e o cobre.

5.2.5. Balanço dos cátions

As quantidades em percentual do zinco e do cobre que permaneceram nas colunas (solo, solo + bentonita), após o término da lixiviação e que foram encontrados nos próprios lixiviados, foram calculadas com base nas quantidades totais dos elementos aplicados às colunas, ou seja, 200, 1000 e 1800 mg, correspondentes aos tratamentos 50, 250 e 450 mg kg⁻¹ de cada elemento, respectivamente (Figuras 5.15 e 5.16).

Pode-se observar que a maior parte dos metais adicionados às colunas ficou retida no solo, variando de 77,35 (B0T3) a 99,84% (B60T2) para o zinco e de 83,33 (B0T1) a 99,85% (B60T3) para o cobre.

Independente dos teores de zinco e cobre, as doses crescentes de bentonita favoreceram a retenção dos metais no solo. Conforme comentado anteriormente, isto pode estar relacionado com a alta CTC da referida argila, em cujas cargas elétricas negativas os metais são adsorvidos e/ou devido ao fato da bentonita conferir ao solo maior quantidade de microporos, resultando em menor velocidade de percolação e, conseqüentemente, favorecendo a permanência dos metais nas colunas. Segundo Freeze & Cherry (1979), a menor velocidade de percolação permite maior tempo de contato entre os íons e os colóides do solo, favorecendo a adsorção desses íons. No caso das colunas que não receberam bentonita, as altas porcentagens dos metais que nelas permaneceram, podem ter sido influenciadas pela presença de matéria orgânica no solo, na qual, os metais podem ter sido adsorvidos.

Em relação à presença dos metais nos lixiviados, observa-se que suas porcentagens diminuíram em função do aumento das doses de bentonita aplicadas nas colunas. Os teores do cobre variaram de 0,0 a 14,38% correspondentes às doses de 60 e 0 t ha⁻¹ de bentonita, respectivamente, enquanto os teores de zinco variaram de 0,01 a 16,29% para essas mesmas doses de bentonita. A maior velocidade de percolação do solo na ausência de bentonita favoreceu a lixiviação dos solutos.

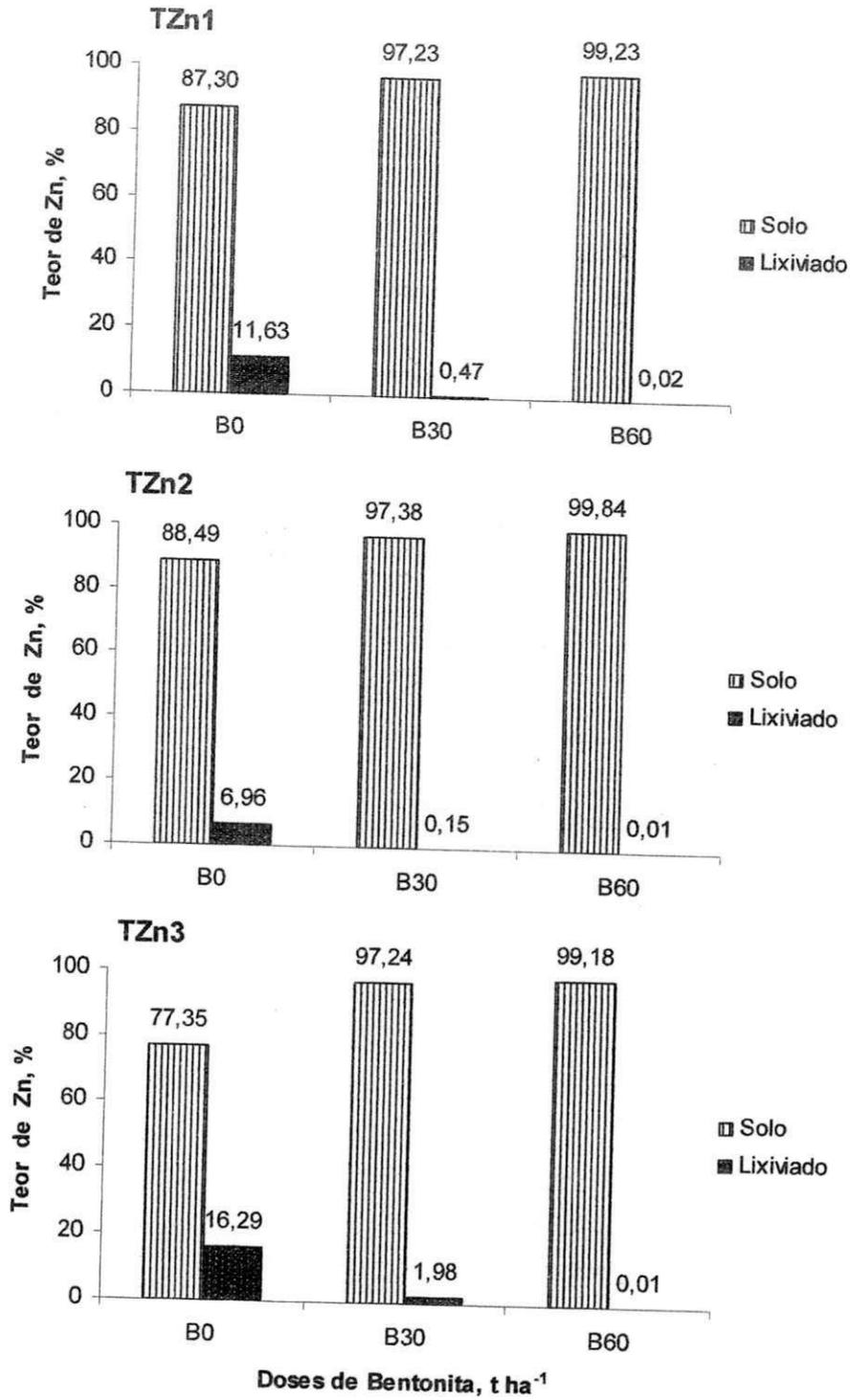


Figura 5.15. Teores de zinco no solo e no lixiviado submetidos aos tratamentos, de zinco TZn1, TZn2 e TZn3 (50, 250 e 450mg kg⁻¹) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60t ha⁻¹)

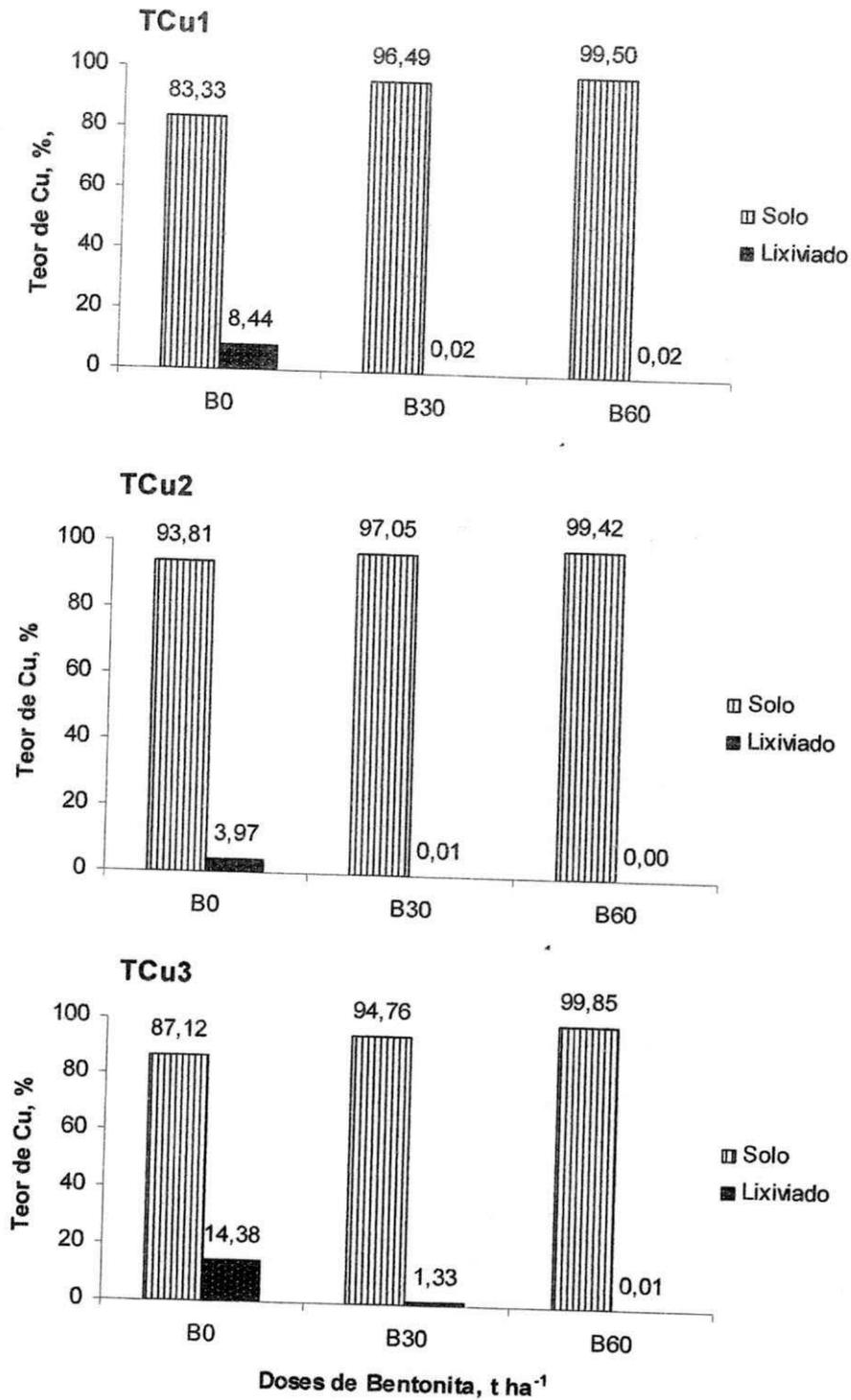


Figura 5.16. Teores de cobre no solo e no lixiviado submetidos aos tratamentos, de cobre TCU1, TCU2 e TCU3 (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e bentonita B0, B30 e B60 (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

5.3 – Experimento III

Neste experimento procurou-se avaliar o efeito da bentonita quando incorporada ao solo, na adsorção dos metais, diminuindo assim sua disponibilidade para as plantas.

5.3.1 – Produção de matéria seca

Na Tabela 5.13 são apresentados os resultados da análise de variância da produção de matéria seca das folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão, cultivados nas unidades experimentais que receberam doses crescentes de zinco e bentonita. A aplicação de zinco afetou significativamente a nível de 5 % a matéria seca dos caules, grãos, casca e sobre a matéria seca total. As doses de bentonita e a interação Zn x B só apresentaram efeito significativo sobre a matéria seca da casca.

Tabela 5.13. Resumo da análise de variância para matéria seca (MS) das folhas, caules, raízes, grãos, casca e total das plantas de feijão submetida aos tratamentos, doses de zinco (Zn) e doses de bentonita (B)

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio					
		Folha	Caule	Raiz	Grão	Casca	Total
Zinco	2	5,05 ns	46,82 *	0,10 ns	22,85 *	4,78 *	259,15*
Bentonita	2	1,06 ns	3,07 ns	0,27 ns	0,06 ns	1,44 *	5,85 ns
Zn x B	4	2,84 ns	2,57 ns	0,10 ns	1,50 ns	1,81 *	22,45 ns
Resíduo	18	2,40	1,57	0,45	0,79	0,15	11,20
CV		17,47	15,11	24,19	8,96	21,10	10,57
		Média					
		----- g vaso ⁻¹ -----					
Zinco							
50 mg kg ⁻¹		9,43 a	10,48 a	2,88 a	11,55 a	2,66 a	36,99 a
250 mg kg ⁻¹		9,16 a	8,49 b	2,74 a	9,78 b	1,58 b	31,75 b
450 mg kg ⁻¹		8,02 a	5,93 c	2,67 a	8,37 c	1,27 b	26,26 c
Bentonita							
0 t ha ⁻¹		9,14 a	7,66 a	2,94 a	9,81 a	1,58 b	31,12 a
30 t ha ⁻¹		8,48 a	8,44 a	2,76 a	9,96 a	1,63 b	31,28 a
60 t ha ⁻¹		8,98 a	8,80 a	2,59 a	9,93 a	2,30 a	32,59 a

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Comparando as produções de matéria seca das plantas, pode-se observar sua diminuição em função do aumento das doses de zinco. A redução na matéria seca da parte

aérea (MSPA), variando de 34,11 g no tratamento com 50 mg kg⁻¹ de zinco no solo para 23,59 g quando se aplicaram 450 mg kg⁻¹, correspondeu a uma redução de aproximadamente 31%. Esta redução é semelhante aos 29 % encontrados por Carvalho (2006) avaliando efeito de doses crescentes de zinco (de 0 a 54 mg dm⁻³) em *Phaseolus vulgaris* L.. A redução na MSPA também foi observada por Marsola et al. (2005), tendo o feijoeiro como planta pesquisada. A produção de grãos também foi comprometida pelas doses crescentes de zinco, contrariando o que foi observado por Carvalho (2006).

Segundo Malavolta et al. (1997), a explicação para a redução na produção de matéria seca em planta com excesso de Zn é que, no xilema, se formam tampões (“plugs”) contendo o elemento, os quais dificultam a ascensão da seiva bruta.

Analisando o desdobramento para a massa seca da casca (Tabela 5.14) verifica-se, em relação ao zinco aplicado, que apenas na dose de 60 t ha⁻¹ (B60) ocorreu significância, apresentando diminuição da massa seca com o aumento das doses de zinco aplicadas; entretanto, as doses de 250 e 450 mg kg⁻¹ não diferiram entre si. Por outro lado, ao se estudar a influência das doses de bentonita, pode-se dizer que apresentou diferença significativa apenas com a dose de 50mg kg⁻¹ de Zn aplicada, enquanto as doses 0 e 30 t ha⁻¹ de bentonita (B0 e B30) não diferiram entre si.

Tabela 5.14. Desdobramento da matéria seca (MS) da casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

MS casca				
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	Média DB
B0	1,91 b A	1,56 a A	1,26 a A	1,58 b
B30	1,91 b A	1,66 a A	1,32 a A	1,63 b
B60	4,15 a A	1,51 a B	1,23 a B	2,30 a
Média Zn	2,66 A	1,58 B	1,27 B	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

A Tabela 5.15 aponta os resultados da análise de variância da produção de matéria seca das folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão cultivado nas unidades experimentais que receberam as doses 0, 30 e 60 t ha⁻¹ de bentonita e 50 e 250 mg kg⁻¹ de cobre uma vez que, com a aplicação de 450 mg kg⁻¹ do elemento, as plantas não foram capazes de se desenvolver; considerando ainda que nas unidades experimentais sem

bentonita (0 t ha⁻¹), que receberam 250 mg kg⁻¹ de Cu, as plantas também não se desenvolveram.

Tabela 5.15. Resumo da análise de variância para matéria seca (MS) das folhas, caules, raízes, grãos, casca e total das plantas de feijão, submetida aos tratamentos, doses de cobre (Cu) e doses de bentonita (B)

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio					
		Folha	Caule	Raiz	Grão	Casca	Total
Cobre	1	78,292*	191,166*	12,251*	73,81*	12,251*	1464,487*
Bentonita	2	48,637*	20,498*	3,985*	25,142*	3,985*	389,454*
Cu x B	2	39,011*	20,781*	3,388*	55,455*	3,388*	453,749*
Resíduo	12	1,049	1,92	0,487	2,206	0,487	3,487
CV		12,34	18,76	28,19	19,29	28,19	6,59
		Média					
		-----g vaso ⁻¹ -----					
Cobre							
50 mg kg ⁻¹		10,38 a	10,64 a	3,30 a	9,72 a	3,30 a	37,35 a
250 mg kg ⁻¹		6,21 b	4,12 b	1,65 b	5,67 b	1,65 b	19,31 b
Bentonita							
0 t ha ⁻¹		5,01 b	5,26 b	1,66 b	5,44 b	1,66 b	19,03 b
30 t ha ⁻¹		9,84 a	8,66 a	3,29 a	8,22 a	3,29 ab	33,30 a
60 t ha ⁻¹		10,04 a	8,22 a	2,48 ab	9,43 a	2,48 a	32,66 a

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey, ns Não significativo

As doses de cobre utilizadas exerceram efeito significativo sobre a matéria seca das diversas partes da planta e sobre a matéria seca total, que diminuíram com o aumento das doses do elemento. As doses de bentonita e a interação Cu x B apresentaram efeito significativo; entretanto, o acréscimo de 30 t ha⁻¹ para 60 t ha⁻¹ de bentonita não apresentou diferença significativa entre si (Tabela 5.15).

Ao se analisar o tratamento doses de cobre no solo sem a bentonita (B0) verifica-se que foi significativo para as folhas, caules, raízes, grãos, casca e total (Tabela 5.16). Com as doses 30 e 60 t ha⁻¹ de bentonita apenas o caule e o total, que foram significativos, no entanto, não diferiram entre si.

Tabela 5.16. Desdobramento da matéria seca (MS) das folhas, caules, raízes, grãos, casca e total das plantas de feijão submetida aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

Folha			
	50 mg kg⁻¹	250 mg kg⁻¹	Média DB
B0	10,03 a A	0,0 b B	5,01 b
B30	10,19 a A	9,49 a A	9,84 a
B60	10,93 a A	9,15 a A	10,04 a
Média Cu	10,38 A	6,21 B	
Caule			
B0	10,52 a A	0,0 b B	5,26 a
B30	10,24 a A	7,08 a B	8,66 a
B60	11,15 a A	5,28 a B	8,22 a
Média Cu	10,64 A	4,12 B	
Raiz			
B0	3,32 a A	0,0 b B	1,66 b
B30	3,49 a A	3,09 a A	3,29 a
B60	3,09 a A	1,87 a A	2,48 ab
Média Cu	3,30 A	1,65 B	
Grão			
B0	10,88 a A	0,0 b B	5,44 b
B30	9,24 a A	7,19 a A	8,22 a
B60	9,05 a A	9,82 a A	9,43 a
Média Cu	9,72 A	5,67 B	
Casca			
B0	3,31 a A	0,0 b B	1,65 b
B30	3,49 a A	3,09 a A	3,29 a
B60	3,08 a A	1,88 a A	2,49 ab
Média Cu	3,30 A	1,64 B	
Total			
B0	38,07 a A	0,0 b B	1,65 b
B30	36,66 a A	29,94 a B	3,29 a
B60	37,32 a A	27,99 a B	2,49 ab
Média Cu	37,35 A	19,31 B	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

A redução da matéria seca com o aumento das doses de cobre se deve à diminuição significativa apresentada no caule das plantas. Kopittke & Menzies (2006) também observaram redução na massa seca das plantas de feijão macassar em função do aumento da concentração de cobre ao qual foram submetidas. De acordo com esses autores, a redução da massa seca dos caules não foi devida à toxicidade direta do cobre sobre os mesmos mas,

sim, em razão de deficiência nutricional resultante da diminuição da absorção de nutrientes decorrente das lesões nas raízes. Segundo Faust & Christians (2000) em geral, o excesso de cobre no solo diminui o crescimento de raízes, o que altera a absorção de nutrientes essenciais como nitrogênio, fósforo e potássio.

Em relação ao tratamento doses de bentonita verifica-se que apenas para 250 mg kg⁻¹ de cobre foi significativo em todas as variáveis estudadas, porém o incremento das doses de bentonita (B30 e B60) não apresentou significância.

5.3.2 – Concentração e acúmulo dos metais nas plantas

5.3.2.1. Concentração e acúmulo do zinco na planta

Apresentam-se, na Tabela 5.17, os resultados da análise de variância da concentração de zinco nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão cultivado nas unidades experimentais que receberam doses crescentes de bentonita e doses crescentes de zinco.

Tabela 5.17. Resumo da análise de variância da concentração do zinco nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão cultivado nas unidades experimentais que receberam doses crescentes de zinco e doses crescentes de bentonita

Fonte de variação	GL	Quadrado médio				
		Folhas	Caule	Raiz	Grão	Casca
Zinco	2	1622825,15 *	1295873,9 *	5282733,1 *	352,39 *	52310,38*
Bentonita	2	3251,82 ns	23477,48 *	4273,58 ns	31,52 *	1491,44 ns
Zn x B	4	631,76 ns	5213,32 ns	241,33 ns	1,57 ns	198,468 ns
Resíduo	18	6860,96	4864,82	1681,00	7,60	515,26
CV		13,79	13,50	4,78	5,22	15,12
		Médias				
		-----mg kg ⁻¹ -----				
Zinco						
50 mg kg ⁻¹		129,92 c	122,89 c	133,28 c	46,26 c	73,69 c
250 mg kg ⁻¹		732,22 b	546,67 b	777,94 b	53,49 b	150,5 b
450 mg kg ⁻¹		943,89 a	880,00 a	1659,4 a	58,72 a	226,2 a
Bentonita						
0 t ha ⁻¹		614,11 a	569,11 a	874,28 a	54,91 a	159,66 a
30 t ha ⁻¹		613,17 a	513,33 a b	863,94 a	52,29 a b	155,22 a
60 t ha ⁻¹		578,83 a	467,11 b	832,44 a	51,28 b	135,48 a

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Como se previa, as doses de zinco (Zn) utilizadas, tiveram efeito significativo sobre a concentração de zinco encontrada nas folhas, caules, raiz, grãos e casca. As doses de bentonita (B) só apresentaram efeito significativo no caule e grão; no entanto, as doses 0 e 30 t ha⁻¹ e 30 e 60 t ha⁻¹, não diferiram entre si. A interação entre as doses de bentonita e os teores de zinco não apresentou efeito significativo sobre a concentração do metal em todas as partes da planta (Tabela 5.17).

A adição de zinco aumentou significativamente ($p < 0,05$) a concentração de zinco nas diferentes partes da planta mas, não aumentou a massa seca das mesmas, como foi apresentado na Tabela 5.13, mostrando que as plantas têm capacidade de absorver e acumular quantidades bem maiores do que elas precisam para realizar seus processos metabólicos. Resultados semelhantes obtiveram Pereira et al. (2007) e Natale et al. (2002), avaliando o efeito de doses crescentes de zinco no desenvolvimento inicial de plantas de milho e em mudas de goiabeira, respectivamente.

As concentrações observadas em todas as partes das plantas (Tabela 5.17), com exceção dos grãos e da casca, na dose de 50 mg kg⁻¹, ultrapassaram os valores normais no feijoeiro, que são de 30 a 100 mg kg⁻¹ (Junqueira Neto, 1997).

Kabata-Pendias & Pendias (2001) sugerem valores de 100 a 400 mg kg⁻¹ e Bergmann (1992), de 300 a 500 mg kg⁻¹ como tóxicas. Percebeu-se, então, que nas folhas, caules e raízes das plantas que receberam 250 e 450 mg kg⁻¹ de zinco, as concentrações estavam muito altas, acima dos teores sugeridos por esses autores.

Comparando as concentrações do zinco nas diferentes partes das plantas submetidas às doses crescentes de bentonita, pode-se observar os maiores valores nas raízes, corroborando com Marsola et al. (2005) e Carvalho (2006). Embora o zinco seja móvel dentro da planta, a raiz atua como “barreira” para este elemento, diminuindo a possibilidade de toxidez para a planta, corroborando com Oliveira et al. (2005). A maior concentração de zinco nas raízes pode ter provocado a menor produção de matéria seca em comparação com a observada para caules e folhas (Tabela 5.13). Neste contexto parece que as raízes são mais sensíveis ao zinco (BARCELÓ & POSCHENRIEDER, 1992), o que pode ser um indicativo de que a planta limitou a translocação do metal das raízes para a parte aérea.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5.17, pode-se observar que, na medida em que a quantidade de bentonita aplicada ao solo aumentou, as concentrações do

zinc nas diferentes partes das plantas diminuíram, indicando uma provável diminuição na disponibilidade do elemento no solo, decorrente de sua adsorção pela bentonita. Mesmo para a folha, raiz e casca que não apresentaram efeito significativo, notou-se tendência de redução da concentração nessas partes da planta.

Na Tabela 5.18 se apresenta o resumo da análise de variância para a eficiência de translocação (ET) do zinco, de acordo com os tratamentos aos quais as plantas foram submetidas. A eficiência de translocação foi influenciada de forma significativa pelas doses de zinco utilizadas, tendo diminuído em função do aumento das mesmas. Doses excessivas de zinco prejudicam mais os processos de translocação que os de absorção (NATALE et al., 2002).

Tabela 5.18. Resumo da análise de variância para a eficiência de translocação do zinco, submetida aos tratamentos teor do zinco (Zn) e doses de bentonita (B)

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio
Zinco	2	0,0439*
Bentonita	2	0,0006 ns
Zn x B	4	0,0005 ns
Resíduo	18	0,0009
CV		3,71

	Médias
Zinco	----mg kg ⁻¹ ---
50 mg kg ⁻¹	0,89 a
250 mg kg ⁻¹	0,85 b
450 mg kg ⁻¹	0,75 c
Bentonita	
0 t ha ⁻¹	0,82 a
30 t ha ⁻¹	0,83 a
60 t ha ⁻¹	0,84 a

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

De acordo com Vansteveninck et al. (1987), o fenômeno da redução de translocação do zinco pode ser explicado pelo mecanismo das plantas em aumentar a tolerância à toxidez a este elemento pois nessas condições se tem maior acúmulo de zinco nos vacúolos das células do córtex da raiz. Resultados semelhantes na queda do índice de translocação de

zinco, com doses excessivas do metal, foram observados em mudas de goiabeira (NATALE et al., 2002) e em outras plantas perenes, como eucalipto (SOARES et al., 2001) e cafeeiro (SOUZA et al., 1999). Mesmo assim, os valores da eficiência de translocação foram elevados indicando a alta capacidade do zinco de se translocar das raízes para a parte aérea do feijão.

A aplicação de bentonita e a interação Zn x B não influenciaram na eficiência de translocação do elemento.

A análise estatística dos dados referentes ao acúmulo do zinco nas diferentes partes das plantas (Tabela 5.19) mostra que, com exceção dos grãos, os teores de zinco influenciaram de forma significativa o acúmulo do elemento na planta; as doses de bentonita não tiveram efeito significativo e a interação dos tratamentos influenciou apenas no acúmulo do zinco na casca dos grãos de feijão.

Tabela 5.19. Resumo da análise de variância para acúmulo do zinco nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão submetido aos tratamentos, doses de zinco (Zn) e doses de bentonita (B)

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio				
		Folha	Caule	Raiz	Grão	Casca
Zinco	2	104674222*	39587925,5*	37322065,7*	4092,3 ns	20311,8*
Bentonita	2	979299,2 ns	743286,2 ns	436627,2 ns	2587,2 ns	193,6 ns
Zn x B	4	1057175,7 ns	374521,0 ns	234330,0 ns	4558,2 ns	12324,6 *
Resíduo	18	1038969,7	556192,9	1025176,9	2777,8	3672,3
CV		20,01	20,31	43,60	10,21	25,43

Zinco	Médias				
	µg/planta				
50 mg kg ⁻¹	1178,89 b	1276,92 b	387,33 c	533,33 a	190,63 b
250 mg kg ⁻¹	6675,98 a	4562,42 a	2133,08 b	523,09 a	238,61 a b
450 mg kg ⁻¹	7424,28 a	5178,01 a	4446,89 a	492,36 a	285,64 a
Bentonita					
0 t ha ⁻¹	5466,30 a	3884,88 a	2516,68 a	534,60 a	234,48 a
30 t ha ⁻¹	4972,18 a	3787,01 a	2367,50 a	513,01 a	236,94 a
60 t ha ⁻¹	4840,67 a	3345,46 a	2083,13 a	501,16 a	243,46 a

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Com exceção dos grãos, o acúmulo de zinco na matéria seca das diferentes partes da planta aumentou com a elevação das doses de zinco (Tabela 5.19), concordando com os resultados obtidos por Natale et al. (2002). Este aumento foi considerável com a aplicação de 250 mg kg⁻¹ de zinco em relação à dose de 50 mg kg⁻¹, correspondendo a 466,29; 257,30; 450,71 e 25,17 % nas folhas, caule, raiz e casca, respectivamente; já quando se compararam as médias obtidas para as doses 250 e 450 mg kg⁻¹, o aumento foi menos acentuado, correspondendo a 11,21; 13,49; 108,47 e 19,71 % nas folhas, caule, raiz e casca, respectivamente. A quantidade de zinco acumulada nas plantas foi consequência da concentração do elemento no tecido vegetal, uma vez que a adição de zinco não aumentou a massa seca das plantas, corroborando com Pereira et al. (2007).

No caso do acréscimo das doses de bentonita, mesmo não apresentando efeito significativo na análise estatística, pode-se dizer que, com exceção da casca, houve tendência de diminuição do acúmulo do metal nas demais partes da planta (Tabela 5.19).

Ao analisar o desdobramento da variável casca (Tabela 5.20), pode-se verificar que o aumento do acúmulo de Zn foi significativo com exceção da dose de 60 t ha⁻¹ (B60); já em relação às doses de bentonita, nas quais as médias não apresentaram significância, porém na dose de 50 mg kg⁻¹ de zinco aplicado apresentaram diferença significativa entre B0 e B60 ou B30 e B60.

Tabela 5.20. Desdobramento do acúmulo do zinco na casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

	Casca			Média DB
	50 mg kg ⁻¹	250 mg kg ⁻¹	450 mg kg ⁻¹	
B0	150,39 b B	250,47 a AB	302,59 a A	234,48 a
B30	140,66 b B	260,28 a AB	309,88 a A	236,94 a
B60	280,85 a A	205,07 a A	244,45 a A	243,46 a
Média Zn	190,63 B	238,61 AB	285,64 A	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

No intuito de uma visualização melhor da variação dos dados apresentados na Tabela 5.19, elaboraram-se as Figuras 5.17, 5.18 e 5.19, que mostram a acumulação do zinco nas diferentes partes das plantas quando submetidas às doses crescentes de bentonita e doses de 50; 250 e 450 mg kg⁻¹ de zinco, respectivamente. Observa-se, na primeira figura, que com a aplicação da menor dose de zinco a maior acumulação deste cátion foi encontrada no caule.

Já com a aplicação das duas maiores doses do elemento às unidades experimentais (Figuras 5.18 e 5.19), o maior acúmulo foi encontrado nas folhas das plantas, confirmando os dados de Oliveira et al. (2005).

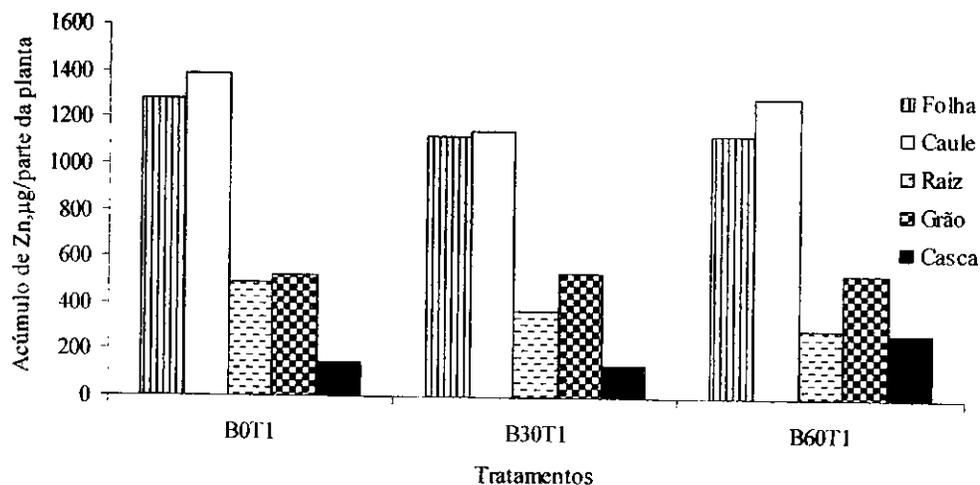


Figura 5.17. Acúmulo de zinco nas diferentes partes da planta submetida aos tratamentos dose de zinco 50 mg kg^{-1} (T1) em função das doses crescentes de bentonita (B0; B30; B60 t ha^{-1})

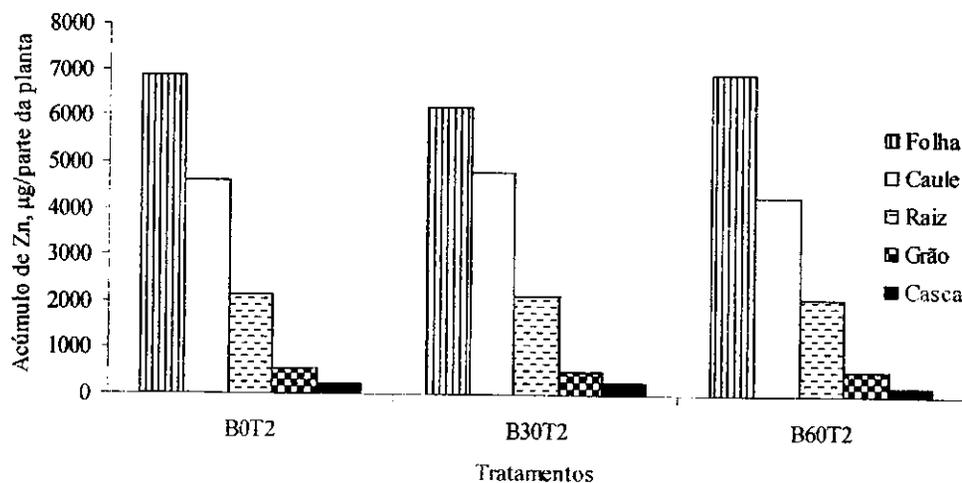


Figura 5.18. Acúmulo de zinco nas diferentes partes da planta submetida aos tratamentos dose de zinco 250 mg kg^{-1} (T2) em função das doses crescentes de bentonita (B0; B30; B60 t ha^{-1})

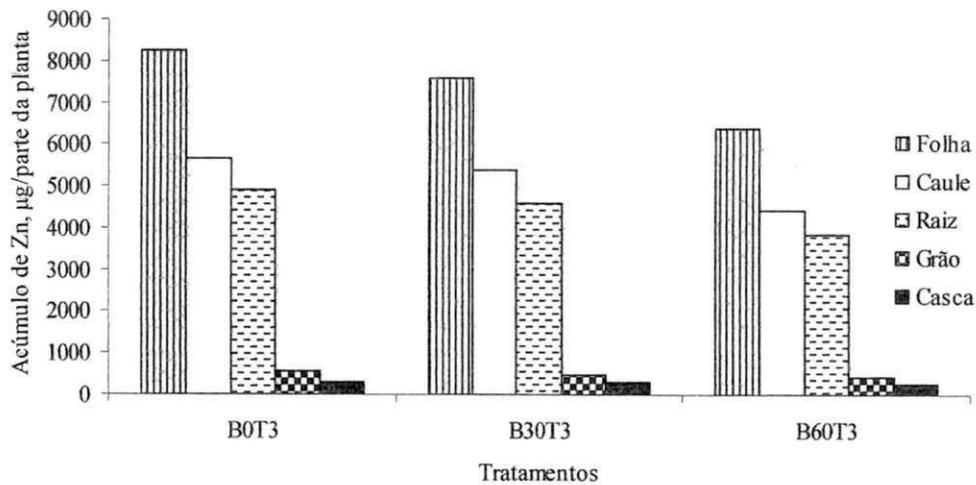


Figura 5.19. Acúmulo de zinco nas diferentes partes da planta submetida aos tratamentos dose de zinco 450mg kg^{-1} (T3) em função das doses crescentes de bentonita (B0; B30; B60 t ha^{-1})

As concentrações do cobre nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão se encontram na Tabela 5.21, mostrando efeito positivo significativo ($p < 0,05$) da aplicação das doses de cobre sobre o conteúdo deste elemento, nas diferentes partes da planta. Nas unidades sem bentonita que receberam 50 mg kg^{-1} de Cu, a concentração de cobre das folhas, caules, raízes, grãos e casca, corresponderam a 2,60; 3,17; 47,47; 3,21 e $3,32\text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente; no entanto, esses dados não foram utilizados na análise estatística, tendo em vista a falta dos resultados do tratamento sem bentonita que receberam 250 mg kg^{-1} de cobre.

As doses de bentonita e a interação entre elas com as doses de cobre, apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a concentração do elemento nas diferentes partes das plantas, com exceção da concentração no caule, que não foi influenciado pelas doses de bentonita.

Tabela 5.21. Resumo da análise de variância da concentração do cobre nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão cultivado nas unidades experimentais que receberam doses crescentes de bentonita e doses crescentes de cobre

Fonte de variação	GL	Quadrado médio				
		Folha	Caule	Raiz	Grão	Casca
Cobre	1	42,281*	141,797*	23852,08*	2,637*	37,808*
Bentonita	1	0,220*	0,255ns	308,05*	0,248*	3,203*
Cu x B	1	0,490*	0,500*	254,84*	0,342*	2,803*
Resíduo	8	0,0297	0,094	39,465	0,0127	0,092
CV		3,91	4,79	7,11	3,13	4,79
		Média				
		-----mg kg ⁻¹ -----				
Cobre						
50 mg kg ⁻¹		2,53 b	2,98 b	43,81 b	3,13 b	4,55 b
250 mg kg ⁻¹		6,29 a	9,85 a	132,98 a	4,06 a	8,10 a
Bentonita						
30 t ha ⁻¹		4,54 a	6,56 a	93,46 a	3,74 a	6,84 a
60 t ha ⁻¹		4,28 b	6,27 a	83,33 b	3,45 b	5,81 b

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Analisando-se o desdobramento da interação (Cu x B) na Tabela 5.22, verifica-se que, no geral, a dose 250 mg kg⁻¹ de cobre promoveu um aumento significativo da concentração de Cu em todas as variáveis estudadas. No caso das doses de bentonita, como pode ser constatado, a diminuição da concentração do cobre na planta em função do aumento da bentonita apresentada nas médias, se deve, a diminuição significativa ocorrida na dose 250 mg kg⁻¹ de Cu aplicado, indicando uma provável adsorção do cobre pela bentonita diminuindo sua disponibilidade as plantas.

Segundo Uribe & Stark (1982), Panou-Filothou et al. (2001) e Santos et al. (2004), o excesso de cobre no solo aumenta, em geral, sua quantidade no vegetal, fato ocorrido no presente trabalho, como pode ser observado através do aumento das concentrações do elemento nas diversas partes da planta, em função do aumento da dose de cobre (Tabela 5.21). Entretanto, as concentrações do elemento, com exceção das raízes, ficaram abaixo do limite máximo (10 mg kg⁻¹) permitido para contaminantes químicos em alimentos, estabelecido pela Portaria 685 do Ministério da Saúde (Brasil, 1998). De acordo com Junqueira Neto (1997) o limite normal do teor de cobre na folha de feijoeiro está entre 10 e 20 mg kg⁻¹, ou seja, os valores encontrados neste trabalho podem ser considerados normais (Tabela 5.22).

Tabela 5.22. Desdobramento da concentração do cobre nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de cobre (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

Folha			
	50 mg kg⁻¹	250 mg kg⁻¹	Média DB
B30	2,47 a B	6,23 a A	4,54 a
B60	2,60 a B	5,95 b A	4,28 b
Média Cu	2,53 B	6,29 A	
Caule			
B30	2,92 a B	10,20 a A	6,56 a
B60	3,03 a B	9,50 b A	6,27 a
Média Cu	2,98 B	9,85 A	
Raiz			
B30	44,27 a B	142,65 a A	93,46 a
B60	43,35 a B	123,30 b A	83,33 b
Média Cu	43,81 B	132,98 A	
Grão			
B30	3,10 a B	4,37 a A	3,74 a
B60	3,15 a B	3,75 b A	3,45 b
Média Cu	3,13 B	4,06 A	
Casca			
B30	4,58 a B	9,10 a A	6,84 a
B60	4,52 a B	7,10 b A	5,81 b
Média Cu	4,55 B	8,10 A	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

Comparando as concentrações de cobre na planta àquelas encontradas de zinco (Tabela 5.17), para as mesmas doses dos elementos, pode-se dizer que houve baixa absorção de cobre pelas plantas, fato constatado pelas concentrações do elemento encontradas nas diferentes partes das plantas (5.21). Situação idêntica foi observada por Marsola et al. (2005) e Carvalho (2006), em plantas de feijoeiro cultivadas em solo contaminado com cobre. Este evento foi atribuído, pelos autores, à alta afinidade do metal com a matéria orgânica do tecido da raiz. Como se pode observar na Tabela 5.21, realmente as maiores concentrações do cobre foram encontradas nas raízes.

De acordo com Marsola et al. (2005), a grande diferença entre as concentrações da parte aérea e da raiz sugere que a planta possui mecanismo de reduzir a difusão do cátion pelo interior do tecido, protegendo-o da intoxicação. O teor de cobre na raiz de feijoeiro, encontrado por esses autores, foi cerca de 3 a 10 vezes superior ao da parte aérea. Kopittke

& Menzies (2006) avaliando o efeito tóxico do cobre em feijão-macassar cultivado em solução nutritiva encontraram, nas raízes das plantas, concentrações deste elemento dez vezes maiores que nos seus caules. Os autores comentam que o aumento da concentração de cobre nos caules em função do aumento do cobre na solução nutritiva foi linear enquanto nas raízes foi exponencial. Kopittke et al. (2009) também encontraram maiores concentrações de cobre nas raízes que nos caules de Sabi grass (*Urochloa mosambicensis* (Hack.) Dandy).

Analisando os dados de acúmulo de cobre nas diferentes partes das plantas, observa-se que os mesmos foram significativos para folhas, caules, raiz e casca, influenciados pelas doses do elemento utilizadas; pelas doses de bentonita, foi significativo para raiz e cascas e, pela interação dos tratamentos, significativamente também a nível de 5 % para folhas, raízes e casca (Tabela 5.23).

Tabela 5.23. Resumo da análise de variância para acúmulo do cobre nas folhas, caules, raízes, grãos e casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos doses de bentonita (B) e doses de cobre (Cu)

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio				
		Folha	Caule	Raiz	Grão	Casca
Cobre	1	3021,94 *	2690,93 *	114742,29 *	93,75 ns	101,47*
Bentonita	1	15,21 ns	295,98 ns	39127,32 *	20,09 ns	199,21 *
Cu x B	1	98,75 *	558,44 ns	28630,30 *	21,63 ns	131,00 *
Resíduo	8	18,96	1447,86	2403,12	47,80	15,36
CV		10,23	28,80	20,53	22,02	22,08

	Médias				
	-----µg/planta-----				
Cobre					
50 mg kg ⁻¹	26,70 b	30,74 b	140,95 a	28,60 a	14,84 b
250 mg kg ⁻¹	58,44 a	61,69 a	336,52 b	34,19 a	20,66 a
Bentonita					
30 t ha ⁻¹	43,69 a	51,42 a	295,84 a	30,10 a	21,82 a
60 t ha ⁻¹	41,44 a	42,01 a	181,63 b	32,69 a	13,67 b

* Significativo a nível de 5% pelo Teste Tukey; ns Não significativo

Analisando o desdobramento da interação entre os dois fatores (Cu x B) verifica-se tendência de aumento com a elevação da dose de cobre, devido, às doses 50 e 250 mg kg⁻¹. Este aumento foi considerável com a aplicação de 250 mg kg⁻¹ de cobre em relação à dose

de 50 mg kg⁻¹, correspondendo a 118,88; 100,68; 138,75 e 39,22 % nas folhas, caule, raiz e casca, respectivamente; já em relação às doses de bentonita aplicadas, nota-se que a diminuição significativa do acúmulo de cobre determinado para a raiz e casca, apresentados na média, se deve à dose de 250 mg kg⁻¹ de Cu aplicado (Tabela 5.24).

No caso do acréscimo das doses de bentonita, em geral, pode-se dizer que houve tendência de diminuição do acúmulo do metal na raiz e casca da planta.

Tabela 5.24. Desdobramento do acúmulo do cobre nas folhas, raízes, e casca das plantas de feijão submetidas aos tratamentos, doses de zinco (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e doses de bentonita (0, 30 e 60 t ha⁻¹)

Folha			
	50 mg kg⁻¹	250 mg kg⁻¹	Média DB
B30	24,96 a B	62,43 a A	43,69 a
B60	28,44 a B	54,55 a A	41,44 a
Média Cu	26,70 B	58,44 A	
Raiz			
B30	149,20 a B	442,47 a A	295,84 a
B60	132,69 a B	230,57 b A	181,63 b
Média Cu	140,95 B	336,52 A	
Casca			
B30	15,61 a B	28,03 a A	21,82 a
B60	14,07 a A	13,28 b A	13,67 b
Média Cu	14,84 B	20,66 A	

Letras maiúsculas iguais não diferem na horizontal e letras minúsculas iguais não diferem na vertical

Da mesma forma como ocorreu maior concentração de cobre nas raízes, também se deu maior acúmulo do elemento nesta parte da planta. A maior acumulação de cobre nas raízes, quando comparada com a das folhas, foi relatada por Mitchell et al. (1978) e Garcia et al. (1979) que atribuem este fato à baixa translocação do cobre em oposição à absorção. No presente trabalho isto pode ser visto quando se comparam a concentração do cobre nas raízes (Tabela 5.21) e os valores da eficiência de translocação, que foram baixos e não influenciados pelos tratamentos (Tabela 5.25).

Tabela 5.25. Resumo da análise de variância para a eficiência de translocação do cobre, submetida aos tratamentos, doses de bentonita (B) e teor do cobre (Cu)

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio
Cobre	1	0,01695 ns
Bentonita	1	0,01172 ns
Cu x B	1	0,003104 ns
Resíduo	8	0,003318
CV		14,69

Médias	
Cobre	----mg mg ⁻¹ ---
50 mg kg ⁻¹	0,43 a
250 mg kg ⁻¹	0,35 a
Bentonita	
30 t ha ⁻¹	0,42 a
60 t ha ⁻¹	0,36 a

ns Não significativo pelo Teste Tukey

5.3.3. Teores de zinco e de cobre no solo e na planta

Com base nas quantidades de zinco e cobre encontradas no solo após a colheita das plantas e nas próprias plantas, calcularam-se as porcentagens que estas representam em relação às quantidades totais de zinco, 750 mg (50 mg kg⁻¹), 3750 mg (250 mg kg⁻¹) e 6750 mg (450 mg kg⁻¹) e de cobre, 750 mg (50 mg kg⁻¹) e 3750 mg (250 mg kg⁻¹), aplicadas ao solo. Essas porcentagens, correspondentes ao zinco e ao cobre, se encontram nas Figuras 5.20 e 5.21, respectivamente.

Pode-se observar, na Figura 5.20, que a maior parte do zinco permaneceu no solo e sua a porcentagem aumentou em função das doses crescentes de bentonita, apresentando indícios de que a presença da argila no sistema contribuiu para a adsorção do metal. A variação das porcentagens de zinco nas plantas em função das doses crescentes de bentonita, foi pequena, apesar de mostrar tendência de diminuição em função das referidas doses. É interessante observar que, na medida em que se aumentaram as doses de zinco, menor quantidade do elemento foi absorvida pelas plantas.

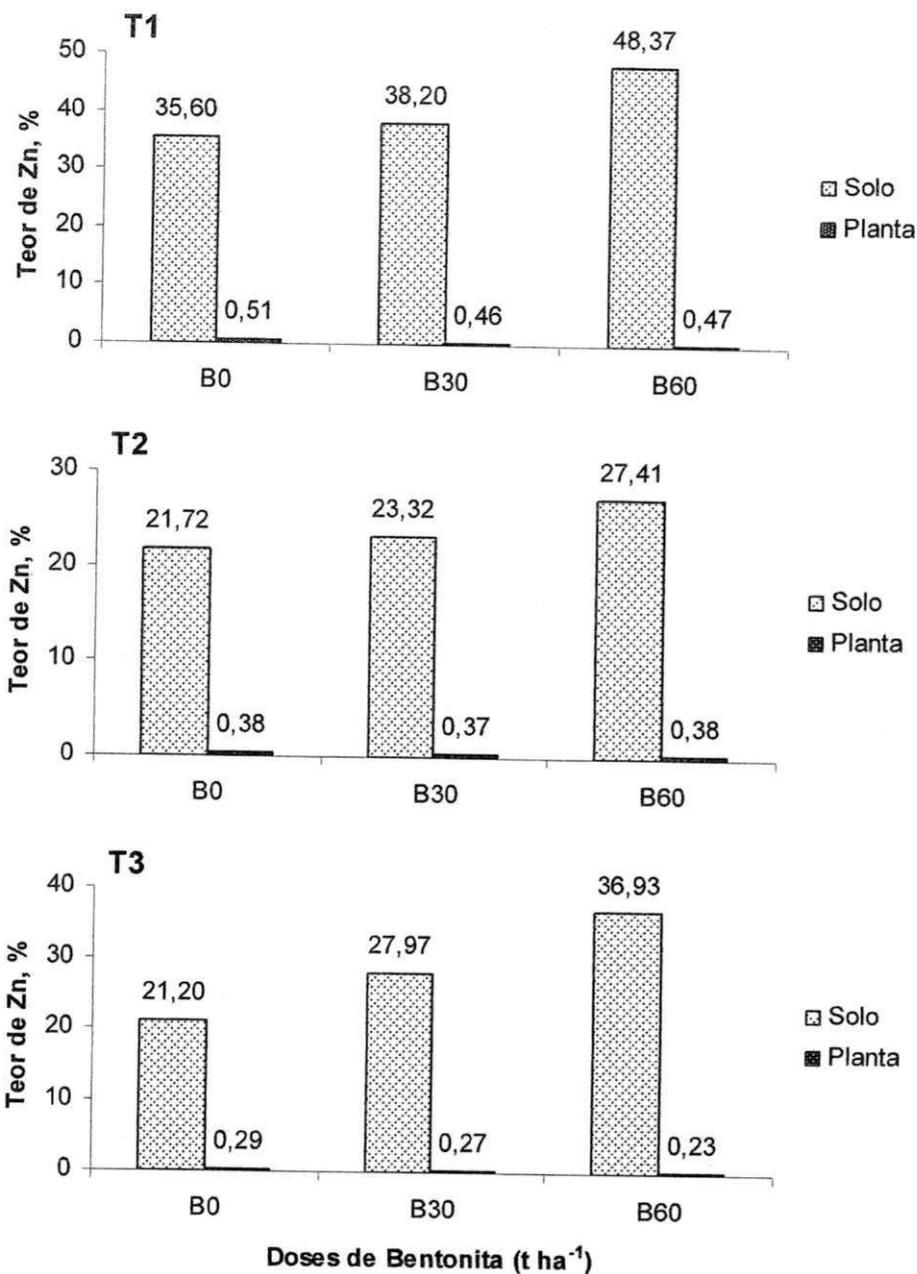


Figura 5.20. Teores de zinco no solo e na planta submetidos aos tratamentos, doses de bentonita (B) e teor do zinco (Zn), T1 = 50mg kg⁻¹, T2 = 250 mg kg⁻¹ e T3 = 450 mg kg⁻¹

Na Figura 5.21 se encontra os valores referentes aos teores de cobre no solo e na planta. Verifica-se comportamento semelhante ao zinco, no que diz respeito ao acréscimo da adsorção do metal no solo com as doses crescentes de bentonita.

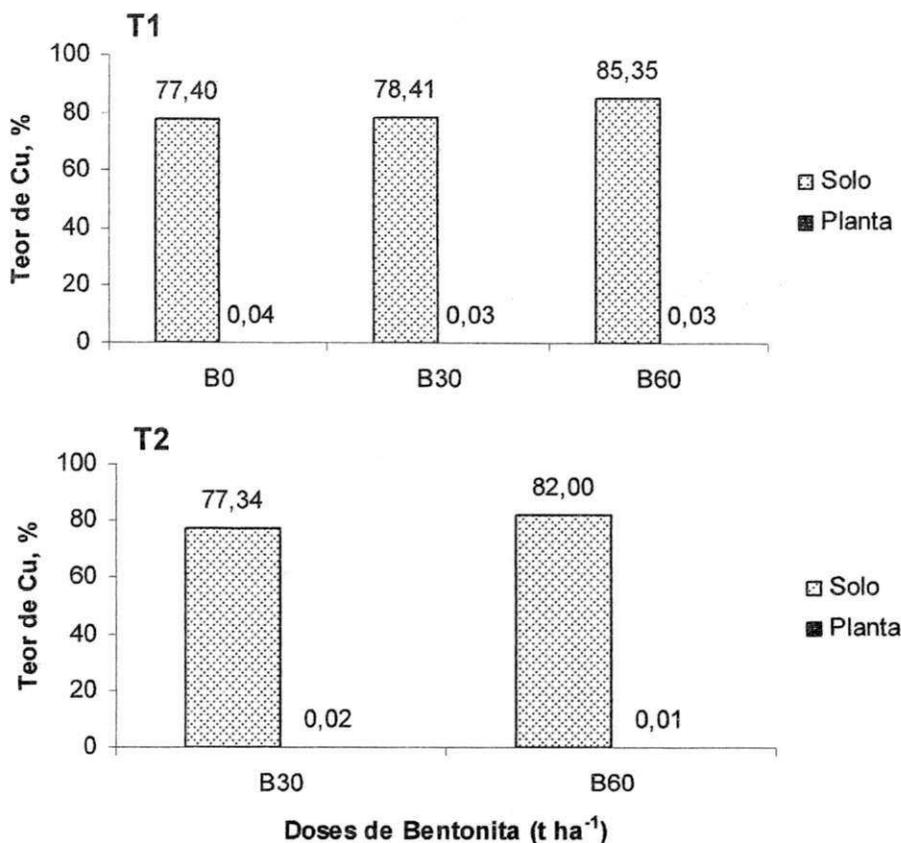


Figura 5.21. Teores de cobre no solo e na planta submetidos aos tratamentos, doses de bentonita (B) e teor do cobre (Cu), T1 = 50mg kg⁻¹, T2 = 250 mg kg⁻¹

Os teores de zinco e cobre que permaneceram no solo para a concentração T1, por exemplo, os quais variaram de 35,60 a 48,37% para o zinco e de 77,40 a 85,35% para o cobre, indicam que uma quantidade maior de cobre permaneceu no solo, sugerindo que ocorreu maior afinidade entre o solo e este elemento; entretanto, esta indicação pode não se sustentar considerando-se as diferentes formas em que os metais pesados podem ocorrer nos solos (formas solúveis, trocáveis e adsorvidas especificamente, formas oclusas em óxidos de Fe, Al e Mn, formas retidas em material orgânico insolúvel e formas de

precipitado), sob diferentes formas energéticas, podendo ser identificadas utilizando-se diferentes tipos de extratores (Amaral Sobrinho et al., 2009), sendo que, no presente trabalho, o zinco e o cobre encontrados nos solos foram identificados utilizando somente a solução de Mehlich. Provavelmente, esta solução não foi capaz de extrair os referidos metais de todas as suas possíveis formas de ocorrência, o que fez com que suas porcentagens, que permaneceram nos solos, principalmente do zinco, fossem baixas.

6 - CONCLUSÕES

Nas condições em que o trabalho foi conduzido, os resultados permitem concluir que:

1. O tamanho das partículas da bentonita não influenciou na adsorção de zinco e cobre;
2. A adsorção de zinco e cobre nas amostras de bentonita aumentou em função do pH, indicando que a adsorção dos elementos na bentonita é dependente do pH do meio;
3. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para adsorção de zinco e o modelo de Langmuir, o melhor aos dados de cobre;
4. A incorporação de bentonita ao solo diminuiu a lixiviação do zinco e do cobre, principalmente deste último, fato comprovado pelas características hidrodispersivas exibidas pelos substratos estudados;
5. A incorporação de bentonita ao solo contribuiu para diminuir a concentração e o acúmulo dos metais zinco e cobre nas plantas de feijão-macassar;
6. As doses crescentes de bentonita incorporadas ao solo, promoveram a retenção dos cátions zinco e cobre no solo. De modo geral, os teores de zinco e cobre influenciaram, de forma significativa, todos os parâmetros estudados.

7 - LITERATURA CITADA

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science**, v.38, p.227-236, 2008.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6B, p.1145-1154, 2002.

ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, A. Isoterma de adsorção de Freundlich para o cromo (III) em Latossolos. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.567-572. 2001.

ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In: CURTI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. (Eds). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3, p.291-334.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA R. P.; CAMARGO O. A. de. Metais Pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, Á. P.; CARDOSO, E. J. (Eds). **Tópicos em ciência do solo**. IV. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005 a, p.2-42.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.27, n.4, p.729-737, 2005 b.

ALMEIDA NETO, A. F. de.; MUNHOZ, L. F.; KLEINUBING, S. J.; SILVA, M. G. C. da. Adsorção de cátions sobre a mistura de bentonitas. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 7., 2008, Campina Grande, **Anais...** Campina Grande: UFCG, 2008. p.176.

ALVAREZ, J.; HERGUEDAS, A.; ATIENZA, J.; BOLADO, S. **Modelización numérica y estimación de parámetros para la descripción del transporte de solutos em columnas de suelo en laboratorio**. Madrid: Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. p. 69, 1985.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.345-353, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. da. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solos Podzólico Vermelho Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. **Revista Floresta e Ambiente**, v.6, n.1, p.65-75, 1999.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Químicas dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F., (Eds). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.2, p. 249-312.

AMORIM, L.V.; PEREIRA, E. **Bentonitas da Paraíba: a exaustão de uma riqueza brasileira.**

Disponível em: <www.abs.org.br/abasinforma/edicoesanteriores/147/paginas/13.htm>
Acessado em 2006.

ANAMI, M. H.; SAMPAIO, S. C.; SUSZEK, S. D. G.; QUEIROZ, M. M. F. Deslocamento de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.1, p.75-80, 2008.

ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.; PEGORINI, E. S.; SOUZA, M. L. P. Efeito da aplicação de lodo de esgoto nos teores de metais pesados de solos, folhas e grãos de milho (*Zea mays*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto, **Resumos...** Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. CD-Rom.

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**, v.26, p.17-27, 2002.

AYUSO, E. A.; SÁNCHEZ, A. G. Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. **Clays and Clay Minerals**, v.51, n.5, p.475-480, 2003.

AZEVEDO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; ARAÚJO PEDRON, F. **Solos e ambiente** – In: Fórum 1., 2004, Santa Maria, RS: Pallotti, 2004, 167p.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C.H. Respuestas de lãs plantas a la contaminacion por metales pesados. **Suelo Planta**, v.2, p.345-361, 1992.

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

BEREKET, G.; AROGUZ, A. Z.; OZEL, M. Z. Removal of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 187, p. 338-343, 1997.

BERGMANN, W. **Nutrition disorders of plants-development, visual and analytical diagnosis.** Stuttgart: Gustaf Fisher Verlag Jena, 1992. 741 p.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.310, p.411-424, 2007.

BORGES JÚNIOR, J. F.; FERREIRA, P. A. Equações e programa computacional para cálculo do transporte de solutos do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.604-611, 2006.

BOWMAN, R. S.; ESSINGTON, M. E.; O'CONNOR, G. A. Soil adsorption of Ni: influence of soil solution composition. **Soil Science Society of America Journal**, v.45, p.860-865, 1981.

BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998.

CAMPOS, T. M. P.; ELBACHÁ, A. T. Avaliação do Fator de Retardamento por Adsorção no Transporte de Zinco em Solos Argilosos. In: SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS, 2.,1991, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, RJ: REGEO, 1991. p.271-282.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL-SOBRINHO; N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 69-90.

CARVALHO, A. C. M. G., CAMPOS, T. M. P.; VARGAS JR., E. A. Difusão de solutos orgânicos e inorgânicos em meios não saturados: aspectos teóricos e experimentais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 4, 1999,São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: REGEO, 1999. p.339-351.

CARVALHO, A. V. S. de. **Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas em solos tratados com metais pesados**. 2006. 44f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Curso de Agronomia, Minas Gerais 2006.

CARVALLO GUERRA, H. O. **Física dos solos**. Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola – CCT-UFCG, Campina Grande, 2000, 173p.

CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; ARNONE, A. D. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.35, n.15 & 16, p.2087-2095, 2004.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.1, p.131-139, 2008.

CHUI, Q. S. H. Uso da vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.10, n.1, p.58-63, 2005.

COELHO, H. M. G., SIMÕES, G. F., LANGE, L. C.; FERREIRA, C. F. A. Estudo preliminar da contaminação por metais pesados na área do aterro de disposição de resíduos sólidos urbanos do Município de Cata Altas – MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTÉCNICA AMBIENTAL, 5, 2003, Porto Alegre, **Anais...**Porto Alegre: SBGA, 2003. CD-Rom.

CORRÊA, M. M.; LIMA, L. A.; MARTINEZ, M. A.; RIGITANO, R. L. de O.; SAMPAIO, S. C. Deslocamento miscível de sulfona de aldicarbe em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, n.2, p.217-221, 1999.

COSTA, P. O. da S. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA.** 2002. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Geotecnia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC, Rio de Janeiro, 2002.

DE LEON, A. T.; NUNES, D. G.; RUBIO, J., Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. In: SHMMT, 6 e ENTMME, 18, 2001, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro. 2001, p. 464-470.

DE LEON, A. T.; NUNES, D. G.; SANTOS, C. C.; RUBIO, J., Adsorção de íons de cobre em organobentonitas no REFA: reator expandido de flocos adsorventes. In: ENTMME, 19, 2002, Recife. **Anais...** Recife. 2002.
Disponível em: <www.lapes.ufrgs.br/laboratorios/ltn/ltn.html>

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

DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. **Physical and Chemical Hydrogeology.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. 824 p.

ELBACHÁ, A. T. **Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos.** 1989. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pontifícia Universidade Católica - PUC, Rio de Janeiro-RJ. 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412p.

ENGLER, M. P. DE C. **Desenvolvimento de metodologia para a determinação da mobilidade de água no Solo.** Piracicaba-SP. 2007. 70f. Tese (Doutorado em Agronomia - Física do Ambiente Agrícola) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

FAGERIA, N. K. Níveis adequados e tóxicos de zinco na produção de arroz, feijão, milho, soja e trigo em solo de cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.4, n.3, p.390-395, 2000.

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

FAUST, M. B.; CHRISTIANS, N. E. Copper reduces shoot growth and root development of creeping bentgrass. **Crop Science**, v. 40, p. 498-502, 2000.

FERNANDES, J. D. **Adsorção e mobilidade de chumbo em solos influenciados pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio**. 2006. 75f. Dissertação (Mestrado em Manejo e Conservação de Solo e Água) - Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba: PPGMSA/ CCA/ UFPB, Areia-PB, 2006.

FERREIRA, D. F. **Sistema de análises estatísticas – SISVAR**. Versão 4.6 (Build 60). DEX/ UFLA, 2003.

FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology**. New York: Macmillan Publishing Company, U.S., 1993. 458p.

FREIRE FILHO, F. R.; LIMA, J. A. A.; RIBEIRO, Q. R. **Feijão-caupi: Avanços tecnológicos**. Brasília: Embrapa, 2005. 519 p. (Informação tecnológica).

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1979. 604p.

FRITZ, W.; SCHLUNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon - I - Adsorption Equilibria, **Chemical Engineering Science**, v.36, p.721-730, 1981.

GARCIA, W. J.; BLESSIN, C. W.; SANDFORD, H. W.; INGLETT, G. E. Translocation and accumulation of seven heavy metals in tissues of corn plants grown on sludge-treated strip-mined soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.27, p.1088-1094, 1979.

GENUCHTEN, M. T. van.; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: Klute, A. (Ed.) **Methods of soil analysis, Part 1. Physical and mineralogical methods** Madison: Asa, v.44, p.1025-1054, 1986.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.47, n.2, p.755-765, 1974.

GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. A.; FREIRE, J. A. Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba. **Revista de Geologia**, v.16, n.1, p.35-48, 2003.

GONÇALVES, A. D. M. A. **Efeito da temperatura no transporte dos íons potássio e nitrato no solo**. 2007. 83f Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2007.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos traços em solos e sistemas aquáticos. Tópicos em Ciência do Solo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.5, p.345-390, 2005.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. 2nd ed. New York: McGraw-Hall, 1968. 596 p.

HILLEL, D. **Fundamentals of soil physics**. New York: Academic Press, 1980, 413 p.

ICDD - **International Center for Diffraction Data**, Powder Diffraction File 02 (PDF - 02), Release, 2003.

JEEVAN, R. K.; SHANTARAM, M. V. Effect of urban solid wastes on cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **Journal of Environmental Biology**, v.17, n.1, p.25-32, 1996.

JESUS, S. C. **Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaise**. 2004. 90f Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004.

JULIATTI, M. A.; PRADO, R. M.; BARRIQUELO, M. F.; LENZI, E. Cádmio em latossolo vermelho cultivado com milho em colunas: mobilidade e biodisponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p.1075-1081, 2002.

JUNQUEIRA NETO, A. Micronutrientes na cultura do feijão. In: FANCELLI, A. L.; DOURADO NETO, D. (Eds.) **Tecnologia na produção do feijão irrigado**. Piracicaba: USP, 1997. 158 p.

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

KNISEL, W. G; DAVIS, F. M.; **GLEAMS - Groundwater loading effects of agricultural management systems. Version 3.0. User Manual**. Tifton: U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Southeast Watershed Research Laboratory. p. 194, 2000.

KOOL, J. B.; Van GENUCHTEN, M. T. **HYDRUS one-dimensional variably saturated flow and transport model, including hysteresis and root water uptake**. Riverside: U.S. Salinity Laboratory USDA-ARS, p. 101, 1991.

KOPITTKE, P. M.; ASHER, C.J.; BLAMEY, F. P. C.; MENZIES, N. W. Toxic effects of Cu²⁺ on growth, nutrition, root morphology, and distribution of Cu in roots of Sabi grass. **Science of the Total Environment**, v. 407, n.16, p.4616-4621, 2009.

KOPITTKE, P. M.; MENZIES, N. W. Effect of Cu toxicity on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*). **Plant and Soil**, v. 279, p.287-296, 2006.

LACIN, O.; BAYRAK, B.; KORKUT, O.; SAYAN, E. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.292, p.330-335, 2005.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Potafós, 1997. 319p.

MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, v.9, n.1, p.92-98. 2005.

MARTINEZ, M. A.; DELBONI, A. L.; MATOS, A. T.; OLIVEIRA, R. A. Influência do pH sobre os parâmetros de transporte de zinco e cobre no solo. **Engenharia na Agricultura**, v.13, n.1, p.41-48, 2005.

MARTINEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollution**, v.107, n.1, p.153-158, 2000.

MARTINS, A. L. C.; BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.3, p.563-574. 2003.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Fatores de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de Viçosa-MG. II. Correlação com algumas propriedades físicas dos solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25, 1995, Viçosa, **Resumos Expandidos...** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1995. p.2333-2336.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v.111, p.429-435, 2001.

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

McBRIDE, M. B. Retention of Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Mn^{2+} by amorphous alumina. **Soil Science Society American Journal**, v.42, p.27-31, 1978.

Mc BRIDE, M. D. **Environmental Chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.

McBRIDE, M. B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v.48, p.337-346, 1997.

MELO, L. G.; BOSCOV, M. E. G. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 11., 1998, Brasília. **Anais...** Brasília. v.4, p.195-214, 1998.

MELO, R. F. de.; FERREIRA, P. A.; MATOS, A. T. de.; RUIZ, H. A.; OLIVEIRA, L. B de. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.2, p.456-465, 2006.

MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. **Water Research**, v.31, n.3, p.621-629, 1997.

MESSIAS, A. S.; SILVA, H. A. E.; LIMA, V. N.; SOUZA, J. E. G. Avaliação da mobilidade de nutrientes em solo tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v.3, p.193-211, 2007.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 2 ed. Porto Alegre: Gênese, 2004, 390p.

MIRANDA, J. H. **Modelo para simulação da dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado**. 2001. 79p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2001.

MITCHELL, G. A.; BINGHAM, F. T.; PAGE, A. L. Yield and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with cadmium, copper, nickel and zinc. **Journal of Environmental Quality**, v.7, p.165-171, 1978.

MUSTAFA, G.; SINGH, B.; KOOKANA, R. S. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. **Chemosphere**, v.57, p.1325-1333, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.6, p.965-971, 2004.

NATALE, W.; PRADO, R. M.; CORRÊA, M. C.M.; SILVA, M. A. C.; PEREIRA, L. Resposta de mudas de goiabeira à aplicação de zinco. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 3, p. 770-773, 2002

NOGUEIRA, T. A. R.; SAMPAIO, R. A.; FONSECA, I. M.; FERREIRA, C. S.; SANTOS, S. E.; FERREIRA, L. C.; GOMES, E.; FERNANDES, L. A. Metais pesados e patógenos em milho e feijão caupi consorciados, adubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v.11, n.3, p.331-338. 2007.

NOVY QUADRI, M. G. **Transferts de solutes dans les sols satures et non satures application au pentachlorophenol**. 1993. 204 p. Tese (Doutorado) Université of Grenoble, France, 1993.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MARQUES, V. S.; MAZUR, N. Efeito da aplicação do lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.1, p.109-116, 2005.

OLIVEIRA, E. M. M.; RUIZ, H. A.; FERREIRA, P. A.; ALVAREZ V, V. H.; BORGES JÚNIOR, J.C. F. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de fosfato, potássio e amônio em solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.8, n.2/3, p.196-203, 2004.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, v.58, n.4, p.807-812, 2001.

OLIVEIRA, S. H. **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2002.

OSTROSKI, I. C.; DANTAS, J. H.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A. Estudo da remoção dos íons zinco (II) e Ferro (III) em mistura binária por troca iônica. In: Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 7, 2008, Campina Grande, **Anais...** Campina Grande, 2008. p.247.

PAGANINI, W. S.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M. M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.9, n.3, p. 225-239, 2004.

PAGLIA, E. C. **Lodo de esgoto alcalinizado associado a doses de potássio, na lixiviação iônica**. 2004. 67p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PANOU-FILOTHEOU, H.; BOSABALIDIS, A. M.; KARATAGLIS, S. Effects of copper toxicity on leaves of oregano (*Origanum vulgare* subsp. *hirtum*). **Annals of Botany**, v. 88, p. 207-214, 2001.

PEREIRA, N. M. Z.; ERNANI, P. R.; SANGOI, L. Disponibilidade de zinco para o milho afetada pela adição de Zn e pelo pH do solo. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.6, n.3, p. 273-284, 2007.

PERGHER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, C. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólitas NaX. Efeito da granulometria. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 397-401, 2005.

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

PIERANGELI, M. A. P.; NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUILHERME, L. R. G.; ARANTES, S. A. C. M. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.4, p.42-47, 2009.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.269-277, 2001.

PRADO, R. M.; JULIATTI, M. A. Lixiviação de cádmio em profundidade em coluna com latossolo vermelho e nitossolo, **Revista de Agricultura**, v.78, n. 2, p.219- 228, 2003.

PREVEDELLO, C. L. **Física de solos com problemas resolvidos**. Curitiba: SAEFAS. 1996, 446p.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v.50, p.190-196, 2004.

ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. C. Estudos de argilas bentonitas para aplicação como adsorvente. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 7., 2008, Campina Grande, *Anais...* Campina Grande: UFCG, 2008. p.116.

RUEDA, M. L.; LAGO, D. C.; VOLZONE, C.; ENCINAS, J. C.; MARTINEZ, S. S. Y. Modificación físico-química de tobas y bentonitas regionales para la remoción de Cd em solución. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 7., 2008, Campina Grande, *Anais...* Campina Grande: UFCG, 2008. p.190.

SALVATTE, R. L.; NETO, A. A.; KLEINUBING, S. J.; SILVA, M. G. C. da. Avaliação da argila nacional bentonita na adsorção de Cu^{2+} . In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 7., 2008, Campina Grande, *Anais...* Campina Grande: UFCG, 2008. p.134.

SANCHEZ, A.G.; ALASTUEY, B.; QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of the Total Environment*, v.242, p.179-188, 1999 a.

SANCHEZ, A. G.; AYUSO, E. A.; BLAS, J. Sorption of heavy metals from industrial waste by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, v.34, p.469-477, 1999 b.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, v.48, n.308, p.178-182, 2002.

SANTOS, H. P.; MELO, G. W. B.; LUZ, N. B.; TOMASI, R. J. **Comportamento fisiológico de plantas de aveia (*Avena strigosa*) em solos com excesso de cobre.** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. 10 p. (Comunicado Técnico, 49).

SANTOS, J. S. **Deslocamento de solutos provenientes de água residuária em colunas de solo.** 2008. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

SARMENTO, D. C. R.; BELLO, J. A. P. Adsorção of sodium dodecylbenzene on organophilic bentonites. *Applied Clay Science*, v.18, p.173-181, 2001.

SASTRE, J.; RAURET, G.; VIDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, v.140, p.322-339, 2006.

SILVA, A. A.; KOZIEVITCH, V. F. J.; JOSE, C. L. V.; TOFFOLI, S. M.; RODRIGUES M. G. F.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonitas de Campina Grande-PB,

In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo-Sp: 2002, CD-ROM.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolo ácidos. **Scientia Agricola**, v. 56, n.4, p.1117-1122, Suplemento, 1999.

SILVEIRA, M. L. A. ; ALLEONI, L. R. F. Adsorção de Cobre em Solos Paulistas com Diferentes Graus de Intemperismo. Disponível em :
<<http://www.umweltprogramme.de/meioambiente99/tama01/silveira/text.html>>
Acessado em março de 2004.

SOARES, C. R. F. S.; GRAZZIOTTI, P. H.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J. G.; MOREIRA, F. M. S. Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.2, p.339-348, 2001.

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**, v.24, n.3, p.324-330, 2001.

SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. Remoção de chumbo (Pb²⁺) utilizando argila Nacional como adsorvente. In: Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 7, 2008, Campina Grande, **Anais...** Campina Grande, 2008. p.219.

SOUZA, C.A.S.; GUIMARÃES, P.T.G.; FURTINI NETO, A.E.; NOQUEIRA, F.D. Resposta de três cultivares de cafeeiro (*Coffea arabica* L.) ao zinco aplicado via solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27., Brasília, 1999. **Resumos**: Brasília: Universidade de Brasília/EMBRAPA Cerrados/SBCS, 1999. (CD Rom).

SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J. D. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.2, n.2, p.123-127, 2007.

SOUZA SANTOS, P. **Estudo tecnológico de argila montmorilonítica do distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba**. Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo, n: 862, 1976. 53 p.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: California. Academic Press, 1995, 267p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soil**. 2nd ed. New York: Oxford university Press, 2008, 329p.

SPOSITO, G. On the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena. II. The two-surface Langmuir equation. **Soil Science Society American Journal**, v. 46, p.1174-1252, 1982.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H & VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995. 174 p.

TEÓFILO, E. M.; PAIVA, J. B.; MEDEIROS FILHO, S. Polinização artificial em feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). **Revista Ciência Agrotécnica**, v.25, n.1, p.220-223, 2001.

TORIDE, N.; LEIJ, F. J.; van GENUCHTEN, M. T. **The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments**, Version 2.1. Riverside: Salinity Laboratory, USDA, ARS ,1999. 119 p. (Research Report,137).

TORRES, V. N; GAMA, C. D. Quantifying the Environmental Sustainability in Underground Mining. In: International Symposium on Mine Planning & Equipment Selection,15,2006, Torino – Italy. <http://cegeo.ist.utl.pt/html/investiga/esivtorres.pdf>.

URIBE, E.G.; STARK, B. Inhibition of photosynthetic energy conversion by cupric ion. **Plant Physiology**, v. 69, p.1040-1045, 1982.

VANCLOOSTER, M.; VIAENE, P.; DIELS, J.; CHRISTIAENS, K. Wave, a mathematical model for simulating water and agrochemicals in the soil and vadose environment. Leuven: **Institute for Land and Water Management**, p. 145, 1994.

VANSTEVENINCK, R.F.M.; VANSTEVENINCK, M.E.; FERNANDO, D.R.; GODBOLD, D.L.; HORST, W.J.; MARSCHNER, H. Identification of zinc-containing glogules in roots of a zinc-tolerant ecotype of *Deschampsia caespitosa*. **Journal of Plant Nutrition**, Monticello, v.10, p.1239-1246, 1987.

VASCONCELOS, P. N. M.; SOUSA, L. J.; VILAR, W. C. T.; LABORDE, H. M.; RODRIQUES, M. G. F. Estudo da remoção de metais pesado (zinco) utilizando argila nacional como adsorvente. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 7., 2008, Campina Grande, **Anais...** Campina Grande: UFCG, 2008. p.220.

WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p.613-622, 2005.

ZHU, L.; REN, X.; YU, S. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 21, p. 3374-3378, 1998.