

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO**

**ADSORÇÃO COMPETITIVA DE FERRO, COBRE, ZINCO E MANGANÊS  
EM PÓ DE COCO, VERMICULITA E LATOSOLO**

**ANTONIO JOSÉ DUARTE DE MENEZES**

**FORTALEZA - CEARÁ  
SETEMBRO - 2007**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DO SOLO**

**ADSORÇÃO COMPETITIVA DE FERRO, COBRE, ZINCO E MANGANÊS  
EM PÓ DE COCO, VERMICULITA E LATOSOLO**

**ANTONIO JOSÉ DUARTE DE MENEZES**

Dissertação submetida à Coordenação  
do Curso de Pós-Graduação em  
Agronomia, Área de Concentração em  
Solos e Nutrição de Plantas, da  
Universidade Federal do Ceará, como  
parte das exigências para a obtenção do  
título de Mestre.

**FORTALEZA - CEARÁ  
SETEMBRO - 2007**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

---

Antonio José Duarte de Menezes

Dissertação aprovada em: / /2007

---

Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Boanerges Freire de Aquino  
(Examinador)

---

Dr. Francisco Valderez Augusto Guimarães  
(Examinador)

## **DEDICO**

Aos meus pais, Gerardo Apolinário de Menezes e Maria Nilce Duarte de Menezes (In memorian), pelo amor dispensado à minha formação.

À minha esposa Marilene (Lena), e aos meus filhos Thiago, Luckas, Matheus, Sarah e Samuel.

E aos meus irmãos, Maria do Carmo (in memorian), Francisco das Chagas, Angela Maria, Domingos Sérgio, Jorge Luis e a todos os familiares.

## **OFEREÇO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por ter estado sempre ao meu lado, dando-me força e incentivo através de tantos amigos que me acompanharam durante esta etapa de minha vida;

À minha esposa F<sup>ca</sup> Marilene Duarte de Menezes (Lena), e aos meus filhos Thiago Augusto, Luckas Huriel, Matheus Oberdan, Sarah Maria e Samuel Helion, pelos momentos de ausência que suportaram e compreenderam;

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade concedida à realização do curso de aperfeiçoamento;

À Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCENE), especialmente a Eduardo Sávio Passos Rodrigues Martins e Margareth Silvia Benício de Souza Carvalho e a todos os funcionários desta instituição, pelo apoio à realização deste trabalho;

Ao professor Fernando Felipe Ferreyra Hernandez, pelos ensinamentos, sugestões, e críticas que muito contribuíram para o enriquecimento dessa Dissertação;

Aos Professores do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará: Boanerges Freire de Aquino, Fernando Felipe Ferreyra Hernandez, Francisco Ocián Bastos Mota, Ismail Soares, Paulo Furtado Mendes Filho, Raimundo Nonato de Assis Júnior, Ricardo Espíndola Romero, Teógenes Senna de Oliveira e Thiago Osório, pela amizade e pelo valioso apoio para a realização deste curso;

Aos amigos Francisco Valderez Augusto Guimarães e Prof<sup>a</sup> Vânia Felipe Ferreira Gomes pelo apoio, confiança e colaboração em críticas e sugestões a esta dissertação;

Aos Técnicos do Laboratório de Solos UFC/FUNCENE: Luciano Álvaro Maia Gomes, Antônio Carlos Hermes Monteiro, José Tavares da Costa, Maria Vilalba Silva do Nascimento e Amílson Florêncio da Costa, que além da amizade pessoal, agradeço pelo fundamental apoio durante todas as fases de condução e análise dos experimentos;

Aos colegas de curso: Luciano, Regília, Régis, Eliézer, Ana Maria, Sandro, Joedna, Tereza, Rodrigo, Raquel, Jaime, Virginia, Gislene, Ítalo, João Paulo, Maia e tantos outros pelos momentos de convívio, nas alegrias e nos desafios enfrentados;

Aos funcionários do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará: Adenir Alves de Macedo, Aldo Cirino Filho, Carlos Henrique Martins Ximenes, Fátima Rego da Silva, Francisco José da Silva, José Aldemir Gonçalves, José Almir Ramos Maia, José Edílson Dote, Maria da Penha Leite Araújo, Maria Geórgia Brandão de Oliveira, Maria Ivonete Lopes Gonçalves, Naurício Maia Lima, Odete Viana Barreto, Solange Sampaio Holanda Cavalcante e Vilene Freire Venâncio;

E, finalmente, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram com o seu apoio indispensável para que esse trabalho obtivesse êxito.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Substratos .....	4
2.1.1 Solo.....	5
2.1.2 Pó de coco.....	6
2.1.3 Vermiculita.....	7
2.2 Adsorção.....	7
2.3 Isotermas de adsorção.....	9
2.4 Adsorção de micronutrientes.....	13
2.5 Retenção de micronutrientes no solo.....	15
2.6 Métodos químicos para análises de substratos.....	17
2.6.1 Extração com água.....	18
2.6.2.Extração com DTPA.....	20
2.6.3. Resina trocadora de íons.....	21
2.6.4 Sal neutro.....	21
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
3.1. Local do Experimento.....	22
3.2. Características do solo e dos substratos.....	22
3.3. Teores totais de nutrientes nos substratos.....	22
3.4. Tratamentos.....	26
3.5. Condução do Experimento.....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>28</b>
4.1. Avaliação dos substratos utilizados.....	28
4.1. Adsorção pelo pó de coco .....	28
4.2. Adsorção pela vermiculita.....	32
4.3. Adsorção pelo solo.....	36
4.4. Coeficiente de distribuição (Kd).....	40
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>6. LITERATURA CITADA.....</b>	<b>44</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>49</b>

## RESUMO

A adsorção é um dos principais fenômenos responsáveis pela disponibilidade de nutrientes para as plantas. O comportamento de ferro, cobre, zinco e manganês no solo pode ser estudado aplicando-se modelos empíricos de adsorção, a partir da relação entre a quantidade de um íon adsorvido pela fase sólida do solo e a concentração do mesmo na solução de equilíbrio. As isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin têm sido as mais usadas para estudos de adsorção iônica em solos brasileiros.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a adsorção competitiva de Fe, Cu Zn e Mn através das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, nos substratos: Pó de coco, Vermiculita e em um Latossolo Vermelho Amarelo. Para isso foi conduzido um experimento que utilizou amostras de 0,25g dos substratos (pó de coco seco, vermiculita e solo), em triplicata que foram colocadas em recipientes plásticos de 100 ml, sendo adicionados 50 ml de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01M contendo concentrações iguais (0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 ppm) de Fe, Cu e Zn e Mn, que foram adicionadas simultaneamente (sistema competitivo) às amostras. As soluções foram agitadas por 4:00hs e, em seguida, filtradas. As concentrações dos cátions em solução foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. A quantidade de micronutrientes adsorvida foi estimada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio. O Latossolo Vermelho Amarelo apresentou a maior energia de ligação dos sítios de troca e maior capacidade de adsorção máxima para Cu relativamente ao Fe, Zn e Mn. Os valores de adsorção máxima (**b**), capacidade adsortiva (**K<sub>F</sub>**), energia de ligação (**k**) e distribuição de sítios energéticos (**n**) para Fe, Cu, Zn e Mn foram maiores no pó de coco, seguido do Latossolo Vermelho Amarelo e da vermiculita. Na adsorção simultânea de Cu, Fe, Zn e Mn, a equação de Langmuir descreve o processo de adsorção apenas para o Cu, enquanto que, para o Fe, Mn e Zn, a isoterma de adsorção é linear, indicando que a adsorção é controlada pela concentração do adsorbato na solução.

**Palavras-chave:** Adsorção competitiva, micronutrientes, substratos, Isotermas de Adsorção, Langmuir, Freundlich, Temkin,

## ABSTRACT

The adsorption phenomenon is one of the major physical-chemical reactions in soil which directly influence nutrient availability for plants. The chemical behavior of iron, copper, zinc and manganese in soil can be studied by applying adsorption empirical models where adsorbed quantities of these elements on the soil solid phase are in equilibrium with concentrations of the same elements standing free in the soil solution. The Langmuir, Freundlich and Temkin equations (isotherm lines) have been widely used to describe the micronutrient adsorption phenomenon in Brazilian soils.

The present study had the objective to evaluate the competitive adsorption of Fe, Cu, Zn and Mn on the following substrates: dry powder coconut, vermiculite and Red-Yellow Oxisol soil by using the Langmuir, Freundlich and Temkin equations (isotherms). The experiment was conducted in plastic containers with 0.25g material samples (dry powder coconut, vermiculite and soil) and for each container it was added 50 mL  $\text{CaCl}_2$  0.01M solution containing the following Fe, Cu, Zn and Mn concentrations: 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, and 50.0 ppm; all the above concentrations were added simultaneously (competitive system) to the containers. The solutions were shaken for 4 hours, afterwards filtered. The cation concentrations in the equilibrium solutions were determined by atomic absorption spectrometry. The amount of adsorbed micronutrient was estimated by subtracting the concentration in equilibrium from the initial concentration. The Red-Yellow Oxisol presented the highest exchange site adsorption energy and also the maximum adsorption capacity for Cu as compared to Fe, Zn and Mn. The adsorption maximum values (b), adsorptive capacity ( $K_F$ ), adsorption energy (k) and energy distribution sites (n) for Fe, Cu, Zn and Mn were higher in the dry powder coconut material, being followed by the Red-Yellow Oxisol and vermiculite. Considering all simultaneous micronutrient adsorptions, the Langmuir equation fitted adequately only for Cu, while that for Fe, Zn and Mn the adsorption isotherms presented a linear shape, which indicated that the adsorptions of these micronutrients are under the adsorbate solution concentration control.

**Key-Words:** Adsorption, Sorption, Precipitation, Medium Growth, Langmuir, Temkin, Freundlich, micronutrients.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Caracterização química dos substratos: pó de coco, vermiculita e Latossolo Vermelho Amarelo.....	<b>24</b>
<b>Tabela 2 -</b>	Teores totais de nutrientes no pó de coco, vermiculita e Latossolo Vermelho Amarelo.....	<b>25</b>
<b>Tabela 3 -</b>	Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção dos metais: Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L <sup>-1</sup> ) no pó de coco.....	<b>31</b>
<b>Tabela 4 -</b>	Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção dos metais: Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L <sup>-1</sup> ) na vermiculita.....	<b>35</b>
<b>Tabela 5 -</b>	Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção dos metais: Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L <sup>-1</sup> ) no Latossolo Vermelho Amarelo.....	<b>38</b>
<b>Tabela 6 -</b>	Variação dos coeficientes de distribuição (Kd) e da influência de pH na adsorção dos metais:Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L <sup>-1</sup> ) nos substratos pó de coco, vermiculita e o Latossolo Vermelho Amarelo. Média de três repetições.....	<b>42</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pelo pó de coco a pH 4,0.....	<b>30</b>
<b>Figura 2 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pelo pó de coco a pH 3,0.....	<b>30</b>
<b>Figura 3 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pelo pó de coco a pH 2,0.....	<b>30</b>
<b>Figura 4 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pela vermiculita a pH 4,0.....	<b>34</b>
<b>Figura 5 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pela vermiculita a pH 3,0.....	<b>34</b>
<b>Figura 6 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pela vermiculita a pH 2,0.....	<b>34</b>
<b>Figura 7 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pelo Latossolo Vermelho Amarelo a pH 4,0.....	<b>37</b>
<b>Figura 8 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pelo Latossolo Vermelho Amarelo a pH 3,0.....	<b>37</b>
<b>Figura 9 -</b>	Isotermas de Adsorção de Cu, Fe Zn e Mn pelo Latossolo Vermelho Amarelo a pH 2,0.....	<b>37</b>

## INTRODUÇÃO

O cultivo de plantas utilizando substratos é uma técnica amplamente empregada na maioria dos países de horticultura avançada. Esta técnica apresenta várias vantagens, entre elas, o manejo mais adequado da água, evitando a umidade excessiva em torno das raízes. O substrato a ser utilizado deve ser capaz de armazenar determinado volume de água e ao mesmo tempo manter o teor adequado de oxigênio, favorecendo, assim, a atividade fisiológica das raízes e evitando as condições favoráveis ao aparecimento de doenças radiculares, especialmente as podridões fúngicas e bacterianas.

O uso de substratos tem sua importância econômica na produção de mudas de alta qualidade, em menor tempo e a baixo custo. Observando-se ainda que, alguns desses substratos são resíduos agroindustriais e que seu aproveitamento promove a minimização de impactos ambientais, bem como a conservação do solo ao substituí-lo na tecnologia de produção de mudas em viveiro.

O solo é considerado um sistema heterogêneo complexo, sendo constituído por componentes orgânicos, minerais, gasosos e líquidos. Desempenha um papel fundamental na sustentabilidade do ecossistema terrestre, por servir de *habitat* para diversos organismos e por ser responsável pelo crescimento das plantas, degradação e reciclagem da biomassa microbiana.

Os micronutrientes aplicados ao solo são retidos pelos diversos componentes orgânicos e inorgânicos através de adsorção iônica ou molecular ou por precipitação em formas pouco solúveis. A capacidade do solo de reter o micronutriente depende das suas propriedades químicas, físicas e biológicas, assim como da forma química com que o nutriente foi aplicado. Embora os mecanismos de retenção não sejam totalmente conhecidos, certas generalizações sobre a influência de determinados fatores na retenção podem ser feitas. Dentre os fatores que influem na retenção dos micronutrientes podem ser citados: textura, pH, umidade, teor de matéria orgânica, teor de óxidos de ferro, de alumínio e de manganês, espécie e concentração dos constituintes na solução do solo e sua velocidade de percolação.

Os mecanismos principais que controlam os níveis dos micronutrientes na solução do solo são a adsorção e a precipitação. A adsorção pode ser reversível, parcialmente reversível ou irreversível, e ocorre na superfície coloidal segundo diversos mecanismos envolvendo ou não troca iônica. A precipitação depende da quantidade do mineral em equilíbrio na solução do solo. Os mecanismos que interagem em ambos os

processos são diferentes; entretanto, é muito difícil distingui-los experimentalmente. Lindsay (1979) considera que a adsorção e a atividade de microorganismos são fatores importantes no controle do nível de micronutrientes na solução do solo.

A adsorção dos micronutrientes é um processo de união destes íons com as superfícies coloidais do solo suficientemente forte para ser considerado importante no controle da sua quantidade e movimentação na solução do solo e, consequentemente, na sua disponibilidade para as plantas.

A adsorção ocorre em resposta a: concentração do íon em solução; concentração de elementos competidores pelos locais de adsorção; concentração de íon hidrogênio e formação e destruição de quelatos orgânicos e complexos inorgânicos. Na fração mineral, os constituintes importantes na adsorção são os minerais de argila e os óxidos cristalinos ou amorfos de ferro, alumínio e manganês.

Os minerais de argila têm cargas negativas provenientes de substituição isomórfica e que atraem cátions. Por outro lado, apresentam oxigênio ou hidroxilas, ligadas a silício ou alumínio, que estão nas arestas onde pode haver complexação de OH<sup>-</sup> ou dissociação de H<sup>+</sup>, criando cargas negativas onde cátions podem ser adsorvidos e ânions sofrem repulsão. Da mesma maneira, pode haver adsorção hidrogenônica ou dissociação de hidroxila formando carga positiva onde podem ser adsorvidos ânions por simples atração eletrostática. Essas últimas cargas negativas e positivas descritas são dependentes do pH da solução e, assim, de maneira geral, quando o pH aumenta, aumentam as cargas negativas e diminuem as positivas, então a adsorção de cátions aumenta e a de ânions diminui. Para os óxidos existe um mecanismo similar a este último, sendo a criação de cargas positivas ou negativas na superfície também dependente do pH.

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio. As equações de Langmuir, Freundlich e Temkin têm sido utilizadas com freqüência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo.

O comportamento de nutrientes em diversas reações químicas ocorridas nos substratos ainda necessita de pesquisas que proporcionem uma maior e melhor qualidade de informações que viabilizem o melhor uso dos mesmos e a adsorção é uma dessas reações.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a adsorção competitiva de ferro, cobre, zinco e manganês através das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin, nos substratos: pó de coco, vermiculita e Latossolo.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Substratos**

O termo substrato pode ser definido como todo material sólido (natural ou sintético), residual ou mineral orgânico distinto do solo, que ao ser colocado em um recipiente, em forma pura ou em mistura, permite o desenvolvimento do sistema radicular, desempenhando, portanto um papel de suporte para a planta (Abad & Nogueira, 1988). Para Kämpf (2000a), substrato pode ser conceituado como o meio onde se desenvolvem as raízes das plantas cultivadas na ausência de solo e que, segundo Lemaire (1995), Taveira (1996) e Salvador (2000), deve servir para fixá-las, suprir suas necessidades de ar, água e nutrientes.

Cultivos em substratos demonstram grande avanço frente aos sistemas de cultivo no solo, pois oferecem vantagens como o manejo mais adequado da água, o fornecimento de nutrientes em doses e épocas apropriadas, a redução do risco de salinização do meio radicular e a redução da ocorrência de problemas fitossanitários, que se traduzem em benefícios diretos no rendimento e qualidade dos produtos colhidos (Andriolo *et al.*, 1999).

O uso de substratos teve um desenvolvimento, a nível mundial e de forma contínua, por fornecerem boas condições físicas, químicas e biológicas (Kämpf, 2001; Bataglia & Abreu, 2001).

Segundo Abreu *et al.*, (2002), esses substratos têm formação em diferentes matérias-primas e podem ser classificados de acordo com o material de origem, sendo de origem vegetal (Xaxim, esfagno, turfa, carvão, fibra de coco e resíduos de beneficiamento como tortas, bagaços e cascas), de origem mineral (vermiculita, perlita, granito, calcário, areia, cinasita) e de origem sintética (lã de rocha, espuma fenólica e isopor).

A turfa, de que é reconhecida internacionalmente e utilizada como padrão na comparação com novos materiais (Bellé & Kämpf, 1993; Schimitz *et al.*, 2002) e a vermiculita, são os substratos mais utilizados.

De acordo com Atkins & Waller (1982), um substrato de boa qualidade significa a habilidade deste em sustentar um adequado crescimento das plantas e sua busca é uma atitude que deve ser adotada por todos os interessados na produção de meios de cultivo.

Tem sua importância no que diz respeito à influência que exerce sobre a perda e ganho dos viveiristas comerciais, na medida em que, problemas na qualidade final das plantas dificilmente podem ser resolvidos após o plantio das mudas no meio.

Características econômicas do substrato também são desejáveis no processo de desenvolvimento de tecnologias de produção de mudas, e dessa forma busca-se o aproveitamento de resíduos agroindustriais. A escolha do material a ser utilizado depende não só do objetivo a ser alcançado, como também da disponibilidade no local, do custo de aquisição e da experiência do viveirista (Kämpf, 1992).

Um substrato, para ser considerado ideal, deve apresentar as seguintes características: baixa densidade, rico em nutrientes, composição química e física uniforme, boa capacidade de retenção de água, elevada CTC, boa aeração e drenagem e ser um meio, preferencialmente, estéril (Mello, 1989). Segundo Salvador (1995) é recomendável que se faça a análise física para todas as espécies de plantas, uma vez que cada espécie apresenta suas exigências particulares.

### **2.1.1 Solo**

Os solos são substratos de onde as plantas terrestres absorvem água e os nutrientes minerais na forma de íons inorgânicos (Taiz & Zeiger, 2004). O material de origem, o clima, o relevo ou a topografia, os organismos e o tempo são os fatores de formação do solo. O solo é composto por um sistema de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é constituída por matéria orgânica em decomposição e matéria mineral derivada das rochas; a fase líquida é formada pela solução do solo ou água do solo e compõe-se de água, sais em dissolução e matéria coloidal em suspensão e, por fim, a fase gasosa é constituída pelo ar do solo (Prado, 2005).

O primeiro componente usado como substrato foi o solo, sendo utilizado até hoje, especialmente em plantas perenes de grande porte. A areia e a serrapilheira foram usadas para o cultivo de bromélias epífitas em vasos, no final do século XIX de acordo com Kampf (2004). Após a Segunda Guerra Mundial, na Europa, reiniciavam-se as pesquisas sobre o uso da turfa como meio de cultivo para plantas em vasos, interrompidas durante a guerra. Depois, outros materiais foram incorporados ao setor produtivo como a perlita na Espanha e a casca de árvores nos Estados Unidos e na Europa. No Brasil, os principais componentes do substrato são materiais de origem orgânica como turfa, casca de pinus e fibra de coco (Bataglia & Furlani, 2004). O solo é considerado, portanto, o maior meio de crescimento e desenvolvimento das plantas e

consequentemente, o responsável pela produção das mesmas. Embora exercendo funções semelhantes com relação às plantas, substrato e solo se diferenciam em aspectos básicos. O solo tem gênese e perfis peculiares, com processos de formação envolvendo milênios, estando intimamente relacionado com a paisagem e as condições ambientais circundantes. Geralmente, o solo apresenta maior densidade de volume, menor espaço poroso e, por consequência, drenagem dificultada e elevado custo de esterilização. Por sua vez, o substrato é resultante da manipulação de materiais com um determinado objetivo, possibilita a repetição da mistura com a mesma composição, deve estar livre de ervas daninhas e de doenças e deve apresentar baixa densidade (Fernandes & Corá, 2001). Entretanto, no cultivo comercial de hortaliças, uma nova atividade vem se destacando, que é o cultivo sem solo.

### **2.1.2 Pó de coco**

O pó de coco é um excelente material orgânico para formulações de substratos devido às suas propriedades de retenção de água, aeração do meio de cultivo e estimulador do enraizamento (Nunes, 2000). É um tecido parenquimatoso resultante do processamento da casca do coco (mesocarpo) para separação das fibras, é constituído de fibras curtas (< 2cm) em torno de 2% - 13% do total. É um subproduto da produção de fibras do coco, que é uma importante indústria na maioria dos países onde este fruto é cultivado. É um material oriundo das indústrias do processamento do mesocarpo fibroso do coco, existente principalmente em países de clima tropical (Martinez, 2002). O pó de coco apresenta salinidade variável, mas geralmente com excesso de cloreto, sódio e potássio, sendo necessária a lavagem para a retirada desses sais e sua posterior utilização (Booman, 2000). É totalmente biodegradável e não poluente. As propriedades físico-químicas desse substrato variam bastante em função da fonte da matéria-prima e do seu processamento (Carrijo *et al.*, 2002). Sanches (1999) apresenta resultados de vários autores, onde se observa essa variabilidade. As propriedades físico-químicas apresentam os seguintes valores médios: pH = 5,4; CE = 1,8 dS/m; CTC = 92 cmol<sub>c</sub>/kg; porosidade total = 95,6%, com grande porcentagem de lignina (35-45%) e de celulose (23-43%) e uma pequena quantidade de hemicelulose (3-12%), que é a fração vulnerável ao ataque de microrganismos. Ainda de acordo com Carrijo *et al.*, (2002), um substrato ideal deve possuir, entre outras características uma porosidade acima de 85%, uma capacidade de aeração entre 10 e 30% e água facilmente assimilável de 20 a

30%. Abad & Nogueira (2000) afirmam que a relação C/N entre 10 e 30 indica um substrato constituído por material orgânico maduro e estável, condição alcançada no pó de coco. A composição física e química da fibra de coco varia conforme a fonte, a época do ano e a quantidade de chuvas (Kämpf & Fermino, 2000). A estrutura do pó de coco associado às suas propriedades físico-químicas torna-o particularmente adequado para ser utilizado como substrato (Teo & Tan 1993).

### **2.1.3 Vermiculita**

A vermiculita é um substrato de origem mineral, praticamente inerte, livre de microorganismos patogênicos, de estrutura variável, muito leve, constituído de lâminas ou camadas justapostas que se expandem quando submetidas a determinadas temperaturas. Depois de expandida, a vermiculita apresenta grande aumento na sua capacidade de aeração, alta capacidade de troca catiônica e retenção de água. Quando usada pura ou em grande concentração, há dificuldade da vermiculita em promover a agregação do sistema radicial da muda ao substrato, resultando na quebra do torrão quando a muda for transportada e pela retirada da embalagem (Wendling; Gatto, 2002).

Neves *et al.*(1990) alertam para algumas características químicas da vermiculita, como o excesso de magnésio em relação a cálcio, excesso de potássio e, principalmente a grande carência de micronutrientes. Visando melhorar essas características químicas da vermiculita, a mesma tem sido freqüentemente empregada em misturas com terra, casca de *Pinus* sp, turfa, pó de carvão e outros materiais. A vermiculita é um substrato de origem mineral, resultante da alteração da mica. Possui propriedades tamponantes, uma CTC relativamente alta e apresenta um excesso de magnésio e de potássio (Neves *et al.*, 1990). Tem sido utilizado em larga escala, na produção de mudas por apresentar as características de alta retenção de água, elevada porosidade, baixa densidade e valores de pH em torno de 7,0 (Wilson, 1984). A vermiculita é um dos materiais que mais tem se destacado como substrato em floricultura e paisagismo, por possuir características químicas uniformes, boa aeração e ser totalmente estéril. (Minami, 1986).

## **2.2 Adsorção**

Adsorção é um termo genérico que indica reações químicas e mesmo físicas que ocorrem nas interfaces (superfícies de separação de duas faces). A adsorção pode ser

definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se *adsorbato* o material que se acumula numa interface; *adsorvente* é a superfície sólida na qual o *adsorbato* se acumula; *adsorvito* é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (Sposito, 1989). Adsorção, portanto, é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como: gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução entre outras. Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não específica, rápida e reversível. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A força de retenção dos íons na interface solo-solução é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes ou iônicas são mais fortemente retidos, e o fenômeno é chamado de adsorção específica (Ji & Li *et al.*, 1997; Meurer *et al.*, 2000).

As reações de adsorção podem ser descritas por diversos modelos empíricos e químicos (Goldberg, 1992; 1995). Os modelos empíricos, apesar de serem simplesmente relações numéricas usadas para o ajuste de curvas de dados, são os mais utilizados em Ciência do Solo (Sposito, 1989; Camargo *et al.*, 2001). Os modelos empíricos mais conhecidos são as equações de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os modelos eletrostáticos ou químicos ou de complexação de superfície dão uma descrição molecular da adsorção levando-se em conta o equilíbrio químico, além de calcularem valores de propriedades termodinâmicas.

A relação gráfica entre a concentração de metal adsorvida pela fase sólida e aquela da solução do solo é chamada de *isoterma de adsorção*. São, na verdade, equações matemáticas usadas para descrever convenientemente a adsorção de solutos por sólidos em termos quantitativos (Soares, 2004). O emprego de isotermas para medir a capacidade adsorptiva de solos vem sendo realizado desde longa data. Inicialmente, esses estudos foram voltados para explicar a adsorção de ânions, principalmente fosfato (Olsen; Watanabe, 1957), usando-se modelos que procuraram descrever sua adsorção no solo.

A análise das isotermas de adsorção é uma técnica útil para estudar a retenção de metais em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorvato está adsorvido ao solo (Moreira *et al.*, 2001).

Modelos de transporte para avaliação da mobilidade de elementos químicos no solo também requerem parâmetros gerados pelas isotermas de adsorção (Hinz, 2001).

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

### **2.3 As isotermas de adsorção**

As isotermas de adsorção ou de dessorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio.

De um modo geral, a relação entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida do solo ( $M$ ) e a concentração do mesmo na solução do solo ( $C$ ), é quantificada através de uma isoterma de adsorção (relação  $M/C$ ) que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção. Os três modelos de adsorção mais freqüentemente adotados para solos são o de Langmuir, o de Freundlich e o de Temkin. Segundo Atkins (1994), a teoria de Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido. Em soluções iônicas sua validade de uso deve-se mais ao fato de constituir uma boa equação empírica do que atender as condições físicas pré-determinadas (Harter, 1984). O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais, e quando aplicado ao solo, descreve bem a adsorção iônica dentro de certos limites de concentração, mas, acima deles, apresenta dificuldades em considerar a quantidade de íons presentes no solo (Barrow, 1978). A teoria de Temkin sugere que os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados pelos íons em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção.

A isoterma de Langmuir foi utilizada pela primeira vez por Olsen & Watanabe (1957) para descrever a adsorção de P pelo solo. A maior vantagem da equação de Langmuir, sobre outras isotermas, é que a capacidade máxima de adsorção iônica (CMAI) e a constante relacionada com a energia de adsorção (K), podem ser calculadas e estes valores podem ser relacionados com várias propriedades do solo, que fornecerão informações sobre a natureza da reação entre o solo e o fertilizante fosfatado (Olsen & Watanabe, 1957; Novais & Smyth, 1999). Constantes da isoterma de Langmuir, capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) e "energia de adsorção" correlacionam-se com o fator capacidade de fósforo (FCP), ou índices com ele relacionados (Novais, 1977; Muniz *et al.*, 1987; Novais *et al.*, 1993). Holford & Mattingly (1976) propuseram a Capacidade Tampão Máxima, enquanto que Novais & Smyth (1999) propuseram o Fator Capacidade de P Máximo (FCP<sub>máx</sub>). De acordo com Novais & Smyth (1999), o FCP<sub>máx</sub>. integra uma medida de quantidade, capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e uma de qualidade ("energia de adsorção") ou, segundo Holford & Mattingly (1976), integra uma medida *extensiva* e uma *intensiva*, respectivamente.

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção é o de Langmuir, que foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos. Esse modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato. A equação da isoterma de Langmuir, em sua forma hiperbólica, é:  $x/m = (abC)/(1 + aC)$ , em que  $x/m$  é a quantidade do elemento adsorvido ao solo, em mg do elemento(**x**)/g de solo (**m**); **b** é a capacidade máxima de adsorção iônica (**CMAI**), em mg g<sup>-1</sup> do elemento no solo; **C** é a concentração do elemento na solução de equilíbrio (sobrenadante), em mg L<sup>-1</sup>, e **a** é uma constante relacionada com a energia de ligação do elemento ao solo, em (mg L<sup>-1</sup>). A isotérmica de Langmuir em sua forma linear é:  $C/(x/m) = 1/(ab) + (1/b)/C$

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pode descrever resultados experimentais de adsorção sem uma sólida base teórica (Bohn *et al.*, 1979; Goldberg, 1995). A isoterma de Freundlich admite que a superfície de adsorção é heterogênea e que a energia de adsorção decresce logarítmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato (Soares, 2004). A forma não linear da equação é:

$S = K_f C^n$  em que  $S$  é a quantidade de soluto retida pelo solo,  $C$  é a concentração do soluto na solução,  $K_f$  é o coeficiente de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto, e  $n$  (inclinação da reta que indica a afinidade do solo pelo soluto) é um parâmetro adimensional. A isoterma de Freundlich pode ser linearizada pela aplicação de logaritmos em ambos os lados da equação:  $\log S = \log K_f + n \log C_e$

Quando  $\log S$  é plotado no eixo y contra  $\log C_e$  no eixo x, a linha reta de ajuste possui uma inclinação  $n$ , cujo intercepto é  $K_f$ . No entanto, a forma linearizada da equação de Freundlich pode produzir parâmetros  $n$  e  $K_f$  diferentes daqueles gerados quando regressões não-lineares são aplicadas a isotermas exponenciais (Buchter *et al.*, 1989). A isoterma de Freundlich admite que: a superfície de adsorção é heterogênea; a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato.

Apesar de suas limitações, os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustam bem aos dados experimentais em diversos estudos de adsorção de cádmio (Pombo, 1995; Dias *et al.*, 2001a; 2001b), cobre (Jordão *et al.*, 2000; Sodré *et al.*, 2001; Silveira & Alleoni, 2003), zinco (Pombo & Klamt, 1986; Machado & Pavan, 1987; Cunha *et al.*, 1994), cromo (Alcântara & Camargo, 2001) e de níquel (Camargo *et al.*, 1989; Pombo *et al.*, 1989) em solos brasileiros.

De acordo com Bache & Williams (1971), a equação de Temkin foi derivada da equação de Langmuir, incluindo-se a condição de decréscimo da energia de ligação com o aumento da quantidade do íon adsorvido ou com o aumento da saturação da superfície de adsorção pelo íon (Barrow, 1978; Mead, 1981).

Uma forma de avaliar a sorção de micronutrientes no solo é através dos valores do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ).

A definição de coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) somente é válida quando as isotermas de adsorção apresentam comportamento linear. Isotermas de adsorção a baixas concentrações são freqüentemente lineares, tanto a isoterma de Freundlich, com  $n$  igual a 1, quanto a isoterma de Langmuir, com  $KLC_i$  maior do que 1 (Sposito, 1984). O método usado para estimativas da liberação de micronutrientes para a solução do solo é baseado na equação de Freundlich, que é a mais recomendada para experimentos de adsorção a baixas concentrações (Sposito, 1984). Nestas condições, ou seja, quando  $n=1$ , a isoterma de Freundlich transforma-se em isoterma linear, passando a ser denominada modelo do coeficiente de distribuição:  $K_d=S/C$  em que  $K_d$  é o coeficiente de distribuição ( $L \ kg^{-1}$ ). A adsorção de micronutrientes pelo solo pode desviar da

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

O Kd é um termo genérico, destituído de mecanismo e usado para descrever a distribuição dos constituintes entre as fases sólida e líquida. Nos modelos mais simples de equilíbrio utilizados para avaliação de risco ambiental, como a isoterma de Freundlich, da qual deriva o índice Kd, somente as reações mais rápidas de troca entre as fases líquida e sólida são consideradas. O uso do Kd é conveniente porque além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, fornece uma avaliação das propriedades de adsorção que permite comparar diferentes solos e outros elementos, o que o torna imprescindível em modelos de previsão de risco ambiental (Staunton, 2001). Baixos valores de Kd indicam que a maior parte de micronutrientes presentes no sistema permanece em solução e, portanto, disponível ou para o transporte ou para outros processos químicos ou para absorção pelas raízes das plantas. Por outro lado, altos valores de Kd refletem grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (Anderson & Christensen, 1988). A derivação dos valores de Kd para metais é muito mais complicada do que para compostos orgânicos. Ao contrário dos compostos orgânicos, os coeficientes de distribuição para micronutrientes são afetados por diferentes condições do solo, que aliadas às diferenças dos métodos experimentais, resultam em ampla variação dos valores de Kd.

A variabilidade dos valores de Kd para determinado metal em diferentes locais é muito grande, podendo alcançar a magnitude de 1000 vezes (van Beelen *et al.*, 2003). A grande variabilidade entre os valores que poderiam ser usados para prever a mobilidade e a biodisponibilidade de metais pesados é atribuída a vários fatores, entre os quais a natureza dos constituintes minerais e orgânicos, a natureza do metal, a composição e pH da solução do solo e a cinética das reações (Camargo *et al.*, 2001; Moreira *et al.*, 2001; Staunton, 2001). Uma vez que o coeficiente de distribuição depende das propriedades do metal, dos atributos do solo e das condições experimentais.

## 2.4 Adsorção de micronutrientes

A adsorção é o processo mais importante relacionado à disponibilidade de micronutrientes às plantas, pois controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo exercendo, influência muito grande na sua absorção pelas raízes das plantas. Os mecanismos envolvidos na adsorção dos micronutrientes na superfície inorgânica são: a troca iônica (adsorção não específica) e a adsorção específica (Lopes *et al.*, 2006). Uma completa revisão sobre a adsorção dos micronutrientes nas frações mineral e orgânica do solo foi feita por Camargo *et al.* (2001). Como o solo é formado por diferentes componentes, a concentração total de qualquer micronutriente ou metal pesado poderá estar dispersa e distribuída entre esses componentes e ligados a eles por meio de ligações fracas até aquelas com alta energia. De acordo com Shuman (1991) os micronutrientes e metais pesados estão associados principalmente: a solução do solo; à superfície inorgânica (troca iônica e adsorção específica); à matéria orgânica; aos óxidos; e aos minerais primários e secundários.

As concentrações ou atividades das formas iônicas dos micronutrientes na solução do solo, que geralmente são absorvidas pelas plantas em condições de solos bem arejados, são bastante dependentes do pH. Essa dependência pode ser determinada por reações que controlam a solubilidade desses íons de acordo com Lindsay (1979). O pH é de grande importância para o crescimento da planta devido ao seu efeito na disponibilidade de nutrientes, em especial de microelementos (Waller & Wilson, 1984; Bailey *et al.* 2000b; Handreck & Black, 1999). O pH exerce uma forte influência na dinâmica dos micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn) nos substratos. Ambientes ácidos determinam uma maior disponibilidade destes metais, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH dependentes (oxidróxidos de ferro e alumínio). O cobre ocorre nos sólidos e na solução do solo quase que exclusivamente na forma de  $Cu^{2+}$ . As formas reduzidas monovalentes e metálicas são possíveis somente em solos sob condições de redução, especialmente na presença de íons de enxofre e halogênios. Segundo Handreck & Black (1999), a baixa solubilidade do ferro em um valor de pH maior que 6,5 e a elevada solubilidade do manganês em valor de pH abaixo de 5,5 são os maiores problemas para o controle do equilíbrio de nutrientes. Além da possibilidade de ocorrer fitotoxicidade por excesso de manganês solúvel em valores de pH abaixo de 5,4,

também aumenta o risco de toxidez do ferro, zinco e cobre, se esses estiverem presentes em quantidades significativas no substrato (Fonteno 1996). O pH afeta a distribuição dos micronutrientes que estão associados aos diferentes componentes do solo. Aumentos de pH diminuem os micronutrientes da solução do solo e aqueles dos pontos de troca catiônica. Para os micronutrientes Cu e Zn não se definiu ainda um ou mais compostos que controlem a solubilidade desses íons. Geralmente, a solubilidade no solo é menor do que a observada para a maioria dos minerais que contém esses elementos. Quando o pH do solo diminui o  $H^+$  e  $Al^{3+}$  competem com o Mn pelos sítios de troca, aumentando a solubilidade do Mn em solução (Kalbasi *et al.*, 1978; McBride, 1982; Sauve *et al.*, 1997).

A solubilidade do Mn é controlada principalmente pela dissolução de  $MnO_2$  que é a forma normalmente presente em solos bem arejados. A atividade e consequentemente a disponibilidade de Mn na solução do solo diminui 100 vezes para cada aumento de uma unidade no pH do solo (Lindsay, 1979). Borges e Coutinho (2004) verificaram que com o aumento do pH do solo ocorreu a redistribuição do Cu, Mn e Zn da fração trocável para a fração ligada a matéria orgânica ou óxidos, menos disponível. Fica evidente que a disponibilidade de Cu, Fe, Mn e Zn é afetada pelo pH, diminuindo com seu aumento.

A adsorção dos micronutrientes é um processo de união deles com as superfícies coloidais do solo suficientemente forte para ser considerado importante no controle da sua quantidade e movimentação na solução do solo e, consequentemente, na sua disponibilidade para as plantas.

A adsorção ocorre em resposta a: concentração do íon em solução; concentração de elementos competidores pelos locais de adsorção; concentração de íon hidrogênio e formação e destruição de quelatos orgânicos e complexos inorgânicos. Na fração mineral, os constituintes importantes na adsorção são os minerais de argila e os óxidos cristalinos ou amorfos de ferro, alumínio e manganês. Os minerais de argila têm cargas negativas provenientes de substituição isomórfica e que atraem cátions. Por outro lado, apresentam oxigênio ou hidroxilas, ligadas a silício ou alumínio, que estão nas arestas onde pode haver complexação de  $OH^-$  ou dissociação de  $H^+$ , criando cargas negativas onde cátions podem ser adsorvidos e ânions sofrem repulsão. Da mesma maneira, pode haver adsorção hidrogeniônica ou dissociação de hidroxila formando carga positiva onde podem ser adsorvidos ânions por simples atração eletrostática. Essas últimas cargas negativas e positivas descritas são dependentes do pH da solução e, assim, de

maneira geral, quando o pH aumenta, aumentam as cargas negativas e diminuem as positivas, então a adsorção de cátions aumenta e a de ânions diminui. Para os óxidos existe um mecanismo similar a este último, sendo a criação de cargas positivas ou negativas na superfície também dependente do pH.

Existe outro tipo de mecanismo pelo qual os cátions ou os ânions podem ser adsorvidos nos óxidos de ferro, alumínio e manganês que não por uma simples atração eletrostática. Neste processo, uma forma hidrolisada do cátion parece ter a preferência da superfície adsorvente e Quirk & Posner (1975) sugeriram que tal adsorção implica a formação de uma estrutura anelar que pode ser considerada como uma extensão da superfície do óxido. Para o ânion molibdato, o íon oxigênio da superfície do óxido pode ser deslocado por ele, constituindo também uma extensão dessa superfície (Bohn *et al.*, 1979)

A fração orgânica do solo também exibe propriedades de adsorção. Ela tem uma afinidade muito grande pelos cátions e normalmente se correlaciona com a quantidade desses no solo (Hodgson, 1963). A matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions, mas sua grande afinidade com os metais é devida a ligantes ou grupos que formam quelatos ou complexos com esses metais. Os principais grupos funcionais que tomam parte nas reações são os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e alguns tipos de carbonila (C=O) (Stevenson & Ardakani, 1972). Hodgson (1963) e Randhawa & Broadbent(1965) sugeriram que os ácidos húmico e fúlvico têm papel importante na adsorção do zinco e do cobre. Tanto Randhawa & Broadbent (1965) para o ácido húmico, como Schnitzer & Skinner (1966) para o ácido fúlvico, mostraram que a adsorção de zinco variava com o pH e que, então, este fato refletia uma competição com o H<sup>+</sup>.

## 2.5 Retenção dos micronutrientes no solo

A retenção de metais é um processo competitivo entre os íons em solução e aqueles adsorvidos na superfície do solo. Conseqüentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na adsorção desses íons nas partículas do solo (Muraly & Aylmore, 1983; Echeverría *et al.*, 1998). Os elementos competem entre si e com outros compostos orgânicos e inorgânicos por lugares de adsorção ou por ligantes complexantes disponíveis. Assim, a retenção dos nutrientes não é afetada apenas pela

sua concentração na solução, mas também pela concentração de todos os outros constituintes do sistema (Doner, 1978; Mattigod *et al.*, 1979).

A adsorção competitiva de metais vem sendo relatada por muitos pesquisadores há algumas décadas. Kuo & Baker (1980) estudaram a adsorção de Cu, Zn e Cd por alguns solos ácidos e observaram que o Cu era adsorvido preferencialmente em relação aos demais e que a presença desse metal interferia na retenção de Cd e Zn. O mesmo foi obtido por McBride & Blasiak (1979) no sistema Cu-Zn. Fontes *et al.* (2000) estudaram a adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn e Pb em solos tropicais e relataram a influência dos metais na mobilidade e na retenção de Zn e Cd. Nas soluções mais concentradas, houve decréscimo na adsorção desses dois cátions metálicos. Em contrapartida, a competição praticamente não afetou a adsorção de Cu e Pb, o que indica um mecanismo de retenção mais específico, envolvendo ligações covalentes entre esses elementos e as estruturas dos minerais do solo. Ainda em solos altamente intemperizados, Gomes *et al.* (2001) avaliaram a seqüência de seletividade e a adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb em diversos solos brasileiros. Devido a diversos fatores, incluindo tipo de adsorbato e condições experimentais (ex.: concentração do metal, pH da solução, eletrólito suporte, força iônica etc.) diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal.

Os micronutrientes aplicados ao solo são retidos pelos diversos componentes orgânicos e inorgânicos através de adsorção iônica ou molecular ou por precipitação em formas pouco solúveis. A capacidade do solo de reter o micronutriente depende das suas propriedades químicas, físicas e biológicas, assim como da forma química com que o nutriente foi aplicado. Embora os mecanismos de retenção não sejam totalmente conhecidos, certas generalizações sobre a influência de determinados fatores na retenção podem ser feitas.

Dentre os fatores que influem na retenção dos micronutrientes podem ser citados: textura, pH, umidade, teor de matéria orgânica, teor de óxidos de ferro, de alumínio e de manganês, espécie e concentração dos constituintes na solução do solo e sua velocidade de percolação. Fuller *et al.*, (1976) e Korte *et al.*, (1976) estudaram, entre outros elementos, a retenção do cobre e do zinco em solos com ampla variação do teor de argila e constataram uma alta correlação positiva entre os dois parâmetros. Notaram também correlação com os óxidos de ferro. Normalmente, a solubilidade e, consequentemente, a movimentação dos micronutrientes catiônicos (cobre, ferro, manganês e zinco), aumenta com a diminuição do pH do solo. De maneira inversa, a

mobilidade do ânion  $\text{MoO}_4^{2-}$  aumenta com o aumento do pH. Um trabalho feito por Camargo *et al.*, (1982) mostrou que, de maneira geral, os teores de cobre, ferro, manganês e zinco solúveis em DTPA de solos do Estado de São Paulo diminuíram com o aumento do pH quando se adicionou calcário.

A umidade também influi na capacidade de retenção por afetar as reações redox. Bingham *et al.*, (1976) e Bingham (1985) mostraram que sob condições redutoras a solubilidade do cádmio, do cobre e do zinco diminui e a do ferro e do manganês aumenta. Camargo *et al.*, (1982) encontraram uma diminuição dos teores de cobre, ferro, manganês e zinco extraídos com DTPA quando amostras de diversos solos foram incubadas com água à capacidade de campo por sessenta dias.

## 2.6 Métodos químicos para análise de substratos

Uma padronização da análise química de substratos com as determinações do pH em água, condutividade elétrica e os elementos N (nas formas de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ), P, K, Ca, Mg,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Na e Cl nas formas disponíveis às plantas foram sugeridas por Vendonck & Gabriels (1988 a,b). Para materiais orgânicos compostados, a determinação do N total, as concentrações disponíveis de Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd e Ni e a concentração total de elementos potencialmente tóxicos também devem ser considerados na avaliação da qualidade dos produtos (Nowosielski, 1985; Schmielewski & Gunter, 1988; Handreck, 1991; Gabriëls, 1995).

A União Européia criou um Comitê de Normalização (CEN – Comité Européen of Normalisation) em cooperação com a Sociedade Internacional de Ciências Horticulturais (ISHS) com o propósito de sugerir métodos oficiais de caracterização de substratos para os diversos aspectos físicos, químicos e físico-químicos .

O CEN disponibiliza dois procedimentos diferentes para a caracterização química dos elementos disponíveis às plantas, que são: o método de extração em água na proporção 1:5 (v/v) (CEN, 1997a), em que são determinadas as características físico-químicas pH e CE e os elementos químicos Cl, N ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ), P, K, Ca, Mg, S, Na, B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, As e F; e o método de extração utilizando a mistura DTPA/ $\text{CaCl}_2$  (CEN, 1997b), para a determinação dos elementos N ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ), P, K, Mg, Na, B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Al, Pb e Cd.

O procedimento de extração com água deve ser preferido para substratos com baixa Capacidade de Troca de Cátions (CTC), enquanto a mistura DTPA/ $\text{CaCl}_2$  deve ser

empregada para substratos contendo diferentes componentes na formulação. Outro método tem sido proposto que é o da água régia [ mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico, na proporção 3:1(v/v)] para a extração dos seguintes elementos: P, Ca, K, Mg, Na, B, Fe, Cu, Mn, Mo, Zn, S, Cd, Pb, Cr, Ni, As, Hg, (CEN, 1997c). Desta forma a caracterização química e o uso de métodos a serem utilizados ainda não estão definidos (Abreu *et al.*, 2002). Os métodos oficiais de análise de substratos, tipos de matérias-primas, componentes e o estabelecimento dos teores limítrofes para os elementos tóxicos estão em fase de discussão e precisam ser definidos (Gonczarowska, 2001).

Os procedimentos rotineiramente usados no preparo de amostras de solo para análise, podem resultar em significativas alterações nas propriedades das amostras de substratos, podendo causar erros de amostragem e levar a interpretação errônea dos resultados (Bunt, 1986). E ainda, segundo o mesmo pesquisador, a amostragem com base em peso proporciona resultados de menor precisão e reproduzibilidade do que a amostragem em volume para amostras dos substratos atualmente em uso, em função da variação de suas densidades.

Um extrator ideal deve apresentar uma boa estimativa da disponibilidade de nutrientes às plantas, ser de fácil aplicação em análise de rotina e avaliar simultaneamente macro e micronutrientes em um mesmo extrato. De maneira geral os extractores para a avaliação dos teores disponíveis podem ser classificados em: extrator fraco (água ou solução de cloreto de cálcio); forte, constituído de soluções ácidas bem tamponadas (Acetato de amônio) e as soluções contendo quelantes (DTPA e mistura DTPA com Cloreto de cálcio) não tamponados (Alt, 1997).

### **2.6.1 Extração com água**

Os extractores aquosos são os mais utilizados, diferenciando-se entre si pela proporção entre a água e o substrato, pela umidade prévia do material e pela tomada da alíquota em peso ou volume. Apresentam a vantagem de determinar-se tanto os macronutrientes como os micronutrientes disponíveis, as formas de nitrogênio (amoniacal e nitrato) e as características físico-químicas, pH e CE. O método do extrato de saturação é a melhor forma de avaliar a disponibilidade de nutrientes em substratos, sendo usado como referência em estudos de comparação de métodos (Sonneveld *et al.*, 1974; Ende, 1989; Sonneveld *et al.*, 1990). Gábriels (1995) sugere que os dados

analíticos de um novo método de extração a ser adotado como oficial sempre deve ser comparado a um método de referência, preferencialmente o extrato de saturação.

A maior vantagem desse método de extração com água está no fato de quantificar, prontamente, os nutrientes disponíveis para as plantas (Bunt, 1986). Abreu & Abreu (2002) obtiveram dados que estão de acordo com essa afirmação, ao avaliar diferentes métodos de extração com água, e constatar a eficiência do extrato de saturação, na liberação do NPK em função do tempo de incubação de substratos utilizando fertilizantes de liberação lenta. Nesse mesmo trabalho, no entanto esse método se mostrou bastante trabalhoso e demorado, não sendo adequado para rotina; aliado a isso existe dificuldade de se identificar o ponto final de diluição do substrato que define o ponto de saturação (Sonneveld & Ende, 1971 e Sonneveld *et al.*, 1974). Em uma avaliação realizada entre laboratórios, Kirven (1986) fez a mesma observação, quando obteve dados discrepantes para uma mesma amostra utilizando esse método.

Nos Estados Unidos, o extrato de saturação denominado SME (Saturated Médium Extract) (Kirven, 1986) é usado nas análises de rotina de substratos (Warncke, 1986) por muitos laboratórios.

Outro método que foi desenvolvido por Sonneveld *et al.*, (1974) e adotado na Holanda para análise de rotina de substratos que possuem turfa como componente principal (Sonneveld & Elderen, 1994) é o método aquoso que tem a proporção 1:1,5 (v/v). Esse método tem se mostrado tão eficiente quanto o extrato de saturação na discriminação dos tipos de adubação e na influência do tempo de incubação em função da disponibilidade dos nutrientes, sendo bastante utilizado.

A medida que os substratos são diluídos, usando-se valores maiores de água em relação ao volume fixo de substrato, os resultados não são, proporcionalmente, afetados. Segundo Sonneveld & Reij (1995), extratos aquosos com uma relação substrato:água mais ampla oferece a possibilidade de analisar uma variedade maior de tipos de componentes e substratos, sendo a relação 1:5 aceitável.

O extrato 1:2 (v/v) é normalmente empregado pela indústria de substratos da Holanda (Sonneveld *et al.*, 1990) e do Brasil para determinação de parâmetros físico-químicos de pH e CE. É adotado pela sua simplicidade, pois não requer tratamento prévio da amostra e nem equipamentos sofisticados.

Na Espanha, os laboratórios de pesquisa dão preferência ao extrato de saturação por simular, com mais eficiência, as condições de campo, enquanto as suspensões com diferentes proporções (1:1,5; 1:5 ou 1:6) são mais usadas pelos laboratórios de rotina,

devido ao grande número de amostras e a urgência dos resultados (Berjon & Murray, 1998).

O método 1:10 é um dos sistemas usados pela Alemanha, necessitando um tratamento prévio da amostra, que é submetida a temperatura de 105°C para secagem até obter-se a umidade de 50%, adicionando-se água para atingir o ponto, caso apresente umidade abaixo de 50% e tempos de agitação e de repouso que são, respectivamente, 3 e 24 horas, antes de se iniciar o processo de determinação dos parâmetros.

A comparação de diferentes métodos de extração aquosa em diferentes substratos (Abreu & Abreu, 2001), tendo como método de referência o extrato de saturação, demonstrou que o método 1:10 (m/v) apresentou coeficientes de correlação com o extrato de saturação menores do que os outros métodos, que apresentaram correlações maiores e mais homogêneas quando comparados ao extrato de saturação, caracterizando um comportamento mais semelhante.

### **2.6.2 Extração com DTPA**

Os quelantes como extractores estão entre os mais eficientes na avaliação da disponibilidade de micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn) em amostras de solos. O método do dietilenodiaminopentaacético (DTPA) vem sendo muito utilizado para a determinação de micronutrientes no solo. Fundamentando-se neste método, passou-se a usar o DTPA também para os substratos, com a solução DTPA/TEA/CaCl<sub>2</sub>, na proporção 1:5 (extrato:solução). Alt & Peters (1993) propuseram uma combinação entre o DTPA e o cloreto de cálcio (0,002 mol/L DTPA + 0,01mol/L CaCl<sub>2</sub>), denominada de “método CAT”, que vem sendo muito empregado na avaliação da disponibilidade de Fe (Handreck, 1989), Zn e Cu (Handreck, 1994) e também para o P (Handreck, 1995). A solução DTPA/CaCl<sub>2</sub> extrai as quantidades consideradas potencialmente disponíveis dos elementos, isto é, tem uma relação direta com a velocidade de absorção dos elementos pelas plantas; Entretanto, dependendo do substrato (ou componente), o pH da suspensão pode ficar abaixo de 4, tornando alguns elementos indisponíveis às plantas e podendo causar erros na sua determinação (Sonneveld & Kreij, 1995).

A interpretação de dados obtidos por esse método, pode produzir erros devido a disponibilidade dos elementos ser fortemente dependente do pH e a variabilidade de materiais usados como substrato dificulta uma interpretação universal.

Segundo Alt (2001), o uso da solução DTPA/CaCl<sub>2</sub> é uma alternativa de substituição do método aquoso, e a decisão de usá-lo estará em função de qual material ou elemento que se deseja avaliar. Por outro lado Sonneveld & Kreij (1995) recomendam a utilização dos dois métodos por se encontrar no mercado um grande número de substratos e componentes com características químicas muito diversas. De acordo com Cooper (2001) não existe um extrator que seja superior para todos os tipos de substratos ou componentes. Dessa forma, ambos os métodos, aquoso (relação 1:5) e a solução DTPA/CaCl<sub>2</sub>, podem ser usados e aceitos (CEN, 1997).

### **2.6.3 Resina trocadora de íons**

O método da resina permite a avaliação do chamado fósforo lábil, por dissolução gradativa de compostos fosfatados da fase sólida do solo e transferência de íons ortofosfato para a resina de troca iônica. Além disso, como a extração é feita com uma mistura de resinas de troca catiônica e aniónica, saturadas, com bicarbonato de sódio, ocorre também a extração dos cátions trocáveis, que se transferem, em grande parte, do solo para a resina (Raij, 2001). O método original foi descrito por Raij e Quaggio (1983); Raij *et al.* (1986) e por Raij *et al.* (1987). Uma posterior modificação foi realizada por Raij *et al.* (1987), ao substituir a solução contendo 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl por uma solução contendo 0,8 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>Cl e 0,2 mol L<sup>-1</sup> de HCl na extração dos elementos da mistura de resinas trocadoras de íons, após o processo de extração. A solução de cloreto de amônio favorece a leitura do cálcio e do magnésio por espectrofotometria de absorção atômica, em relação à solução de cloreto de sódio.

### **2.6.4 Sal neutro**

É um método que apresenta como princípio de extração o mecanismo de troca iônica com os cátions da solução extratora (Raij, 1991), agindo de forma semelhante tanto para as solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> como para a solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, apresentando a primeira a capacidade de extraer os cátions trocáveis Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>, enquanto a segunda extrai principalmente Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Segundo Shuman & Duncan (1990) e Stuanes *et al.*, (1984), os resultados dos cátions trocáveis obtidos com os dois extratores e, ainda incluindo o acetato de amônio, são similares.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Local do experimento**

O experimento foi conduzido nas dependências do Laboratório de Análises de Solos e Águas do Departamento de Ciências do Solo da UFC, localizado no Campus do Pici, em Fortaleza - CE.

#### **3.2. Características do solo e substratos**

No experimento foi utilizado um Latossolo Vermelho Amarelo (EMBRAPA, 1999), coletado na camada de 0-20 cm de profundidade localizado em Viçosa do Ceará. Uma amostra deste solo foi seca ao ar e posteriormente passada em peneira de 2 mm de malha, sendo então retiradas sub-amostras para a caracterização física e química (EMBRAPA, 1997).

O pó de coco seco (pcs) foi obtido por desfibramento e Trituração do mesocarpo seco do coco (Rosa *et. al.*, 2001; Carrijo *et al.*, 2002) sendo adquirido na usina de processamento da EMBRAPA - Agroindústria Tropical (Pacajús-CE). O material foi submetido ao processo de peneiramento, e apenas o pó de coco seco (0,59 a 1,00mm) foi saturado com água destilada, deixando-o em repouso por vinte e quatro horas e realizando-se a seguir a drenagem da água. Tal procedimento foi repetido até que a condutividade elétrica (CE) do extrato de saturação atingisse aproximadamente 0,5 dS/m. Uma vermiculita de textura média (0,59 a 1,00mm) foi utilizada como substrato. A caracterização químicas dos substratos pó de coco, vermiculita e solo são apresentados na Tabela 1.

#### **3.3. Teores totais de nutrientes nos substratos**

Os teores totais de K, Ca, Mg, P, Na, Fe, Cu, Zn e Mn (Tabela 2) no Latossolo Vermelho Amarelo e na vermiculita foram extraídos conforme o procedimento descrito por Horowitz & Elric (1983), para o pó de coco seco utilizou-se o método por via seca (Malavolta et al, 1997). O nitrogênio (N) foi mineralizado por digestão sulfúrica pelo método de Kjedahl. Os teores de Na e K foram determinados por fotometria de chama, sendo o fósforo (P) obtido por colorimetria (Malavolta et al., 1997). O pH em água (1:1 p/v) e em cloreto de cálcio (1:10 p/v) foi determinado por potenciometria. A

condutividade foi determinada no extrato de saturação. O Carbono orgânico foi determinado por oxidação da matéria orgânica, com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$  0,167mol L<sup>-1</sup>) em meio sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O excesso de dicromato, após a oxidação, foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacial Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O 0,5 mol L<sup>-1</sup> na presença do indicador difenilamina (Embrapa, 1997).

**Tabela 1.** Caracterização química dos substratos utilizados no experimento. (Média de três repetições)

Elemento	Substrato	Pó de coco	Vermiculita	Solo
pH (1:10) Água (1:10) CaCl <sub>2</sub>		5,0 4,2	6,8 6,0	5,5 4,5
CE (dS.m <sup>-1</sup> )		0,3	0,2	0,3
Carbono (g.kg <sup>-1</sup> )		340,5	3,7	16,0
Nitrogênio(g.kg <sup>-1</sup> )		6,1	0,2	0,8
Relação C/N		42	22	19
Mat. Orgânica (g.kg <sup>-1</sup> )		587,0	6,4	27,6
Ca <sup>2+</sup> ( Cmolc.kg <sup>-1</sup> )		22,7	8,8	1,5
Mg <sup>2+</sup> ( Cmolc.kg <sup>-1</sup> )		7,7	7,1	1,0
Na <sup>+</sup> ( Cmolc.kg <sup>-1</sup> )		1,8	0,6	0,1
K <sup>+</sup> ( Cmolc.kg <sup>-1</sup> )		2,0	0,3	0,1
H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup> ( Cmolc.kg <sup>-1</sup> )		32,3	1,5	3,9
Al <sup>3+</sup> ( Cmolc.kg <sup>-1</sup> )		1,7	0,8	0,6
Capacidade de Troca de Cátions (Cmolc.kg <sup>-1</sup> )		66,5	18,3	6,6

**Tabela 2.** Teores totais de nutrientes nos substratos pó de coco, vermiculita e Latossolo Vermelho Amarelo (Média de três repetições).

<b>Elemento</b>	<b>Substrato</b>	<b>Pó de coco</b>	<b>Vermiculita</b>	<b>Solo</b>
<b>Ca<sup>2+</sup> (g.kg<sup>-1</sup>)</b>		1,8	1,9	2,7
<b>Mg<sup>2+</sup> (g.kg<sup>-1</sup>)</b>		0,3	1,5	0,4
<b>Na<sup>+</sup> (g.kg<sup>-1</sup>)</b>		3,5	2,3	3,0
<b>K<sup>+</sup> (g.kg<sup>-1</sup>)</b>		0,1	1,0	0,2
<b>P (g.kg<sup>-1</sup>)</b>		20,2	9,2	167,3
<b>Fe (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>		2.875,8	24.244,0	2.073,3
<b>Cu (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>		2,9	6,6	12,2
<b>Zn (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>		19,8	54,5	97,0
<b>Mn (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>		37,9	119,5	46,6

### **3.4. Tratamentos**

No experimento foram considerados os seguintes tratamentos: três tipos de substratos: Pó de coco seco, Vermiculita e Solo (Latossolo Vermelho Amarelo), treze concentrações de Fe+Cu+Zn+Mn (0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 ppm) e três valores de pH: 2,0; 3,0 e 4,0.

### **3.5 Condução do experimento**

Foram preparadas soluções concentradas de 1000ppm para o ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e manganês (Mn). Na solução de Fe-EDTA usou-se o sulfato ferroso heptahidratado( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) + EDTA( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Para a solução do cobre utilizou-se o sulfato de cobre pentahidratado( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). A solução do zinco foi preparada com o sulfato de zinco heptahidratado( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), e na solução de manganês utilizou-se o sulfato de manganês monohidratado( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). A partir destas soluções (1000 ppm) foram preparadas as soluções de equilíbrio, contendo (Fe + Cu + Zn + Mn) nas concentrações ( 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 ppm) em  $\text{CaCl}_2$  0,01M e foram ajustadas aos diferentes pHs (2, 3 e 4 ), com as soluções de HCl 1,0N e NaOH 1,0N. Amostras de 0,25g dos substratos (pó de coco seco, vermiculita e solo), em triplicata, foram colocadas em recipientes plásticos de 100 ml, sendo adicionados 50 ml da solução de equilíbrio em cada uma de suas concentrações. Os recipientes foram tampados e colocadas em um agitador mecânico, e submetidos à agitação de 180 rpm, por 4:00hs.

Após a agitação, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo, para a remoção de raízes ou qualquer tipo de impureza que pudesse impedir a leitura dos metais. As determinações das concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn em equilíbrio foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações dos micronutrientes adsorvidos ao solo foram estimadas utilizando-se a expressão:  $C_{ads} = (C_0 - C_{eq}) FD$ , em que  $C_{ads}$  é a quantidade do micronutriente retida pela fase sólida;  $C_0$  é a concentração do micronutrientes da solução colocada em contato com o solo;  $C_{eq}$  é a concentração de ferro, cobre, zinco e manganês na solução após a agitação; D é fator de diluição, que considera a relação solução/solo ( $FD = 50 \text{ mL de solução} / 0,25 \text{ g de}$

substrato = 200). Foram elaborados gráficos das quantidades adsorvidas ( $C_{ads}$ ) em função das concentrações em equilíbrio ( $C_{eq}$ ) para os micronutrientes estudados.

Nos gráficos das isotermas de adsorção em que o modelo não se ajustou de maneira satisfatória, optou-se por apresentar somente os pontos obtidos experimentalmente. Para os demais, os gráficos apresentam os pontos que compõe as isotermas de adsorção obtidas experimentalmente e a curva referente ao modelo de Langmuir.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4. 1 Avaliação dos substratos utilizados**

Os substratos pó de coco, vermiculita e solo, utilizados no experimento apresentaram as características químicas tais como: Para o pó de coco, que apresentou valores de pH em água e em  $\text{CaCl}_2$ , em uma relação (1:10), de 5,00 e 4,24, respectivamente. Sua Condutividade Elétrica foi de  $0,34 \text{ dS.m}^{-1}$ . Apresentou relação C/N de 42, um pouco acima do intervalo de 10 a 30, que segundo Abad & Nogueira (2000) caracteriza um substrato maduro e estável. A sua capacidade de troca de cátions (CTC) foi de  $66,5 \text{ cmol}_{\text{c}}.\text{kg}^{-1}$ . Os valores encontrados estão de acordo com M. Abad et al (2002). Quanto ao substrato vermiculita, este apresentou valores de pH em água e em  $\text{CaCl}_2$ , na relação de (1:10), de 6,86 e 6,02, respectivamente; o que está de acordo com trabalhos relatados anteriormente, que encontraram valores de pH em torno de 7,0 (Wilson, 1984). Apresentou ainda, Condutividade Elétrica de  $0,2 \text{ dS.m}^{-1}$ . Sua capacidade de Troca de Cátions foi de  $18,3 \text{ cmol}_{\text{c}}.\text{kg}^{-1}$ . O substrato solo apresentou valores de pH em água e em  $\text{CaCl}_2$ , na relação de (1:10), de 5,50 e 4,54, respectivamente. A condutividade elétrica apresentou valor de  $0,33 \text{ dS.m}^{-1}$  e capacidade de Troca de Cátions (CTC) da ordem de  $6,5 \text{ cmol}_{\text{c}}.\text{kg}^{-1}$ . Tudo conforme tabela 1.

#### **4. 1 Adsorção pelo pó de coco**

As concentrações de equilíbrio que variaram de 0,5 a 50  $\text{mg L}^{-1}$  e a adsorção competitiva de Cu, Zn, Fe e Mn no pó de coco, para os pHs 4,0; 3,0 e 2,0 são apresentadas nas Figuras 1, 2 e 3.

Nestas isotermas podemos observar que a adsorção do Cu, descreve uma curva do tipo L que obedece a disposição da isoterma de Langmuir e que tem como característica o aumento das quantidades adsorvidas até o ponto onde se inicia um declínio destas quantidades. Nesse ponto se encontra a capacidade máxima de adsorção (**b**) enquanto que a energia de ligação (K) decresce na medida em que aumenta a concentração dos íons na solução; No presente estudo a quantidade máxima de adsorção (**b**) para o Cu apresentou valores de  $4,186$ ;  $4,829$  e  $4,953 \text{ mg.g}^{-1}$  e de  $3,024$ ;  $2,549$  e  $0,742 \text{ L.mg}^{-1}$  para a energia de ligação (K) nos pH(s) 4,0; 3,0 e 2,0, respectivamente (Tabela 3). No entanto, os outros elementos, Fe, Zn e Mn apresentaram um

comportamento linear semelhante ao modelo de isoterma do tipo C, indicando que a retenção da superfície é controlada pela concentração do adsorbato na solução, portanto descreve uma reta, não determinando uma capacidade máxima de adsorção (Harter, 1991). Para estes nutrientes, a isoterma de Langmuir não descreve de forma adequada a isoterma de adsorção como comprovado pelos valores negativos resultantes para (**b**) e para a energia de ligação (K). Os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) obtidos na equação linearizada de Langmuir para o Cu, (Tabela 03), atestam que este modelo estima, significativamente, a adsorção de Cu no pó de coco, enquanto que para os elementos Fe, Zn e Mn, mesmo apresentando coeficiente de correlação alto, no caso do ferro, este parâmetro não valida o modelo de Langmuir para estimar a adsorção de Fe no pó de coco; sendo que para os elementos Zn e Mn os coeficientes de correlação foram baixos (Tabela 03).

A aplicação da equação de Freundlich aos dados de adsorção dos quatro micronutrientes estudados apresentaram coeficientes de correlação altamente significativos, com valores de  $R^2$  que variaram de 0,901 a 0,998 (Tabela 03). Entretanto, as isotermas das Figuras 1, 2 e 3 mostram que, excetuando o Cu, que apresenta a forma L e que pode ser definida por uma relação hiperbólica (adequada a equação de Freundlich), os micronutrientes Fe, Zn e Mn possuem uma relação linear ou tipo C.

Ainda para o Fe, na solução de equilíbrio a pH 2,0 não foi possível a sua aplicação devido a adsorção de Fe apresentar valores negativos caracterizando dessorção ou liberação de Fe do substrato. Estes resultados sugerem que se deve ter cuidado no emprego da equação de Freundlich e sua interpretação na predição de adsorção de nutrientes. Segundo Barrow (1978), os parâmetros **n** e **K<sub>f</sub>** de Freundlich não possuem nenhum significado físico e que este modelo descreve bem a adsorção dentro de certos valores de concentração e que acima deles apresenta algumas limitações, entre elas, a dificuldade de se considerar adequadamente a presença de íons no solo (**K<sub>f</sub>**). Por outro lado, Sposito (1980) observou uma relação qualitativa entre o parâmetro **n** e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides.

A Isotera de Temkim apresentou valores de **A** e **B** para o Cu mais altos que os valores obtidos para o Fe, Zn e Mn confirmando o que sucedeu nas isotermas de Langmuir e Freundlich.

O pH da solução de equilíbrio influenciou na adsorção dos íons metálicos estudados. Para o Cu, que seguiu a equação de Langmuir, as capacidades máximas de adsorção (**b**) variaram de 4,18 a 4,95 mg.g<sup>-1</sup> quando o pH foi reduzido de 4,0 para 2,0,

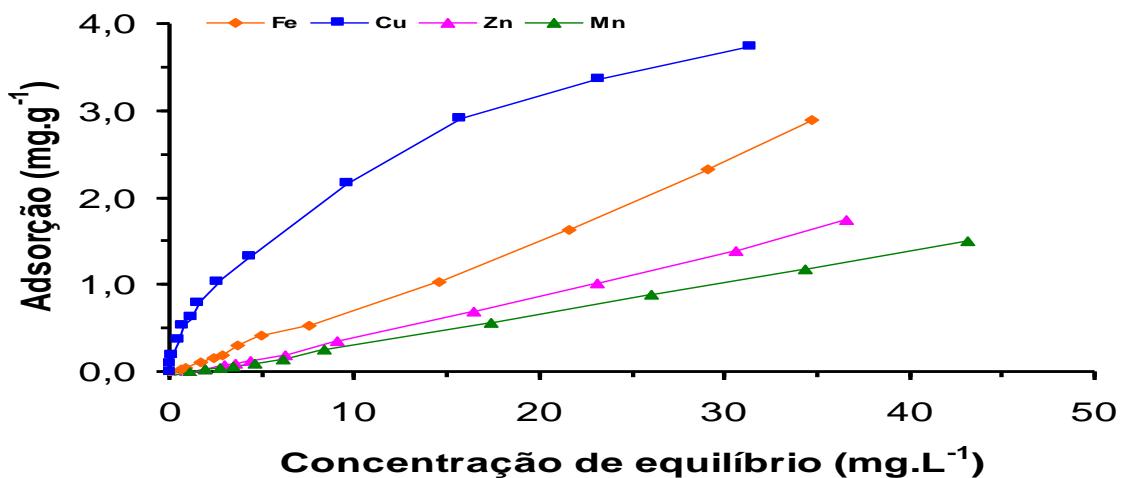


Figura 1 . Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pelo pó de coco seco a pH 4,0

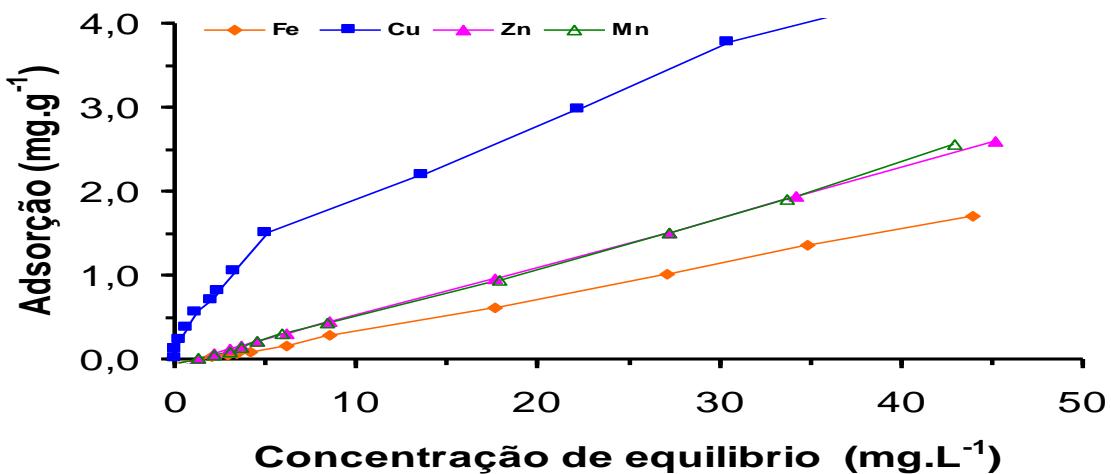


Figura 2 . Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pelo pó de coco seco a pH 3,0

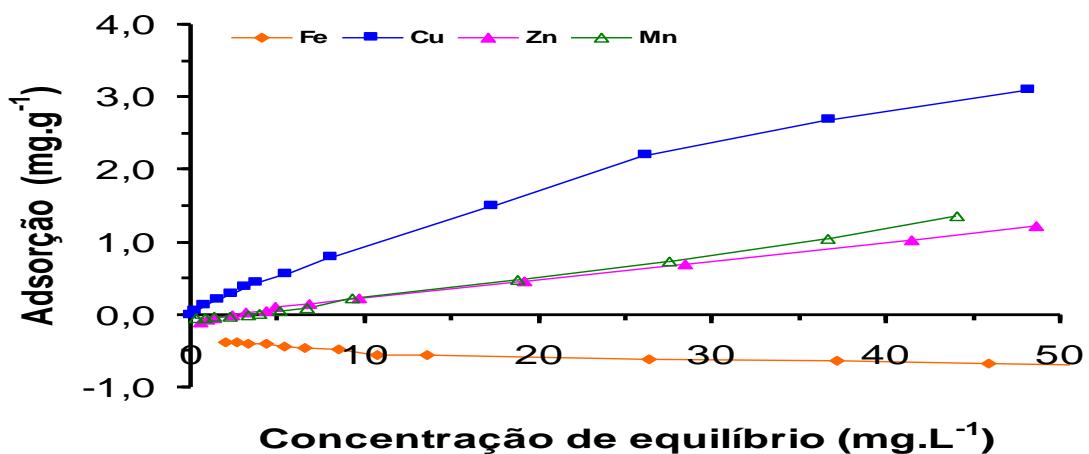


Figura 3 . Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pelo pó de coco seco a pH 2,0.

## PÓ DE COCO SECO

**Tabela 3.** Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção dos metais:Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup>) no pó de coco seco.

Nutrientes	pH	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		C. max(b)	K	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
<b>Ferro</b>	4,0	-12,755	-0,871	0,925	0,942	0,066	0,997	0,724	-0,421	0,823
	3,0	-0,142	-0,029	0,556	0,774	0,015	0,993	0,515	-0,586	0,888
	2,0	-0,740	0,144	0,993	--	--	--	-0,108	-0,269	0,974
<b>Cobre</b>	4,0	4,188	3,024	0,953	1,796	0,597	0,901	0,454	1,200	0,785
	3,0	4,829	2,549	0,914	1,817	0,547	0,996	0,640	0,904	0,804
	2,0	4,953	0,742	0,742	1,314	0,163	0,998	0,357	0,536	0,594
<b>Zinco</b>	4,0	-1,407	-0,034	0,390	0,765	0,017	0,986	0,550	-0,602	0,880
	3,0	-6,766	-0,300	0,424	0,892	0,038	0,996	0,762	-0,841	0,889
	2,0	-1,745	-0,028	0,297	0,824	0,012	0,977	0,411	-0,573	0,915
<b>Manganês</b>	4,0	-1,697	-0,035	0,655	0,811	0,016	0,996	0,450	-0,496	0,883
	3,0	-2,422	-0,080	0,380	0,799	0,026	0,989	0,672	-0,609	0,846
	2,0	-0,297	-0,002	0,307	0,587	0,003	0,935	0,517	-0,836	0,912

respectivamente. A redução do pH também originou a redução da energia de ligação (*k*) (Tabela 3). Este comportamento, possivelmente está relacionado à competitividade do íon Cu<sup>2+</sup> e o íon H<sup>+</sup> pelos mesmos sítios de troca, favorecendo o H<sup>+</sup> devido ao seu raio iônico e ao aumento de sua concentração com o decréscimo de seu pH. Nos íons Fe, Zn e Mn que seguiram uma relação linear, as adsorções também diminuíram com o pH, observando-se as maiores reduções com o Fe que chegou a valores negativos (dessorção) quando a solução de equilíbrio a pH 2,0. Isto pode estar relacionado aos teores relativamente altos de Fe presentes no pó de coco seco, que foram substituídos pelos íons de hidrogênio da solução.

A pH 4,0 da solução de equilíbrio a adsorção dos íons seguiu a ordem Cu > Fe > Zn > Mn, enquanto que a pH 2,0 a ordem foi Cu > Zn = Mn > Fe, estas seqüências podem ser deduzidas pela utilização das médias dos coeficientes de distribuição dos íons estudados (Tabela 6). Assim, a pH 4,0, a adsorção de cobre foi em média 640 vezes a concentração do mesmo na solução de equilíbrio e 8,8; 35,0 e 32,4 vezes maior que o Fe, Zn e Mn, respectivamente.

A pH 2,0 a adsorção de Cu se reduziu para 115 vezes menor que a concentração de equilíbrio e foi 16,4 vezes superior a adsorção de Zn e Mn. Para o Fe houve adsorção negativa, indicando liberação ou dessorção do mesmo.

A adsorção de cátions metálicos ao pó de coco seco é explicada porque o mesmo possui quantidades apreciáveis de celulose (43,44 %), que é um polímero natural, formado de unidades de β-glucose com abundantes grupos de hidroxilos primárias e secundárias. Também possui lignina (45,8%) que em sua estrutura possui grupos metóxi e hidroxilos livres. Segundo Shukla & Pai, 2005a, e Masri *et al.*, 1974, estes grupos químicos são capazes de adsorver vários tipos de íons de metais pesados. Por outro lado a oxidação da parte celulósica na degradação do pó de coco seco leva a geração de grupos carboxílicos e a oxidação das ligninas libera ácidos dicarboxílicos solúveis em água (Shukla *et al.*, 2005b). Segundo esses autores, o mecanismo de adsorção de íons pode ser expresso pela equação: 2 Pó de coco – COONa + M<sup>2+</sup> →(Pó de coco – COO)<sub>2</sub> M + 2Na<sup>+</sup>

#### **4.2 Adsorção pela vermiculita**

As concentrações de equilíbrio que variaram de 0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup> e a adsorção competitiva de Cu, Zn, Fe e Mn na vermiculita, para os pHs 4,0; 3,0 e 2,0 e as curvas

obtidas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin são apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6. No substrato vermiculita, com solução de equilíbrio a pH 3,0 e 4,0 o Cu apresentou o mesmo comportamento na adsorção, seguindo uma isoterma do tipo L, apresentando coeficientes de correlação ( $R^2$ ) 0,900 e 0,754, respectivamente (Tabela 4). No entanto, a capacidade máxima de adsorção (b) e a energia de ligação (K) apresentaram valores inferiores. Nas figuras 4 e 5 pode-se observar que a concentrações < 7,0mg.L<sup>-1</sup> na solução de equilíbrio a adsorção do mesmo foi superior aos íons Fe, Zn e Mn, e quando as concentrações de Cu nas soluções de equilíbrio foram > 7,0mg.L<sup>-1</sup> a seqüência de adsorção foi modificada. Assim, nas soluções de equilíbrio à baixas concentrações(< 7,0mg.L<sup>-1</sup>), no pH 4,0 a seqüência de adsorção foi Cu > Fe > Zn = Mn e à altas concentrações (> 7,0mg.L<sup>-1</sup>) a ordem seguida foi Fe > Cu > > Zn > Mn. Quando o pH das soluções de equilíbrio foi 3,0, à baixas concentrações, a ordem de adsorção foi Cu > Zn = Mn > Fe e à altas concentrações foi Mn > Zn > Cu ≥ ≥ Fe. Ainda no pH 3,0, nas concentrações mais baixas (< 1,0mg.L<sup>-1</sup>) foram observadas dessorções de Zn, Mn e Fe.

Com a solução de equilíbrio a pH 2,0, a curva de adsorção seguiu uma tendência linear, similar ao Zn e ao Mn, enquanto que o Fe apresentou valores negativos de adsorção (dessorção).

A vermiculita é um mineral 2:1, tri-octaédrico que em sua composição possui quantidades variáveis de Óxido de magnésio (14 – 24%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10-15%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16 – 18%) e Óxido férreo (1 – 3 %), onde o Mg octaédrico pode ser substituído por Fe<sup>3+</sup> ou Al<sup>3+</sup> que podem gerar um pequeno superávit de cargas positivas. A carga negativa desse mineral provem, principalmente da substituição da silício por alumínio nas camadas tetraédricas (Besoain, E. 1985). Também exibe cargas dependentes do pH, principalmente nas arestas dos minerais, onde os grupos OH<sup>-</sup> são recebidas. Este material possui sítios de adsorção diferentes do pó de coco seco, fato que justifica a seqüência de adsorção diferente da observada pelo pó de coco.

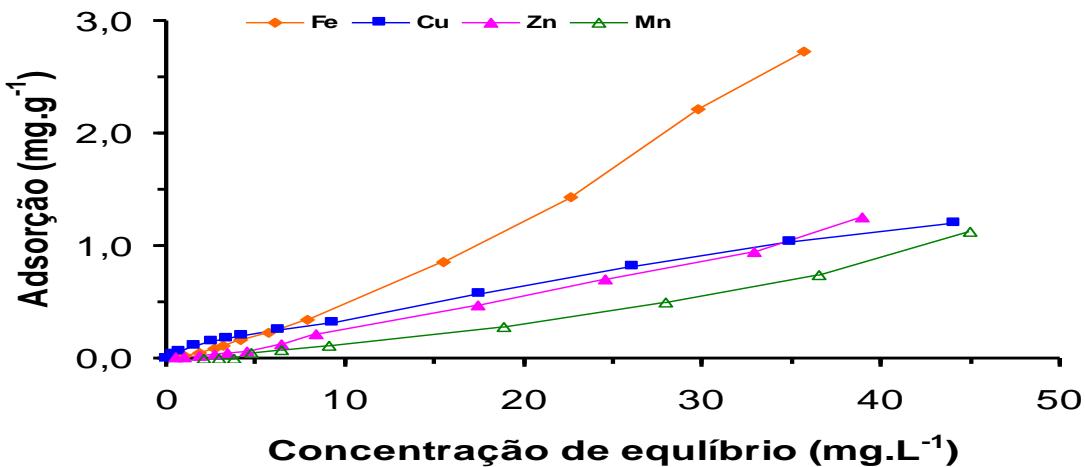


Figura 4 . Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pela vermiculita a pH 4,0.

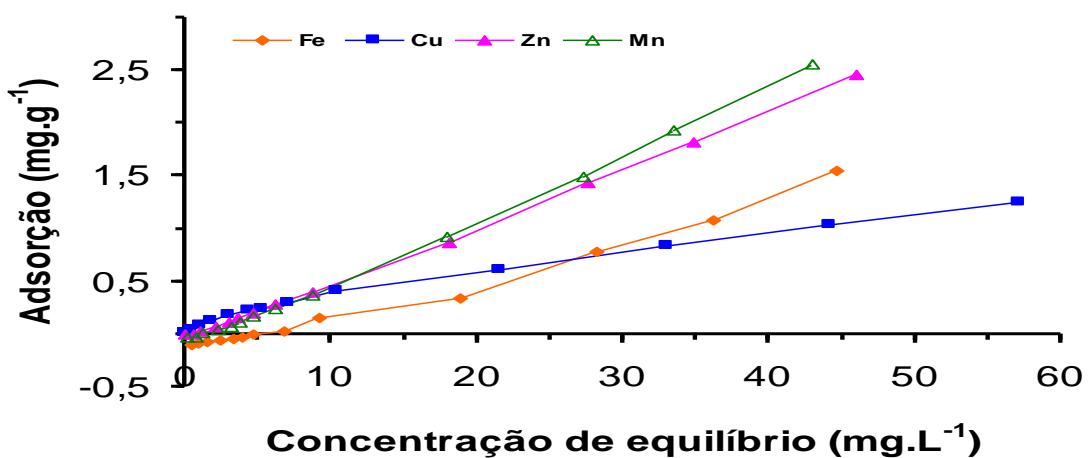


Figura 5 . Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pela vermiculita a pH 3,0.

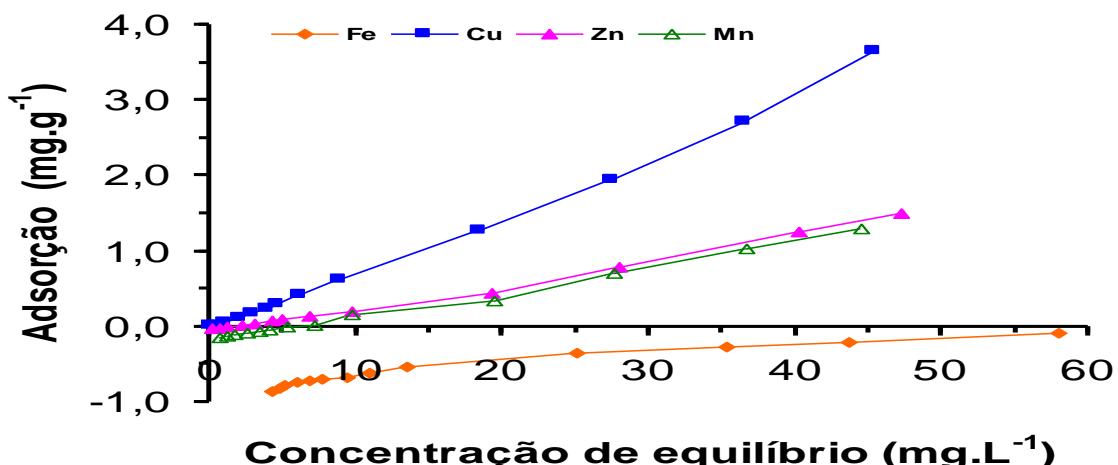


Figura 6 . Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pela vermiculita a pH 2,0.

## VERMICULITA

**Tabela 4.** Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção dos metais:Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup>) na vermiculita.

Nutrientes	pH	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		C. max(b)	K	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
<b>Ferro</b>	4,0	-1,259	-0,035	0,543	0,754	0,024	0,999	0,584	-0,287	0,712
	3,0	0,299	-0,004	0,046	0,490	0,001	0,918	0,730	-1,512	0,883
	2,0	-0,107	-0,001	0,793	--	--	--	0,282	-1,260	0,993
<b>Cobre</b>	4,0	1,808	0,113	0,754	1,437	0,080	0,993	0,233	0,023	0,797
	3,0	1,617	0,104	0,900	1,505	0,084	0,999	0,239	-0,005	0,840
	2,0	-7,576	-0,430	0,317	0,896	0,052	0,998	0,739	-0,372	0,755
<b>Zinco</b>	4,0	-0,999	-0,016	0,681	0,842	0,015	0,987	0,260	-0,120	0,734
	3,0	3,153	0,169	0,333	0,872	0,032	0,997	0,614	-0,532	0,831
	2,0	-0,745	-0,009	0,319	0,719	0,008	0,977	0,455	-0,590	0,845
<b>Manganês</b>	4,0	-0,179	-0,001	0,221	0,601	0,002	0,899	0,378	-0,607	0,830
	3,0	-0,739	-0,013	0,237	0,664	0,011	0,971	0,692	-0,699	0,838
	2,0	-0,201	-0,001	0,019	0,368	0,001	0,891	0,586	-1,134	0,904

#### **4.3 Adsorção pelo solo**

As concentrações de equilíbrio que variaram de 0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup> e a adsorção competitiva de Cu, Zn, Fe e Mn no pó de coco, para os pHs 4,0; 3,0 e 2,0 são apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9. Pelos dados experimentais, o Cu apresentou a maior energia de ligação (Tabela 5) que os outros micronutrientes, provavelmente, devido à maior seletividade das superfícies dos colóides para o Cu, resultando em altas energias de ligação e estabilidade pela formação de complexos orgânicos. Tal fato sugere uma menor disponibilidade do elemento para as plantas nos pHs 4,0; 3,0 e 2,0, em razão da baixa possibilidade de dessorção, como demonstrado por Nascimento (2001). Por outro lado a força de retenção do cobre em baixa cobertura dos sítios de adsorção é, provavelmente, mais importante que a força de retenção média em toda a faixa de cobertura dos sítios, devendo ser determinante na disponibilidade deste elemento. O cobre apresentou boas correlações com os parâmetros de adsorção da equação de Langmuir (energia de ligação e capacidade máxima de adsorção) e com a constante *n* da equação de Freundlich (Tabela 5). Por outro lado, quando o Cu é comparado com os íons Fe, Zn e Mn, observa-se uma redução em seus valores de *b*, e *K<sub>f</sub>* assim como também, nos seus coeficientes de correlação (*R*<sup>2</sup>). Os parâmetros *n* e *K<sub>f</sub>* do solo, obtidos pela isoterma de Freundlich, quando comparados às constantes *n* e *K<sub>f</sub>* do pó de coco, apresentaram praticamente os mesmos valores.

Desta forma os coeficientes de correlação linear (*R*<sup>2</sup>) obtidos pelos três modelos de adsorção para o solo, mostraram valores muito semelhantes, quando comparados com os valores encontrados para o pó de coco.

Os valores apresentados na Tabela 5, mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para o Cu, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, **R<sup>2</sup>**.

O valor de *n* para a equação de Freundlich é qualitativamente relacionado com a distribuição dos sítios energéticos nos colóides do solo (Sposito, 1989). Os valores obtidos para a adsorção de Cu no solo em estudo, apresentaram *n*>1 (Tabela 4), exceção pH 2,0 (*n*=0,945), indicando a presença de sítios altamente energéticos e sugerindo que os mesmos são os primeiros a serem ocupados pelo Cu (Inskeep & Baham, 1983).

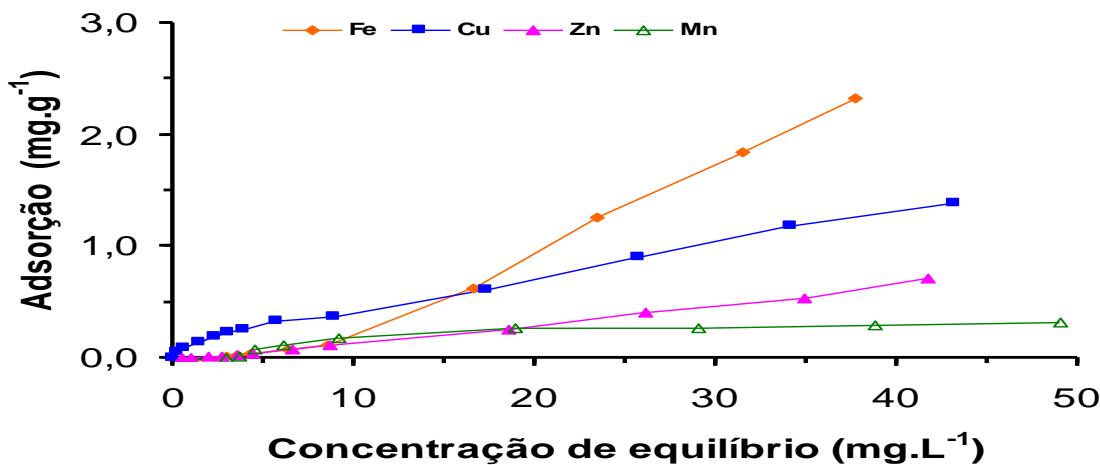


Figura 7. Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pelo solo a pH 4,0.

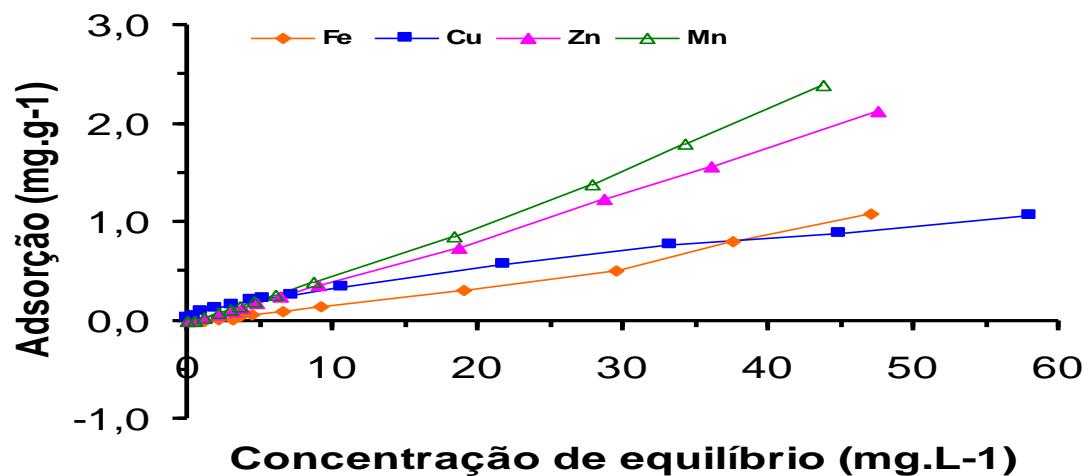


Figura 8. Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pelo solo a pH 3,0.

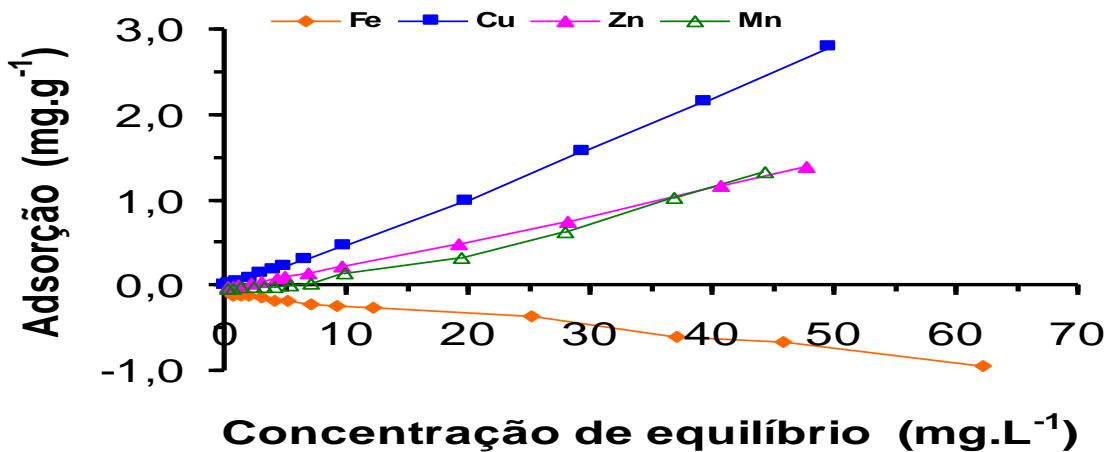


Figura 9. Isotermas de adsorção de Cu, Fe, Zn e Mn pelo solo a pH 2,0.

## LATOSOLO VERMELHO AMARELO

**Tabela 5.** Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção dos metais:Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup>) no Latossolo Vermelho Amarelo.

Nutrientes	pH	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		C. max(b)	K	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
<b>Ferro</b>	4,0	-0,266	-0,002	0,677	0,507	0,002	0,993	0,843	-1,248	0,844
	3,0	-0,193	-0,001	0,201	0,628	0,003	0,924	0,304	-0,382	0,829
	2,0	-1,001	0,046	0,736	--	--	--	-0,156	-0,003	0,750
<b>Cobre</b>	4,0	1,783	0,154	0,777	1,580	0,113	0,992	0,247	0,081	0,786
	3,0	1,371	0,080	0,898	1,563	0,079	0,998	0,206	0,004	0,845
	2,0	-10,050	-0,452	0,916	0,945	0,043	0,998	0,564	-0,305	0,750
<b>Zinco</b>	4,0	-0,153	-0,001	0,174	0,653	0,003	0,959	0,179	-0,156	0,811
	3,0	-3,814	-0,118	0,564	0,948	0,028	0,970	0,527	-0,474	0,828
	2,0	-0,983	-0,014	0,300	0,768	0,011	0,986	0,357	-0,342	0,814
<b>Manganês</b>	4,0	4,054	0,036	0,002	1,102	0,013	0,668	0,108	0,088	0,951
	3,0	-3,465	-0,121	0,509	1,016	0,052	0,994	0,611	-0,546	0,830
	2,0	-0,165	-0,001	0,422	0,479	0,001	0,927	0,662	-1,399	0,883

A teoria de Temkin, que se baseia neste conceito, pode também sustentar esta hipótese. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura também mostra boa concordância dos modelos à adsorção de cobre, principalmente quando a concentração do elemento na solução é menor do que 20 mg. L<sup>-1</sup>, para a isoterma de Langmuir (Silveira & Alleoni, 2003), e em um espectro mais amplo de concentração, até 200 mg. L<sup>-1</sup>, para a de Freundlich (Goldberg & Glaubig, 1986).

Com base na observação dos coeficientes de determinação (**R**<sup>2</sup>), obtidos para as equações de Langmuir e Freundlich (0,777 a 0,916 / 0,992 a 0,998), respectivamente, verificou-se que ambas as equações apresentaram-se igualmente capazes de descrever a adsorção de cobre no solo estudado, o que concorda com os bons ajustes observados por Araújo *et al.*, (2002); Silveira (1999); Yuan & Lavkulich (1997). Os dados de adsorção de cobre estimados pelos modelos aplicados, estão coerentes com os dados obtidos experimentalmente. Os valores dos parâmetros obtidos concordam com os encontrados por Buchter et al., (1989). Esses pesquisadores, estudando onze solos e quinze elementos, observaram que a constante **K<sub>f</sub>** do modelo de Freundlich para o cobre, apresentaram valores entre 0,10 e 1,42 (média de 0,76). O cobre apresentou os maiores valores das constantes do modelo de Freundlich, em relação aos demais elementos, indicando forte retenção do metal e elevada estabilidade.

Nos pHs 4,0 e 3,0, à baixas concentrações de Cu na solução de equilíbrio, a adsorção do Cu foi maior que a de Fe, Zn e Mn, enquanto à concentrações altas (> 10,0mg.L<sup>-1</sup>) a pH 4,0 o Fe foi mais adsorvido que o Cu, determinando uma seqüência Fe > Cu > Zn > Mn; E quando o pH da solução de equilíbrio foi 3,0, as adsorções maiores foram as de Mn e Zn. O comportamento do cobre também se aproximou da forma de isoterma do tipo L, enquanto a dos outros nutrientes estudados apresentaram uma forma linear quando o pH da solução de equilíbrio foi 2,0 a isoterma de Cu também foi linear, semelhante a observada para a vermiculita. Sendo que a adsorção do Fe foi negativa em todas as faixas de concentrações estudadas.

A adsorção preferencial de Cu em relação ao Zn, Fe e Mn observadas no pó de coco e à baixas concentrações da solução de equilíbrio da vermiculita e do solo, podem estar relacionadas a diferenças de eletronegatividade desses elementos. A eletronegatividade do Cu, Fe, Zn e Mn são respectivamente de 1,90; 1,83; 1,65 e 1,59. Excetuando o Fe, a seqüência de adsorção seguiu uma relação inversa aos raios iônicos dos mesmos (0,70; 0,78; 0,74; 0,80) para o Cu, Fe, Zn e Mn, respectivamente.

O Fe apresentou um comportamento diferenciado em relação aos demais nutrientes estudados devido a facilidade de oxidar-se e formar precipitados, fato que pode interferir no processo de adsorção. Esse comportamento também explica os valores negativos observados quando a solução de equilíbrio apresentava pH 2,0. A alta acidez do meio de equilíbrio pode ter contribuído para solubilizar o Fe existente na composição dos materiais estudados. Segundo Saha et al (2002) e Agbenin, L. A. & Olojo, 2004, a retenção preferencial dos elementos metálicos serem avaliadas pelas diferenças em eletronegatividade, primeira constante de hidrólise e pela tendência do metal para formar ligações covalentes com os colóides (Misono softness parameters). Comparando os três materiais quanto a adsorção dos metais Fe, Cu, Zn e Mn através dos coeficientes de distribuições médias; observa-se que para o pH 4,0 as seqüências foram: Para o Cu : Pó de coco >> solo > vermiculita ; Para o Zn: vermiculita > pó de coco > solo; Para o Mn: pó de coco > solo > vermiculita e Para o Fe: pó de coco > vermiculita > solo.

#### **4.4. Coeficiente de distribuição (Kd)**

O coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) representa a afinidade de sorção dos cátions na fase sólida do substrato e pode ser usado para os estudos da mobilidade e retenção de íons no solo ou substrato. De acordo com Anderson e Christensen (1988), altos valores de  $K_d$  são indicativos de que os íons são retidos pela fase sólida, através de reações de sorção, enquanto que baixos valores de  $K_d$ , indicam que a maior fração iônica, permanecem em solução. Os valores de  $K_d$ , para o presente trabalho, estão apresentados na Tabela 6. Neste estudo, o Cu apresentou elevados valores de  $K_d$ , o que demonstra uma maior retenção deste cátion pelos colóides do solo, quando comparados com Fe, Zn e Mn. Por outro lado os menores valores de Kd para o Fe, Zn e Mn, mostraram que quando em competição, eles são facilmente trocados ou substituídos por outros íons.

Ao se avaliar os valores médios calculados para o conjunto de resultados, observou-se que o valor de **Kd** para o Cu, além de ser o maior, ainda diferiu de todos os valores de **Kd** dos demais elementos. O Cu apresentou comportamento particular, diferente dos demais micronutrientes, notadamente pelo maior valor de **Kd**. Por outro lado o Cu em todas as situações estudadas em relação aos substratos do presente estudo apresentou uma maior afinidade pela fase sólida e, provavelmente, é o elemento com menor potencial de figurar na solução do solo. De acordo com experimentos de

adsorção competitiva, o consenso é que, Cu seja mais fortemente retidos do que Zn (King , 1988; Welp & Brümmer, 1999; Pardo, 2000). Parece razoável admitir que a maior mobilidade de Fe, Zn e Mn, confirmada pelos baixos valores de **Kd** (Tabela 6), quanto por inúmeros relatos em referências bibliográficas, está associada com a natureza mais fraca da reação de adsorção, mediada por mecanismos físicos de atração eletrostática.

**Tabela 6.** Variação dos coeficientes de distribuição (Kd) e da influência de pH na adsorção dos metais: Fe, Cu, Zn e Mn nas concentrações de equilíbrio (0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup>) nos substratos pó de coco, vermiculita e o Latossolo Vermelho Amarelo. (Média de três repetições).

		Pó de coco seco	Vermiculita	Solo			
Nutrientes	pH	Δkd	X	Δkd	X	Δkd	X
<b>Ferro</b>	4,0	60,9 a 83,7	73,2	16,7 a 76,9	44,7	-50,0 a 61,0	15,5
	3,0	-35,1 a 39,1	19,7	-85,4 a 34,6	4,0	-7,5 a 23,1	10,5
	2,0	-144,7 a -12,0	-60,3	-170,2 a -1,5	-69,3	-89,1 a -4,0	-34,7
<b>Cobre</b>	4,0	2.374,2 a 119,3	646,7	110,8 a 27,3	53,5	201,9 a 31,2	74,5
	3,0	2.065,1 a 104,3	520,4	105,5 a 21,9	50,1	117,2 a 19,1	46,9
	2,0	206,3 a 64,2	114,5	37,8 a 80,4	65,1	44,6 a 51,6	48,4
<b>Zinco</b>	4,0	-41,4 a 47,7	25,3	18,2 a 32,4	21,2	-9,7 a 16,7	8,8
	3,0	-64,9 a 57,2	36,2	-5,4 a 53,4	40,1	-10,1 a 44,9	32,6
	2,0	-72,0 a 25,3	7,0	-25,1 a 31,9	14,9	-7,9 a 29,6	17,6
<b>Manganês</b>	4,0	-35,1 a 35,0	79,1	-28,6 a 25,2	6,3	-27,7 a 6,5	4,5
	3,0	-36,7 a 59,8	38,3	-40,6 a 59,5	31,2	-2,8 a 54,7	38,7
	2,0	-48,0 a 31,2	7,1	-105,3 a 28,9	-9,8	-36,7 a 30,3	3,8

## 5. CONCLUSÕES

1. Na adsorção simultânea de Cu, Fe, Zn e Mn, a equação de Langmuir descreve adequadamente o processo de adsorção para o Cu, enquanto que para o Fe, Mn e Zn a isoterma de adsorção é linear, indicando que a adsorção é controlada pela concentração do adsorbato na solução;
2. O substrato pó de coco seco apresentou a maior energia de ligação dos sítios de troca e a maior capacidade de adsorção para o cobre que os substratos vermiculita e solo, enquanto que para o Fe, Zn e Mn as energias de ligação são menores e apresentam valores semelhantes.
3. A eq. de Freundlich e de Temkin embora apresentem alto coeficiente de regressão, não refletem o comportamento real nas soluções dos íons estudados, no entanto fornecem informações qualitativas.
4. O pH da solução de equilíbrio influência na ordem de adsorção (sorção) de Fe, Cu, Mn e Zn, nos substratos. A pH 4,0, a ordem de adsorção foi para:  
Pó de coco: Cu > Fe > Zn > Mn, para baixas e altas conc.  
Vermiculita: Cu > Fe > Zn = Mn, para baixas conc. (<7,0 mg L<sup>-1</sup>)  
Fe > Cu > Zn > Mn, para altas conc. (>7,0 mg L<sup>-1</sup>)  
Latossolo: Cu >> Zn = Mn = Fe, para baixas conc. (<10,0 mg L<sup>-1</sup>)  
Fe > Cu > Zn > Mn, para altas conc. (>10,0 mg L<sup>-1</sup>)
5. A sequência de adsorção dos substratos foi:  
Para o **Cu** : Pó de coco >> solo > vermiculita;  
Para o **Zn**: vermiculita > pó de coco > Latossolo  
Para o **Mn**: pó de coco > solo > vermiculita e  
Para o **Fe**: pó de coco > vermiculita > solo.

## 6. LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F. Comparação de métodos químicos para análise de substratos usados na produção de plantas. Relatório Técnico Parcial do Projeto FAPESP00/1635-0, 2001, 34p.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F. Comparação de métodos químicos para análise de substratos usados na produção plantas. Relatório Técnico Final do Projeto FAPESP00/1635-0, 2002, 66p.
- ABREU, C.A.; RAIJ, B. VAN.; ABREU, M.F.; GONZALES, A.P. Avaliação da disponibilidade de manganês e ferro em solos pelo uso do método modificado da resina de troca iônica. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.28 p.579-584, 2004.
- ABREU, M.F.; ABREU, C.L.; BATAGLIA, O.C. Uso da analise química na avaliação da qualidade de substratos em componentes. Documentos, IAC, 70, São Paulo, 2002.
- ALT, D. Advantages and disadvantages of CAT- methods for the chemical analysis of horticultural substrates as compared to several others extractions solutions. *Acta Horticulturae substrates*. **Acta Horticulturae**, v.450, p.87-96, 1997.
- ANDRIOLI, J.L.; WITTER, M.; DAL ROSS, T.; GODOI, R.S. Crescimento e desenvolvimento do tomateiro cultivado em substrato com reutilização de solução nutritiva drenada. **Horticultura Brasileira**, v.21, p.485-489, 2003.
- ANDRIOLI, J.L.; DUARTE, T.S.; LUDKE, L.; SKREBSKY, E.C. Caracterização e avaliação de substratos para o cultivo do tomateiro fora do solo. **Horticultura Brasileira**, v.17, p.215-219, 1999.
- ATKINS, P.S.; WALLER, P.L. Quality control aspects of soilless root media, **Hortsience**, v.5, p.03-05, 1982.
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, P.R. Nutrição mineral e adubação para cultivo em substratos com atividade química, Palestra no IV ENSUB – IV Encontro Nacional sobre Substratos para plantas, realizado de 18 a 21 de outubro de 2004, Viçosa, MG.
- BAUMGARTEN, A. Methods of chemical and physical evaluation of substrates for plants. Documentos, IAC, 70 São Paulo, 2002.
- BERJON, M.A.; MURRAY, P.N. Substratos para el cultivo sin suelo y fertirrigacion In: Cadahia, C. Fertirrigation:cultivos horticos y ornamentales. Ediciones Mundipressa. Madrid, 1988, p.289-342.

BIASI, L.A., BILIA, D.A.C., SÃO JOSÉ, A.R., FORNASIERE, J.L., MINAMI, K. Efeito da mistura de turfa e bagaço de cana-de-açúcar sobre a produção de mudas de maracujá e tomate. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.2, p.239-243, 1995

BUNT, A.C. Problems in the analysis of organic and light potting substrates. **Hortscience**, v.21, p. 229-231. 1986.

CALZAVARA, B.B.G. **Fruteiras: Abacateiro, abricozinho, bacuzeiro, biribazeiro e cupuaçuzeiro: culturas da Amazônia**. v.1, p. 3-14. 1970.

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHINA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, v.20, p. 533-535, dez. 2002.

CARRIJO, O.A.; SILVA, H. R; REIS, N.V.B.; MEDEIROS, M.A.; MARQUELLI, W.A.; SILVA, W.L.C. Avaliação de cultivares de tomate “cluster” sob cultivo protegido. **Horticultura Brasileira**, v.18, p.704-705. 2000

CARRIJO, O.A.; SOUZA, R.B.; MARQUELLI, W.A.; REIS, N. V. B. Plantio sucessivo de tomateiro em substratos sob cultivo protegido. In: 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 2003, Recife. **Horticultura Brasileira**, v. 21. p. 281-281, 2003.

CARRIJO, O.A.; SOUZA, R.B.; MARQUELLI, W.A.; REIS, N.V.B. Plantio sucessivo de tomateiro em substratos sob cultivo protegido. **Horticultura Brasileira**, v.21, p. 12-13, 2003.

CEN – Comitê Europeén de Normalisations. EN13652 – Soils imprvers and growing media. Extraction of water soluble nutrients. Brussels, 1997a.

CEN – Comitê Europeén de Normalisations EN13652. Extraction of calcium chloride/DTPA(CAT) solubles nutrients. Brussels, 1997b.

CEN – Comitê Europeén de Normalisations EN13652. Extraction of aqua regia soluble elements. Brussels, 1997c.

CORREIA, D.; RIBEIRO, E.M.; LOPES, L.S.; ROSSETI, A.G.; MARCO, C.A. Efeito de substratos na formação de porta-enxertos de *Psidium guajava* L. cv. Ogawa, em tubetes, **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.27, p.88-91, 2005.

DE BOODT, M. The floricultural centre of ghent as modelled by its substrata. **Acta Horticulturae**, v.37, p-1909-1917, 1974.

EMBRAPA. Manual de método de análise de solo. 2 ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 1997. 212p.

ENDE, J.V.D. Estimating the chemical composition of the soil solution of glasshouse soil. 1. Compositions of soil solution and aqueous extracts. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, v.37, p.311-322, 1989.

FERNANDES, A.A. Fontes de nutrientes influenciando o crescimento, a produtividade e a qualidade de tomate, pepino e alface cultivados em hidroponia. Mestrado, UFV, Viçosa, 2000. 75p.

FERNANDES, C. ARAÚJO, J.A.C.; CORA, J.E. Impacto de quatro substratos e parcelamento da fertirrigação na produção de tomate sob cultivo protegido. **Horticultura Brasileira**, v.20, p.559-563. 2002.

FERRAZ, M.V.; CENTURION, J.F.; BEUTLER, A.N. Caracterização física e química de alguns substratos, **Acta Science Agronomy**, v.27, n.2, p.209-214, 2005.

FILGUEIRA, F.A.R. Novo manual de olericultura. Agrotecnologia Moderna na produção e comercialização de hortaliças. Viçosa, UFV, 2000. 402p.

FONTES, P.C.R.; LOURDES, J.L.; GALVÃO, J.C.C.; CARDOSO, A.A.; MANTOVAN, E.C.. Produção e qualidade do tomate produzido em substrato, no campo e em ambiente protegido. **Horticultura Brasileira**, v.22, p. 11-12, 2004.

GABRIËLS, R. Standardization of growing media analysis and evaluation:CEN/ISSO/ISHS. **Acta Horticultae**, v.401, p-555-558, 1995.

GONÇALVES, A.L. Características de substratos. Manual de floricultura. In: Simpósio Brasileiro de floricultura e plantas ornamentais. Maringá, 1992.

GONCZAROWSKA, R. Substrato para plantas e legislação. Boletim informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.26, p-10-11, 2001.

HANDRECK, K.A. Assessment of available nutrients in potting media using dilute DTPA extractants. **Acta Horticultae**, v. 294, p.131-140, 1991.

ISLAM, M; ITO, T. Characterization of the Phisico-chemical) properties of and Plant response to Ecologically sound organic substrates in relation to Rockwool. **Hortscience**, v.33, p.445. 2000.

KAMPF, A.N. Produção comercial de plantas ornamentais. **Livraria e Editora Agropecuária** , 2000, 254p.

KAMPF, A.N. Substratos para floricultura. Manual de floricultura. In: Simpósio Brasileiro de floricultura e plantas ornamentais. Maringá, 1992. p.36-43.

KIRVEN, D.M. An industry viewpoint:Horticultural testing-is our language confusing? **Hortscience**, v.21, p.215-217, 1986.

LEAL, F.R.R. Cultivo hidropônico de alface, cebolinha, coentro e rúcula em pó de coco seco irrigado com solução nutritiva com diferentes concentrações de nutrientes. Dissertação de Mestrado. Fortaleza, UFC, 2004.

LIZ, R.S.; VIDAL, M.C.; CARRIJO, O.A.; VIEIRA, C.M. Produção de mudas de tomateiro em diferentes substratos a base de fibra de coco. **Horticultura Brasileira**, v.21, n.2, julho, 2003. Suplemento CD.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações.** 2<sup>a</sup> ed. Piracicaba: POTAPOS, 1997. 319 p.

MINAMI, K. Utilização de vermiculita na floricultura e paisagismo. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Floricultura e Plantas ornamentais 3. Salvador, **Anais...** SP. Instituto de Botânica, Campinas, Fundação Cargill, p-259-267. 1986.

NETO, C.P.C.T. Efeito da concentração da solução nutritiva e do substrato na aclimatização de plantio, micropagadas de violeta. Dissertação de Mestrado. Fortaleza, UFC, 2004.

OLIVEIRA, V.R.; FREIRE, F.M.; VENTURINI, R.; CARRIJO, O.A.; MASCARENHAS, M.H. Caracterização química de substratos para produção de hortaliças. **Horticultura Brasileira**, v.21, n.2, p. 288, 2003.

RAIJ, B. VAN.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2.ed. Campinas, IAC, 1997. 285p.

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

ROSA, M.F.; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; ABREU, F.A.P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F.B.S.; NORÓES, E.R.V. Caracterização do pó de casca de coco verde usado como substrato agrícola. Fortaleza, Embrapa, Agroindústria Tropical, 2001. 6.p. (Embrapa Agroindústria Tropical , comunicado técnico, 54).

SANTOS, J.W.; GHEYI, H.R. Estatística experimental aplicada. Campina Grande, Editora Marconi, 2003.

SONNEVELD, C. Analytical methods for substrates in the Netherlands. **Acta Horticulturae**, v. 221, p-413-416, 1988.

SONNEVELD, C. ELDEREN, C.W. VAN. Chemical analysis of peaty growing media by means of water extraction. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p. 3199-3208, 1994.

SONNEVELD, C.; ENDE, J.VAN DEN, BESS, S.S. Estimating the chemical compositions of soil solutions by obtaining saturation extracts of specific 1;2 by volume extracts. **Plant and Soil**, v. 122, p.169-175, 1990.

SOUZA, V.S. Avaliação da concentração de solução nutritiva no cultivo do tomate, pepino, pimentão e berinjela em pó de coco. Dissertação de Mestrado. UFC, Fortaleza, 2004.

VERDONCK, O. GABRIELS, R. Substrates requirements for plants. **Acta Horticulturae**, v. 150, p-467-473, 1983.

VIDAL, M.C.; CARRIJO, O.A.; VIEIRA, C.M.; LIZ, R.S.; SOUZA, R.B.  
Desenvolvimento inicial do tomateiro cultivado em diferentes níveis de  
enriquecimento de substratos em ambiente protegido. **Horticultura Brasileira**, ,  
v.21, n.2. 2003.

WARNCKE, D.D. Analyzing Greenhouse growth media by the saturation extraction  
method. **Hortscience**, v.21(2), p.223-225. 1986.

## **A N E X O S**

**Tabela 07** - Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato pó de coco seco, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,00	0,02	-4,78	-0,01	-200,00	4,00	5,06
0,50	0,72	0,55	33,48	0,02	60,88	4,00	5,01
1,00	1,13	0,86	53,80	0,02	62,52	4,00	4,88
2,00	2,15	1,62	106,38	0,02	65,69	4,00	4,90
3,00	3,14	2,35	157,78	0,01	67,18	4,00	4,86
4,00	3,77	2,78	197,24	0,01	70,98	4,00	4,74
5,00	5,13	3,60	304,81	0,01	84,58	4,00	4,70
7,00	7,03	4,92	420,76	0,01	85,44	4,00	4,84
10,00	10,17	7,53	527,16	0,01	70,01	4,00	4,63
20,00	19,77	14,57	1041,54	0,01	71,51	4,00	4,50
30,00	29,72	21,57	1628,95	0,01	75,51	4,00	4,39
40,00	40,75	29,09	2332,02	0,01	80,16	4,00	4,14
50,00	49,24	34,72	2905,54	0,01	83,70	4,00	4,48

**Tabela 08** - Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato pó de coco seco, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,03	0,18	-28,55	-0,01	-162,45	3,00	3,82
0,50	0,56	0,68	-24,16	-0,03	-35,47	3,00	3,81
1,00	1,14	1,25	-21,96	-0,06	-17,61	3,00	3,90
2,00	2,16	1,99	32,96	0,06	16,53	3,00	3,76
3,00	3,10	2,85	49,45	0,06	17,34	3,00	3,73
4,00	3,76	3,41	69,23	0,05	20,29	3,00	3,76
5,00	4,66	4,18	96,70	0,04	23,13	3,00	3,64
7,00	6,92	6,09	167,02	0,04	27,44	3,00	3,70
10,00	9,89	8,44	290,09	0,03	34,38	3,00	3,66
20,00	20,57	17,55	604,34	0,03	34,44	3,00	3,74
30,00	32,09	27,08	1002,12	0,03	37,01	3,00	3,30
40,00	41,53	34,68	1371,30	0,03	39,54	3,00	3,63
50,00	52,41	43,84	1714,14	0,03	39,10	3,00	3,45

**Tabela 09** - Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato pó de coco seco, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,08	1,93	-369,36	-0,01	-191,24	2,00	2,07
0,50	0,72	2,60	-376,41	-0,01	-144,72	2,00	2,08
1,00	1,29	3,22	-386,28	-0,01	-119,91	2,00	2,09
2,00	2,28	4,30	-403,20	-0,01	-93,77	2,00	2,12
3,00	3,24	5,37	-427,17	-0,01	-79,53	2,00	2,09
4,00	4,27	6,56	-456,77	-0,01	-69,68	2,00	2,18
5,00	6,01	8,40	-479,34	-0,02	-57,05	2,00	2,15
7,00	7,91	10,63	-544,18	-0,02	-51,19	2,00	2,14
10,00	10,79	13,58	-558,27	-0,02	-41,12	2,00	2,14
20,00	23,35	26,35	-600,57	-0,04	-22,79	2,00	2,13
30,00	33,96	37,12	-631,58	-0,06	-17,01	2,00	2,09
40,00	42,51	45,85	-668,24	-0,07	-14,58	2,00	2,11
50,00	57,52	61,20	-735,92	-0,08	-12,02	2,00	2,10

**Tabela 10** - Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato vermiculita, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,00	0,04	-8,40	-0,01	-200,00	4,00	5,56
0,50	0,55	0,50	8,40	0,06	16,65	4,00	5,47
1,00	1,11	0,98	26,62	0,04	27,15	4,00	5,39
2,00	2,08	1,82	51,82	0,04	28,46	4,00	5,42
3,00	3,11	2,66	89,63	0,03	33,68	4,00	5,34
4,00	3,76	3,19	113,45	0,03	35,53	4,00	5,30
5,00	4,96	4,15	162,46	0,03	39,19	4,00	5,30
7,00	6,85	5,69	232,51	0,02	40,89	4,00	5,15
10,00	9,58	7,86	344,55	0,02	43,85	4,00	5,02
20,00	19,77	15,50	855,38	0,02	55,20	4,00	5,00
30,00	29,72	22,55	1433,99	0,02	63,60	4,00	4,88
40,00	40,75	29,66	2218,82	0,01	74,81	4,00	4,73
50,00	49,24	35,57	2734,48	0,01	76,87	4,00	4,73

**Tabela 11 -** Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato vermiculita, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,03	0,51	-95,58	-0,01	-187,08	3,00	3,80
0,50	0,56	0,98	-83,50	-0,01	-85,39	3,00	3,75
1,00	1,14	1,50	-72,51	-0,02	-48,34	3,00	3,75
2,00	2,16	2,43	-53,84	-0,05	-22,17	3,00	3,67
3,00	3,10	3,31	-42,85	-0,08	-12,93	3,00	3,67
4,00	3,76	3,89	-26,36	-0,15	-6,78	3,00	3,74
5,00	4,66	4,70	-6,59	-0,71	-1,40	3,00	3,70
7,00	6,92	6,82	19,78	0,35	2,90	3,00	3,74
10,00	9,89	9,14	149,44	0,06	16,35	3,00	3,68
20,00	20,57	18,84	346,12	0,05	18,37	3,00	3,63
30,00	32,09	28,20	779,07	0,04	27,63	3,00	3,60
40,00	41,53	36,16	1074,63	0,03	29,72	3,00	3,59
50,00	52,41	44,69	1544,93	0,03	34,57	3,00	3,45

**Tabela 12 -** Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato vermiculita, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,08	4,34	-851,51	-0,01	-196,10	2,00	2,10
0,50	0,72	4,83	-821,91	-0,01	-170,22	2,00	2,10
1,00	1,29	5,17	-776,79	-0,01	-150,13	2,00	2,12
2,00	2,28	5,92	-727,45	-0,01	-122,86	2,00	2,14
3,00	3,24	6,78	-709,13	-0,01	-104,57	2,00	2,13
4,00	4,27	7,70	-685,16	-0,01	-89,01	2,00	2,23
5,00	6,01	9,36	-671,07	-0,01	-71,69	2,00	2,18
7,00	7,91	10,98	-614,67	-0,02	-55,97	2,00	2,18
10,00	10,79	13,41	-524,44	-0,03	-39,12	2,00	2,20
20,00	23,35	25,08	-346,81	-0,07	-13,83	2,00	2,17
30,00	33,96	35,29	-265,04	-0,13	-7,51	2,00	2,12
40,00	42,51	43,56	-211,46	-0,21	-4,85	2,00	2,16
50,00	57,52	57,96	-87,41	-0,66	-1,51	2,00	2,15

**Tabela 13 -** Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato solo, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,00	0,21	-41,97	-0,01	-200,00	4,00	5,30
0,50	0,48	0,64	-31,79	-0,02	-50,00	4,00	5,29
1,00	1,11	1,21	-20,35	-0,06	-16,84	4,00	5,20
2,00	2,06	2,10	-7,63	-0,27	-3,64	4,00	5,14
3,00	3,01	2,94	13,97	0,21	4,74	4,00	5,18
4,00	3,74	3,60	27,96	0,13	7,77	4,00	5,14
5,00	4,50	4,29	43,21	0,10	10,08	4,00	5,12
7,00	6,71	6,36	71,19	0,09	11,20	4,00	5,03
10,00	9,12	8,57	109,32	0,08	12,75	4,00	4,97
20,00	19,77	16,65	623,95	0,03	37,47	4,00	4,92
30,00	29,72	23,46	1251,61	0,02	53,36	4,00	4,82
40,00	40,75	31,58	1833,93	0,02	58,07	4,00	4,55
50,00	49,24	37,73	2301,80	0,02	61,00	4,00	4,56

**Tabela 14 -** Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato solo, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,03	0,08	-9,87	-0,01	-119,88	3,00	3,35
0,50	0,56	0,58	-4,39	-0,13	-7,53	3,00	3,29
1,00	1,14	1,14	-1,08	-1,05	-0,95	3,00	3,32
2,00	2,16	2,14	3,30	0,65	1,54	3,00	3,28
3,00	3,10	3,04	10,99	0,28	3,61	3,00	3,26
4,00	3,76	3,56	39,56	0,09	11,11	3,00	3,28
5,00	4,66	4,40	53,85	0,08	12,25	3,00	3,23
7,00	6,92	6,49	85,71	0,08	13,20	3,00	3,32
10,00	9,89	9,19	140,65	0,07	15,31	3,00	3,27
20,00	20,57	19,06	302,17	0,06	15,85	3,00	3,32
30,00	32,09	29,54	509,86	0,06	17,26	3,00	3,32
40,00	41,53	37,60	787,84	0,05	20,96	3,00	3,29
50,00	52,41	46,98	1085,63	0,04	23,11	3,00	3,26

**Tabela 15 -** Tabela dos valores encontrados para o Fe, no substrato solo, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Fe ] (mg/L)	[Fe]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,08	0,63	-109,96	-0,01	-173,33	2,00	2,00
0,50	0,72	1,30	-115,60	-0,01	-89,13	2,00	2,02
1,00	1,29	1,92	-125,46	-0,02	-65,44	2,00	2,02
2,00	2,28	3,01	-145,20	-0,02	-48,24	2,00	2,02
3,00	3,24	4,07	-166,35	-0,02	-40,90	2,00	2,03
4,00	4,27	5,19	-183,27	-0,03	-35,33	2,00	2,10
5,00	6,01	7,08	-214,30	-0,03	-30,28	2,00	2,06
7,00	7,91	9,08	-234,02	-0,04	-25,78	2,00	2,06
10,00	10,79	12,14	-270,67	-0,04	-22,30	2,00	2,07
20,00	23,35	25,08	-346,81	-0,07	-13,83	2,00	2,06
30,00	33,96	36,94	-594,93	-0,06	-16,11	2,00	2,03
40,00	42,51	46,10	-718,99	-0,06	-15,60	2,00	2,05
50,00	57,52	61,85	-865,62	-0,07	-14,00	2,00	2,04

**Tabela 16 -** Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato pó de coco seco, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	0,01	3,08	0,00	396,22	4,00	5,06
0,50	0,57	0,04	104,29	0,00	2374,18	4,00	5,01
1,00	1,08	0,14	188,99	0,00	1355,17	4,00	4,88
2,00	2,25	0,42	367,14	0,00	877,70	4,00	4,90
3,00	3,41	0,75	531,35	0,00	707,18	4,00	4,86
4,00	4,34	1,15	637,71	0,00	555,03	4,00	4,74
5,00	5,51	1,57	788,50	0,00	501,47	4,00	4,70
7,00	7,75	2,56	1038,93	0,00	406,04	4,00	4,84
10,00	11,03	4,35	1335,90	0,00	307,07	4,00	4,63
20,00	20,42	9,56	2171,04	0,00	227,01	4,00	4,50
30,00	30,25	15,68	2913,95	0,01	185,88	4,00	4,39
40,00	40,05	23,23	3363,03	0,01	144,76	4,00	4,14
50,00	50,06	31,35	3741,31	0,01	119,33	4,00	4,48

**Tabela 17 -** Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato pó de coco seco, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,06	-0,05	20,88	0,00	-433,31	3,00	3,82
0,50	0,67	0,06	121,42	0,00	2065,11	3,00	3,81
1,00	1,43	0,22	242,30	0,00	1118,76	3,00	3,90
2,00	2,50	0,57	386,72	0,00	678,94	3,00	3,76
3,00	3,88	1,07	563,22	0,00	527,84	3,00	3,73
4,00	5,51	2,00	703,40	0,00	352,11	3,00	3,76
5,00	6,43	2,37	811,93	0,00	343,06	3,00	3,64
7,00	8,56	3,25	1062,24	0,00	326,92	3,00	3,70
10,00	12,45	4,92	1506,79	0,00	306,38	3,00	3,66
20,00	24,62	13,72	2181,28	0,01	159,02	3,00	3,74
30,00	37,17	22,13	3008,72	0,01	135,97	3,00	3,30
40,00	49,39	30,30	3817,43	0,01	125,98	3,00	3,63
50,00	63,41	41,68	4346,91	0,01	104,29	3,00	3,45

**Tabela 18 -** Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato pó de coco seco, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,04	0,01	5,39	0,00	554,05	2,00	2,07
0,50	0,63	0,31	64,03	0,00	206,34	2,00	2,08
1,00	1,43	0,77	131,01	0,01	169,11	2,00	2,09
2,00	2,57	1,56	201,88	0,01	129,68	2,00	2,12
3,00	3,78	2,35	287,42	0,01	122,51	2,00	2,09
4,00	5,08	3,18	380,29	0,01	119,61	2,00	2,18
5,00	6,05	3,80	449,70	0,01	118,33	2,00	2,15
7,00	8,20	5,43	552,81	0,01	101,76	2,00	2,14
10,00	12,08	8,10	796,30	0,01	98,29	2,00	2,14
20,00	24,77	17,25	1504,02	0,01	87,17	2,00	2,13
30,00	37,27	26,22	2210,20	0,01	84,28	2,00	2,09
40,00	50,15	36,72	2684,91	0,01	73,11	2,00	2,11
50,00	63,68	48,20	3096,40	0,02	64,24	2,00	2,10

**Tabela 19** - Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato vermiculita, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	-0,01	6,22	0,00	-797,68	4,00	5,56
0,50	0,56	0,36	39,80	0,01	110,82	4,00	5,47
1,00	1,07	0,72	70,29	0,01	97,85	4,00	5,39
2,00	2,21	1,60	120,93	0,01	75,37	4,00	5,42
3,00	3,29	2,52	153,50	0,02	60,93	4,00	5,34
4,00	4,26	3,38	177,27	0,02	52,49	4,00	5,30
5,00	5,27	4,26	201,55	0,02	47,28	4,00	5,30
7,00	7,50	6,23	254,27	0,02	40,80	4,00	5,15
10,00	10,91	9,31	319,84	0,03	34,34	4,00	5,02
20,00	20,42	17,52	580,29	0,03	33,13	4,00	5,00
30,00	30,25	26,13	823,79	0,03	31,53	4,00	4,88
40,00	40,05	34,85	1039,85	0,03	29,84	4,00	4,73
50,00	50,06	44,04	1203,25	0,04	27,32	4,00	4,73

**Tabela 20** - Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato vermiculita, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,06	-0,04	19,27	0,00	-479,92	3,00	3,80
0,50	0,67	0,44	46,00	0,01	105,54	3,00	3,75
1,00	1,43	1,01	83,98	0,01	83,30	3,00	3,75
2,00	2,50	1,85	129,99	0,01	70,14	3,00	3,67
3,00	3,88	2,98	180,25	0,02	60,45	3,00	3,67
4,00	5,51	4,36	230,58	0,02	52,86	3,00	3,74
5,00	6,43	5,20	244,44	0,02	46,97	3,00	3,70
7,00	8,56	7,04	303,27	0,02	43,05	3,00	3,74
10,00	12,45	10,41	408,71	0,03	39,27	3,00	3,68
20,00	24,62	21,54	616,79	0,03	28,64	3,00	3,63
30,00	37,17	32,99	837,16	0,04	25,38	3,00	3,60
40,00	49,39	44,23	1031,85	0,04	23,33	3,00	3,59
50,00	63,41	57,16	1250,57	0,05	21,88	3,00	3,45

**Tabela 21** - Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato vermiculita, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,04	-0,01	9,79	0,00	-798,65	2,00	2,10
0,50	0,63	0,53	20,04	0,03	37,80	2,00	2,10
1,00	1,43	1,10	66,49	0,02	60,59	2,00	2,12
2,00	2,57	1,98	117,32	0,02	59,27	2,00	2,14
3,00	3,78	2,91	175,00	0,02	60,17	2,00	2,13
4,00	5,08	3,85	246,85	0,02	64,17	2,00	2,23
5,00	6,05	4,56	297,68	0,02	65,28	2,00	2,18
7,00	8,20	6,12	415,46	0,01	67,89	2,00	2,18
10,00	12,08	8,94	627,67	0,01	70,17	2,00	2,20
20,00	24,77	18,35	1284,07	0,01	69,96	2,00	2,17
30,00	37,27	27,51	1953,59	0,01	71,02	2,00	2,12
40,00	50,15	36,50	2728,90	0,01	74,76	2,00	2,16
50,00	63,68	45,42	3651,65	0,01	80,39	2,00	2,15

**Tabela 22** - Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato solo, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	-0,02	6,20	0,00	-400,00	4,00	5,30
0,50	0,55	0,27	55,41	0,00	201,86	4,00	5,29
1,00	1,04	0,62	83,88	0,01	134,98	4,00	5,20
2,00	2,19	1,49	139,80	0,01	93,74	4,00	5,14
3,00	3,26	2,29	193,66	0,01	84,42	4,00	5,18
4,00	4,23	3,08	229,91	0,01	74,56	4,00	5,14
5,00	5,22	3,90	264,08	0,01	67,73	4,00	5,12
7,00	7,35	5,67	335,54	0,02	59,18	4,00	5,03
10,00	10,81	8,97	368,19	0,02	41,04	4,00	4,97
20,00	20,42	17,32	618,93	0,03	35,73	4,00	4,92
30,00	30,25	25,70	909,86	0,03	35,41	4,00	4,82
40,00	40,05	34,30	1148,75	0,03	33,49	4,00	4,55
50,00	50,06	43,30	1352,55	0,03	31,24	4,00	4,56

**Tabela 23** - Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato solo, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,06	-0,03	17,67	0,00	-549,82	3,00	3,35
0,50	0,67	0,42	49,21	0,01	117,22	3,00	3,29
1,00	1,43	1,01	83,98	0,01	83,30	3,00	3,32
2,00	2,50	1,90	120,36	0,02	63,30	3,00	3,28
3,00	3,88	3,10	156,72	0,02	50,56	3,00	3,26
4,00	5,51	4,47	208,12	0,02	46,52	3,00	3,28
5,00	6,43	5,31	223,04	0,02	41,99	3,00	3,23
7,00	8,56	7,21	270,11	0,03	37,46	3,00	3,32
10,00	12,45	10,69	351,48	0,03	32,86	3,00	3,27
20,00	24,62	21,67	590,05	0,04	27,23	3,00	3,32
30,00	37,17	33,27	781,00	0,04	23,48	3,00	3,32
40,00	49,39	44,83	911,50	0,05	20,33	3,00	3,29
50,00	63,41	57,90	1103,48	0,05	19,06	3,00	3,26

**Tabela 24** - Tabela dos valores encontrados para o Cu, no substrato solo, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Cu ] (mg/L)	[Cu]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,04	0,01	5,39	0,00	554,05	2,00	2,00
0,50	0,63	0,52	22,98	0,02	44,56	2,00	2,02
1,00	1,43	1,17	52,80	0,02	45,29	2,00	2,02
2,00	2,57	2,10	92,39	0,02	43,91	2,00	2,02
3,00	3,78	3,09	138,34	0,02	44,75	2,00	2,03
4,00	5,08	4,13	190,64	0,02	46,19	2,00	2,10
5,00	6,05	4,89	231,70	0,02	47,38	2,00	2,06
7,00	8,20	6,60	318,68	0,02	48,26	2,00	2,06
10,00	12,08	9,71	473,71	0,02	48,76	2,00	2,07
20,00	24,77	19,76	1003,02	0,02	50,76	2,00	2,06
30,00	37,27	29,30	1594,34	0,02	54,41	2,00	2,03
40,00	50,15	39,35	2159,96	0,02	54,89	2,00	2,05
50,00	63,68	50,63	2610,55	0,02	51,56	2,00	2,04

**Tabela 25** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato pó de coco seco, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,03	0,33	-60,68	-0,01	-182,99	4,00	5,06
0,50	0,53	0,67	-27,79	-0,02	-41,45	4,00	5,01
1,00	1,06	1,11	-10,14	-0,11	-9,10	4,00	4,88
2,00	2,04	1,90	27,51	0,07	14,47	4,00	4,90
3,00	3,32	2,93	77,91	0,04	26,56	4,00	4,86
4,00	4,08	3,57	102,53	0,03	28,72	4,00	4,74
5,00	4,96	4,28	135,78	0,03	31,74	4,00	4,70
7,00	7,16	6,16	201,66	0,03	32,76	4,00	4,84
10,00	10,81	9,02	357,95	0,03	39,67	4,00	4,63
20,00	19,80	16,34	691,77	0,02	42,33	4,00	4,50
30,00	28,11	23,04	1013,09	0,02	43,96	4,00	4,39
40,00	37,57	30,57	1400,75	0,02	45,82	4,00	4,14
50,00	45,25	36,54	1742,61	0,02	47,69	4,00	4,48

**Tabela 26** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato pó de coco seco, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,04	0,41	-73,90	-0,01	-182,11	3,00	3,82
0,50	0,51	0,76	-49,48	-0,02	-64,92	3,00	3,81
1,00	1,24	1,27	-5,93	-0,21	-4,67	3,00	3,90
2,00	2,44	2,07	73,90	0,03	35,67	3,00	3,76
3,00	3,55	2,93	122,72	0,02	41,84	3,00	3,73
4,00	4,41	3,56	170,90	0,02	48,01	3,00	3,76
5,00	5,64	4,54	221,05	0,02	48,73	3,00	3,64
7,00	7,64	6,05	318,03	0,02	52,56	3,00	3,70
10,00	10,77	8,51	451,93	0,02	53,12	3,00	3,66
20,00	22,40	17,63	952,86	0,02	54,04	3,00	3,74
30,00	34,76	27,16	1520,30	0,02	55,97	3,00	3,30
40,00	43,88	34,11	1953,72	0,02	57,28	3,00	3,63
50,00	58,17	45,23	2588,53	0,02	57,23	3,00	3,45

**Tabela 27** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato pó de coco seco, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	0,50	-96,77	-0,01	-193,56	2,00	2,07
0,50	0,55	0,86	-61,72	-0,01	-72,02	2,00	2,08
1,00	1,11	1,34	-45,38	-0,03	-33,95	2,00	2,09
2,00	2,28	2,30	-3,88	-0,59	-1,68	2,00	2,12
3,00	3,29	3,12	33,32	0,09	10,67	2,00	2,09
4,00	4,58	4,26	64,08	0,07	15,03	2,00	2,18
5,00	5,40	4,88	104,72	0,05	21,48	2,00	2,15
7,00	7,49	6,73	151,58	0,04	22,53	2,00	2,14
10,00	10,68	9,57	222,07	0,04	23,20	2,00	2,14
20,00	21,50	19,20	459,14	0,04	23,91	2,00	2,13
30,00	31,87	28,39	695,12	0,04	24,48	2,00	2,09
40,00	46,57	41,46	1022,13	0,04	24,65	2,00	2,11
50,00	54,66	48,53	1226,18	0,04	25,27	2,00	2,10

**Tabela 28** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato vermiculita, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	0,08	-11,96	-0,01	-146,02	4,00	5,56
0,50	0,53	0,49	8,83	0,05	18,20	4,00	5,47
1,00	1,03	0,95	15,35	0,06	16,14	4,00	5,39
2,00	1,96	1,82	26,48	0,07	14,51	4,00	5,42
3,00	2,82	2,64	36,34	0,07	13,76	4,00	5,34
4,00	3,67	3,43	48,95	0,07	14,29	4,00	5,30
5,00	4,76	4,44	64,69	0,07	14,57	4,00	5,30
7,00	7,00	6,38	124,78	0,05	19,56	4,00	5,15
10,00	9,43	8,33	218,68	0,04	26,24	4,00	5,02
20,00	19,80	17,45	469,86	0,04	26,92	4,00	5,00
30,00	28,11	24,57	708,67	0,03	28,85	4,00	4,88
40,00	37,57	32,80	954,87	0,03	29,11	4,00	4,73
50,00	45,25	38,94	1261,61	0,03	32,40	4,00	4,73

**Tabela 29** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato vermiculita, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,04	0,07	-6,59	-0,01	-95,19	3,00	3,80
0,50	0,51	0,53	-2,85	-0,19	-5,39	3,00	3,75
1,00	1,24	1,09	30,58	0,04	28,12	3,00	3,75
2,00	2,44	2,09	71,26	0,03	34,18	3,00	3,67
3,00	3,55	2,95	118,32	0,02	40,04	3,00	3,67
4,00	4,41	3,64	155,50	0,02	42,76	3,00	3,74
5,00	5,64	4,62	204,11	0,02	44,17	3,00	3,70
7,00	7,64	6,24	280,42	0,02	44,95	3,00	3,74
10,00	10,77	8,75	402,66	0,02	45,99	3,00	3,68
20,00	22,40	18,03	872,81	0,02	48,40	3,00	3,63
30,00	34,76	27,56	1441,13	0,02	52,30	3,00	3,60
40,00	43,88	34,82	1812,08	0,02	52,05	3,00	3,59
50,00	58,17	45,90	2453,05	0,02	53,44	3,00	3,45

**Tabela 30** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato vermiculita, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	0,14	-24,52	-0,01	-176,79	2,00	2,10
0,50	0,55	0,63	-15,70	-0,04	-25,05	2,00	2,10
1,00	1,11	1,15	-7,53	-0,15	-6,57	2,00	2,12
2,00	2,28	2,22	13,54	0,16	6,11	2,00	2,14
3,00	3,29	3,09	40,20	0,08	13,02	2,00	2,13
4,00	4,58	4,24	69,46	0,06	16,40	2,00	2,23
5,00	5,40	4,92	95,69	0,05	19,45	2,00	2,18
7,00	7,49	6,80	138,03	0,05	20,31	2,00	2,18
10,00	10,68	9,66	205,30	0,05	21,26	2,00	2,20
20,00	21,50	19,28	443,01	0,04	22,98	2,00	2,17
30,00	31,87	27,94	785,42	0,04	28,11	2,00	2,12
40,00	46,57	40,29	1256,72	0,03	31,19	2,00	2,16
50,00	54,66	47,14	1504,84	0,03	31,92	2,00	2,15

**Tabela 31** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato solo, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	0,10	-16,80	-0,01	-164,38	4,00	5,30
0,50	0,52	0,55	-5,27	-0,10	-9,66	4,00	5,29
1,00	1,03	1,02	0,81	1,27	0,79	4,00	5,20
2,00	1,95	1,90	9,71	0,20	5,11	4,00	5,14
3,00	2,73	2,66	14,17	0,19	5,32	4,00	5,18
4,00	3,64	3,50	28,12	0,12	8,03	4,00	5,14
5,00	4,66	4,46	40,88	0,11	9,17	4,00	5,12
7,00	6,91	6,55	72,83	0,09	11,12	4,00	5,03
10,00	9,18	8,60	116,34	0,07	13,53	4,00	4,97
20,00	19,80	18,48	264,69	0,07	14,33	4,00	4,92
30,00	28,11	26,15	391,39	0,07	14,97	4,00	4,82
40,00	37,57	34,83	547,62	0,06	15,72	4,00	4,55
50,00	45,25	41,76	698,48	0,06	16,73	4,00	4,56

**Tabela 32** – Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato solo, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[Zn] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,04	0,08	-9,01	-0,01	-110,78	3,00	3,35
0,50	0,51	0,54	-5,49	-0,10	-10,12	3,00	3,29
1,00	1,24	1,09	30,58	0,04	28,12	3,00	3,32
2,00	2,44	2,15	57,40	0,04	26,64	3,00	3,28
3,00	3,55	3,10	89,29	0,03	28,80	3,00	3,26
4,00	4,41	3,80	122,51	0,03	32,23	3,00	3,28
5,00	5,64	4,76	176,40	0,03	37,06	3,00	3,23
7,00	7,64	6,42	244,79	0,03	38,15	3,00	3,32
10,00	10,77	8,99	356,47	0,03	39,67	3,00	3,27
20,00	22,40	18,72	735,56	0,03	39,29	3,00	3,32
30,00	34,76	28,67	1219,43	0,02	42,54	3,00	3,32
40,00	43,88	35,98	1579,39	0,02	43,89	3,00	3,29
50,00	58,17	47,51	2132,81	0,02	44,90	3,00	3,26

**Tabela 33** - Tabela dos valores encontrados para o Zn, no substrato solo, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Zn ] (mg/L)	[Zn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,02	0,12	-21,51	-0,01	-173,96	2,00	2,00
0,50	0,55	0,60	-10,76	-0,06	-17,87	2,00	2,02
1,00	1,11	1,11	-0,22	-5,03	-0,20	2,00	2,02
2,00	2,28	2,15	25,79	0,08	11,97	2,00	2,02
3,00	3,29	3,03	51,38	0,06	16,94	2,00	2,03
4,00	4,58	4,18	81,50	0,05	19,52	2,00	2,10
5,00	5,40	4,84	111,60	0,04	23,05	2,00	2,06
7,00	7,49	6,70	156,96	0,04	23,42	2,00	2,06
10,00	10,68	9,53	230,24	0,04	24,16	2,00	2,07
20,00	21,50	19,04	491,39	0,04	25,81	2,00	2,06
30,00	31,87	28,13	747,80	0,04	26,58	2,00	2,03
40,00	46,57	40,73	1167,70	0,03	28,67	2,00	2,05
50,00	54,66	47,61	1411,09	0,03	29,64	2,00	2,04

**Tabela 34** - Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato pó de coco seco, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,01	0,18	-34,28	-0,01	-190,13	4,00	5,06
0,50	0,54	0,65	-22,75	-0,03	4,00	4,00	5,01
1,00	1,07	1,06	1,29	0,83	1,21	4,00	4,88
2,00	2,08	1,90	35,17	0,05	18,48	4,00	4,90
3,00	2,94	2,68	50,60	0,05	18,86	4,00	4,86
4,00	3,74	3,40	68,29	0,05	20,11	4,00	4,74
5,00	5,07	4,58	96,95	0,05	21,16	4,00	4,70
7,00	6,85	6,11	147,71	0,04	24,16	4,00	4,84
10,00	9,64	8,32	263,89	0,03	31,73	4,00	4,63
20,00	20,24	17,37	574,43	0,03	33,08	4,00	4,50
30,00	30,36	25,94	883,57	0,03	34,06	4,00	4,39
40,00	40,18	34,26	1183,50	0,03	34,54	4,00	4,14
50,00	50,60	43,06	1506,21	0,03	34,98	4,00	4,48

**Tabela 35 -** Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato pó de coco seco, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,01	0,20	-36,21	-0,01	-185,26	3,00	3,82
0,50	0,56	0,69	-25,22	-0,03	-36,68	3,00	3,81
1,00	1,32	1,19	24,62	0,05	20,62	3,00	3,90
2,00	2,45	2,15	59,59	0,04	27,73	3,00	3,76
3,00	3,50	3,00	98,98	0,03	32,96	3,00	3,73
4,00	4,28	3,60	137,21	0,03	38,15	3,00	3,76
5,00	5,57	4,48	218,31	0,02	48,74	3,00	3,64
7,00	7,38	5,88	301,74	0,02	51,35	3,00	3,70
10,00	10,56	8,38	435,73	0,02	52,00	3,00	3,66
20,00	22,57	17,89	935,26	0,02	52,26	3,00	3,74
30,00	34,76	27,24	1503,92	0,02	55,22	3,00	3,30
40,00	43,18	33,59	1918,88	0,02	57,13	3,00	3,63
50,00	55,71	42,89	2563,83	0,02	59,78	3,00	3,45

**Tabela 36 -** Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato pó de coco seco, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,00	0,20	-40,86	-0,01	-200,00	2,00	2,07
0,50	0,56	0,73	-35,08	-0,02	-48,02	2,00	2,08
1,00	1,17	1,30	-27,40	-0,05	-21,00	2,00	2,09
2,00	2,17	2,25	-16,34	-0,14	-7,26	2,00	2,12
3,00	3,15	3,19	-8,18	-0,39	-2,56	2,00	2,09
4,00	3,92	3,85	12,50	0,31	3,25	2,00	2,18
5,00	5,36	5,11	50,00	0,10	9,78	2,00	2,15
7,00	7,12	6,67	90,37	0,07	13,55	2,00	2,14
10,00	10,47	9,30	234,61	0,04	25,24	2,00	2,14
20,00	21,11	18,72	477,86	0,04	25,52	2,00	2,13
30,00	31,09	27,42	733,47	0,04	26,75	2,00	2,09
40,00	41,85	36,58	1055,44	0,03	28,86	2,00	2,11
50,00	50,90	44,04	1371,82	0,03	31,15	2,00	2,10

**Tabela 37** - Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato vermiculita, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,01	0,13	-24,77	-0,01	-187,15	4,00	5,56
0,50	0,52	0,61	-17,46	-0,04	-28,57	4,00	5,47
1,00	1,06	1,12	-10,69	-0,10	-9,56	4,00	5,39
2,00	2,04	2,07	-6,19	-0,33	-2,99	4,00	5,42
3,00	2,92	2,93	-1,12	-2,62	-0,38	4,00	5,34
4,00	3,73	3,70	6,20	0,60	1,68	4,00	5,30
5,00	5,02	4,76	51,27	0,09	10,76	4,00	5,30
7,00	6,78	6,37	81,68	0,08	12,83	4,00	5,15
10,00	9,61	9,01	119,44	0,08	13,25	4,00	5,02
20,00	20,24	18,82	283,76	0,07	15,08	4,00	5,00
30,00	30,36	27,86	500,05	0,06	17,95	4,00	4,88
40,00	40,18	36,46	743,24	0,05	20,38	4,00	4,73
50,00	50,60	44,93	1133,41	0,04	25,23	4,00	4,73

**Tabela 38** - Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato vermiculita, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,01	0,19	-34,76	-0,01	-184,70	3,00	3,80
0,50	0,56	0,70	-28,60	-0,02	-40,60	3,00	3,75
1,00	1,32	1,28	8,22	0,16	6,44	3,00	3,75
2,00	2,45	2,26	37,40	0,06	16,55	3,00	3,67
3,00	3,50	3,14	71,96	0,04	22,93	3,00	3,67
4,00	4,28	3,71	114,53	0,03	30,87	3,00	3,74
5,00	5,57	4,74	165,24	0,03	34,83	3,00	3,70
7,00	7,38	6,22	233,24	0,03	37,51	3,00	3,74
10,00	10,56	8,69	373,98	0,02	43,05	3,00	3,68
20,00	22,57	17,96	923,20	0,02	51,42	3,00	3,63
30,00	34,76	27,32	1487,04	0,02	54,43	3,00	3,60
40,00	43,18	33,50	1936,25	0,02	57,79	3,00	3,59
50,00	55,71	42,94	2553,22	0,02	59,46	3,00	3,45

**Tabela 39** - Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato vermiculita, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,00	0,72	-143,24	-0,01	-200,00	2,00	2,10
0,50	0,56	1,17	-123,52	-0,01	-105,32	2,00	2,10
1,00	1,17	1,75	-115,84	-0,02	-66,30	2,00	2,12
2,00	2,17	2,64	-93,72	-0,03	-35,52	2,00	2,14
3,00	3,15	3,48	-66,34	-0,05	-19,05	2,00	2,13
4,00	3,92	4,13	-43,74	-0,09	-10,58	2,00	2,23
5,00	5,36	5,35	2,89	1,85	0,54	2,00	2,18
7,00	7,12	7,08	9,62	0,74	1,36	2,00	2,18
10,00	10,47	9,67	159,62	0,06	16,51	2,00	2,20
20,00	21,11	19,44	333,66	0,06	17,16	2,00	2,17
30,00	31,09	27,54	709,92	0,04	25,78	2,00	2,12
40,00	41,85	36,64	1042,46	0,04	28,45	2,00	2,16
50,00	50,90	44,47	1287,23	0,03	28,95	2,00	2,15

**Tabela 40** - Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato solo, a pH 4,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,00	0,09	-18,43	-0,01	-200,00	4,00	5,30
0,50	0,52	0,60	-16,65	-0,04	-27,73	4,00	5,29
1,00	1,06	1,12	-11,29	-0,10	-10,10	4,00	5,20
2,00	2,03	2,07	-8,32	-0,25	-4,01	4,00	5,14
3,00	2,92	2,94	-4,16	-0,71	-1,42	4,00	5,18
4,00	3,72	3,67	10,71	0,34	2,92	4,00	5,14
5,00	4,97	4,57	80,33	0,06	17,57	4,00	5,12
7,00	6,72	6,15	115,33	0,05	18,76	4,00	5,03
10,00	10,02	9,10	184,26	0,05	20,24	4,00	4,97
20,00	20,24	18,94	258,76	0,07	13,66	4,00	4,92
30,00	30,36	28,97	278,22	0,10	9,61	4,00	4,82
40,00	40,18	38,69	298,01	0,13	7,70	4,00	4,55
50,00	50,60	49,01	317,15	0,15	6,47	4,00	4,56

**Tabela 41** - Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato solo, a pH 3,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,01	0,04	-4,37	-0,01	-120,56	3,00	3,35
0,50	0,56	0,57	-1,58	-0,36	-2,78	3,00	3,29
1,00	1,32	1,17	29,44	0,04	25,17	3,00	3,32
2,00	2,45	2,11	67,31	0,03	31,89	3,00	3,28
3,00	3,50	2,95	109,59	0,03	37,15	3,00	3,26
4,00	4,28	3,57	143,48	0,02	40,25	3,00	3,28
5,00	5,57	4,61	191,29	0,02	41,46	3,00	3,23
7,00	7,38	6,10	257,36	0,02	42,21	3,00	3,32
10,00	10,56	8,62	388,45	0,02	45,09	3,00	3,27
20,00	22,57	18,30	853,25	0,02	46,61	3,00	3,32
30,00	34,76	27,81	1389,11	0,02	49,95	3,00	3,32
40,00	43,18	34,22	1792,98	0,02	52,40	3,00	3,29
50,00	55,71	43,74	2394,03	0,02	54,74	3,00	3,26

**Tabela 42** - Tabela dos valores encontrados para o Mn, no substrato solo, a pH 2,0; em CaCl<sub>2</sub> 0,01M, numa relação de 1:200.

[ Mn ] (mg/L)	[Mn]Analis. ( mg/L)	C ( mg/L)	( x/m) (mg/kg)	C/(x/m) (Kg/L)	Kd=(x/m)/C (L/Kg)	pH Solução	pH Equilibr.
0,00	0,00	0,13	-26,92	-0,01	-200,00	2,00	2,00
0,50	0,56	0,68	-24,99	-0,03	-36,74	2,00	2,02
1,00	1,17	1,27	-19,71	-0,06	-15,56	2,00	2,02
2,00	2,17	2,26	-17,78	-0,13	-7,87	2,00	2,02
3,00	3,15	3,23	-15,39	-0,21	-4,77	2,00	2,03
4,00	3,92	3,97	-11,05	-0,36	-2,78	2,00	2,10
5,00	5,36	5,38	-3,84	-1,40	-0,71	2,00	2,06
7,00	7,12	7,03	18,27	0,38	2,60	2,00	2,06
10,00	10,47	9,78	137,51	0,07	14,06	2,00	2,07
20,00	21,11	19,45	331,26	0,06	17,03	2,00	2,06
30,00	31,09	27,99	619,07	0,05	22,11	2,00	2,03
40,00	41,85	36,71	1029,48	0,04	28,05	2,00	2,05
50,00	50,90	44,20	1340,10	0,03	30,32	2,00	2,04

