

ALEXANDRA DE JESUS BRANCO RIBEIRO

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO
DE SOLOS POR METAIS PESADOS**
CASO DO COBRE NUM *REGOSSOLO PSAMÍTICO*

LISBOA
1992

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DO AMBIENTE

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO
DE SOLOS POR METAIS PESADOS**
CASO DO COBRE NUM *REGOSSOLO PSAMÍTICO*

**Alexandra de Jesus
Branco Ribeiro**

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Sanitária.**

Trabalho realizado com a comparticipação de uma bolsa concedida pelo Instituto Nacional de Investigação Científica.

LISBOA
1992

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DO AMBIENTE

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO
DE SOLOS POR METAIS PESADOS**
CASO DO COBRE NUM *REGOSSOLO PSAMÍTICO*

**Alexandra de Jesus
Branco Ribeiro**

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Sanitária.**

Trabalho realizado com a comparticipação de uma bolsa concedida pelo Instituto Nacional de Investigação Científica.

LISBOA
1992

Aos meus Pais

SUMÁRIO

De forma a avaliar a potencial contaminação de águas subterrâneas, foram colhidas amostras de solo em área homogénea, não poluída, contígua a um aterro sanitário intermunicipal. Estas amostras foram submetidas a contaminação através de soluções com concentrações crescentes em cobre e para diferentes valores de pH, utilizando ensaios em descontínuo e realizados ensaios de percolação em contínuo. No estudo da retenção do metal no solo foram testados diferentes modelos de equilíbrio, verificando-se que a equação de Freundlich descreve satisfatoriamente a relação entre a quantidade de metal retida pelo solo e a concentração de metal na solução. A quantidade de metal retida mostrou ser directamente dependente do teor em metal na solução contaminante e do seu valor de pH. A extracção química sequencial após os ensaios em descontínuo, mostrou haver um aumento do metal em quase todas as fracções do solo, especialmente na fracção "óxidos e hidróxidos amorfos".

Foram conduzidos testes preliminares de percolação em colunas de solo, de forma a obter as curvas de ruptura e realizadas, em sequência, extracções pelo método "água régia" para confirmação das quantidades de cobre efectivamente retidas. Constatou-se que as quantidades de cobre retidas no solo nos ensaios em contínuo são bastante superiores às retidas nos ensaios em descontínuo, sendo necessário confirmar os resultados em condições de pH controlado e considerada a possibilidade de ocorrência simultânea de adsorção e reacção química. A extracção química sequencial após os ensaios em contínuo permitiu verificar que, comparativamente às condições de ensaio em descontínuo, se obtêm maiores concentrações de cobre nas fracções do solo "troca" e "óxidos e hidróxidos amorfos". Assim, naquelas condições, é mais elevada a probabilidade de ocorrência de contaminação de águas, uma vez que o cobre retido na fracção "troca" é o que apresenta menor energia de retenção. Também se conclui que, dada a maior concentração de cobre se apresentar nos "óxidos e hidróxidos amorfos", podem vir a ocorrer situações de indisponibilidade do metal no solo, bastando para tanto verificar-se a recristalização do ferro.

ABSTRACT

Potential contamination of groundwater was evaluated through soil samples from an unpolluted homogeneous area close to an intermunicipal sanitary landfill. Samples were contaminated with several spike doses of copper, under different pH values, using batch reaction as well as continuous percolation tests. Several equilibrium models were tested for their ability to describe the retention of copper by the soil. The Freundlich model described successfully the relationship between the amount of metal retained by the soil and the concentration of metal in solution. Sequential extraction after batch experiments has shown that copper content increased in almost all soil fractions, specially in the "amorphous oxides and hydroxides".

Preliminary percolation tests were conducted in soil columns, in order to obtain breakthrough curves and "áqua régia" extractions were performed to confirm the amount of metal actually retained in each soil column. In the dynamic system it was observed that copper retained in the solid phase was much higher than in the batch experiments for the same equilibrium liquid phase concentration. These results need to be confirmed under pH controled conditions, as well as the simultaneous occurrence of adsorption and chemical reaction. In comparison with the batch system, sequential extraction after dynamic experiments has shown higher concentrations of copper in the fractions "exchange" and "amorphous oxides and hydroxides". Thus, probability of water contamination is larger with dynamic conditions, since copper retained in the "exchange" fraction has the smallest retention energy. However, as copper concentration in the "amorphous oxides and hydroxides" is always higher than in the remaining fractions, situations of unavailability of this metal in the soil might occur if iron recrystallization happens.

ÍNDICE

	Pág.
1 - INTRODUÇÃO.....	11
2 - O COBRE NO AMBIENTE.....	14
2.1 - NA ATMOSFERA.....	14
2.2 - NA HIDROSFERA.....	15
2.3 - NA LITOSFERA.....	15
2.4 - NO SOLO.....	17
2.5 - NOS ORGANISMOS VIVOS.....	23
2.5.1 - Na planta.....	24
2.5.2 - Nos animais.....	25
2.5.2.1 - Seres humanos.....	25
3 - COMPORTAMENTO DO COBRE NO SOLO.....	28
3.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A DINÂMICA DOS METAIS.....	28
3.1.1 - Mecanismos de ligação.....	29
3.1.1.1 - Adsorção.....	29
3.1.1.2 - Precipitação. Precipitação versus adsorção.....	31
3.1.1.3 - Efeitos de complexação metal-ligando.....	32
3.1.2 - Factores interferentes.....	32
3.1.2.1 - Reacção do solo.....	32
3.1.2.2 - Condições de oxidação e redução.....	33
3.1.2.3 - Matéria orgânica.....	33
3.1.2.4 - Minerais de argila.....	34
3.1.2.5 - Óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês.....	34
3.2 - CASO DO COBRE.....	34
3.2.1 - Mobilidade no perfil.....	34
3.2.2 - pH.....	40
3.2.3 - Matéria orgânica.....	40
3.2.4 - Óxidos e hidróxidos.....	42
3.2.5 - Minerais de argila.....	43
3.2.6 - Efeitos metal-ligando.....	44
3.3 - ESTUDO EXPERIMENTAL DA ADSORÇÃO.....	46
3.3.1 - Isotérmicas-tipo.....	47
3.3.1.1 - Curva S.....	48
3.3.1.2 - Curva L.....	48
3.3.1.3 - Curva H.....	48
3.3.1.4 - Curva C.....	49

3.3.2 - Métodos utilizados para a sua descrição.....	49
3.3.2.1 - Métodos empíricos.....	49
3.3.2.1.1 - Equação de Langmuir	49
3.3.2.1.2 - Equação de Freundlich	51
3.3.2.2 - Modelos de complexação superficial	52
3.3.2.2.1 - Modelo da capacitância constante	52
3.3.2.2.2 - Modelo da camada tripla.....	53
3.3.2.2.3 - Modelo objectivo	53
3.3.3 - Limitações a ter em conta	54
4 - PLANO EXPERIMENTAL.....	56
4.1 - ENSAIOS EM DESCONTÍNUO.....	56
4.1.1 - Adsorção	56
4.1.2 - Extracção química sequencial.....	57
4.2 - ENSAIOS EM CONTÍNUO	58
4.2.1 - Adsorção.....	58
4.2.2 - Extracção química sequencial.....	58
5 - MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.1 - SOLO.....	59
5.1.1 - Classificação e caracterização.....	60
5.1.2 - Descrição geral do perfil.....	62
5.1.3 - Colheita e preparação de amostras.....	63
5.1.4 - Características físicas, químicas e mineralógicas.....	64
5.2 - MODO OPERATÓRIO.....	67
5.2.1 - Ensaio em descontínuo.....	67
5.2.1.1 - Adsorção	67
5.2.1.2 - Extracção química sequencial.....	69
5.2.2 - Ensaio em contínuo.....	70
5.2.2.1 - Adsorção.....	70
5.2.2.2 - Extracção química sequencial.....	71
5.3 - MÉTODOS ANALÍTICOS.....	71
5.4 - MÉTODOS DE CÁLCULO, AVALIAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS.....	75
5.4.1 - Fórmulas de cálculo	75
5.4.2 - Ensaio com material de referência, percentagem de recuperação e reprodutibilidade analítica	76
5.4.3 - Tratamento estatístico.....	77

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
6.1 - AVALIAÇÃO DA EXACTIDÃO E PRECISÃO	78
6.2 - EXPLORAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	79
6.2.1 - Metais no solo em condições naturais.....	79
6.2.2 - Ensaio em descontínuo.....	81
6.2.2.1 - Adsorção.....	81
6.2.2.1.1 - Análise estatística.....	83
6.2.2.1.2 - Modelo de equilíbrio.....	88
6.2.2.2 - Extração química sequencial.....	91
6.2.3 - Ensaio em contínuo.....	97
6.2.3.1 - Adsorção.....	97
6.2.3.2-Extração química sequencial.....	101
7 - CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	106
8 - AGRADECIMENTOS	108
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXOS	122

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1.1 - Evolução da população mundial nos últimos 2000 anos	1 1
Fig. 2.1 - Breve evolução do estudo do cobre nos organismos vivos	2 3
Fig. 3.1 - Representação esquemática do equilíbrio dinâmico que ocorre nos solos.....	2 8
Fig. 3.2 - Solubilidade de diversos minerais de cobre comparada com a do cobre do solo	3 9
Fig. 3.3 - Formas de cobre em solução em equilíbrio com o cobre no solo.....	3 9
Fig. 3.4 - Diagrama esquemático de interacções num sistema aquoso metal-ligando-superfície.....	4 4
Fig. 3.5 - Adsorção de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} em sílica gel (meio 3 M $NaClO_4$).....	4 6
Fig. 3.6 - Isotérmicas-tipo utilizadas na classificação dos processos de adsorção	4 7
Fig. 3.7 - Adsorção do fósforo num solo de textura franco-argilosa.....	5 1
Fig. 3.8 - Representação da interface entre a solução e a superfície na qual os catiões metálicos ou os aniões podem ser adsorvidos.....	5 4
Fig. 3.9 - Representação esquemática da interface sólido-líquido no modelo objectivo.....	5 4
Fig. 5.1 - Localização da área de colheita do solo.....	5 9
Fig. 5.2 - Vista do perfil do solo	6 3
Fig. 5.3 - Percentagem de cobre na solução de equilíbrio após diferentes tempos de agitação.....	6 8
Fig. 5.4 - Modo operativo utilizado nos ensaios em descontínuo.....	6 8
Fig. 5.5 - Extração química sequencial.....	6 9
Fig. 5.6 - Esquema da instalação à escala de bancada.....	7 0
Fig. 5.7 - Vista da instalação à escala de bancada	7 1
Fig. 6.1 - Histograma dos resíduos.....	8 4
Fig. 6.2 - Expressão dos valores médios da concentração de equilíbrio (c), em mg Cu/l, em função das concentrações iniciais (c_0) 0.2, 0.5 e 1.0 mg Cu/l e dos 6 níveis de pH.....	8 6
Fig. 6.3 - Expressão dos valores médios da concentração de equilíbrio (c), em mg Cu/l, em função dos 5 níveis de concentração inicial (c_0), em mg Cu/l, e dos 6 níveis de pH.....	8 6
Fig. 6.4 - Gráfico de Freundlich	8 9

Fig. 6.5 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio com soluções de concentração inicial 5 mg Cu/l.....	9 1
Fig. 6.6 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio com soluções de pH 6.0.....	9 2
Fig. 6.7 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio com soluções de pH 6.7.....	9 2
Fig. 6.8 - Cobre extraído das fracções troca e orgânica do solo após atingido equilíbrio com soluções de concentração inicial 5 mg Cu/l.....	9 4
Fig. 6.9 - Intervalos de confiança a 90 % e 95 % nos quais o cobre mostrou ficar retido para as diferentes fracções do solo.....	9 6
Fig. 6.10 - Curvas de ruptura obtidas experimentalmente a pH 6.0 e para concentrações de alimentação de 0.2 e 0.4 mg Cu/l.....	9 7
Fig. 6.11 - Curva de ruptura obtida experimentalmente a pH 6.0 e para concentração de alimentação 0.5 mg Cu/l.....	9 8
Fig. 6.12 - Curvas de ruptura obtidas experimentalmente a pH 6.0 e para concentrações de alimentação 1.0, 5.0 e 9.0 mg Cu/l.....	9 8
Fig. 6.13 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio, em contínuo, com soluções a pH 6.0.....	1 0 2
Fig. 6.14 - Resultados da extração química sequencial das amostras de solo previamente sujeitas a adição de diferentes concentrações em cobre (co) em ensaios em contínuo e em ensaios em descontínuo, a pH 6.0.....	1 0 3
Fig. 6.15 - Valores médios de cobre no solo obtidos por extracção com água régia e pelo somatório do determinado nas diferentes fases da extracção química sequencial, para concentrações de adição (co) em contínuo e a pH 6.0.....	1 0 4
Fig. A.1 - Método da água régia (DIN 38414, 1983).....	1 2 3
Fig. A.2 - Método do ataque triácido (PRATT, 1965).....	1 2 3

ÍNDICE DE QUADROS

	Pág.
Quadro 2.1 - Valores em cobre típicos de alguns tipos de rochas.....	1 6
Quadro 2.2 - Concentrações em cobre total típicas de alguns solos de diferentes materiais originários.....	1 8
Quadro 2.3 - Balanço do cobre em solos de dois tipos de ambiente.....	1 9
Quadro 2.4 - Emissões mundiais de cobre para os solos	2 0
Quadro 3.1 - Fraccionamento do cobre no solo segundo SHUMAN (1985)	3 7
Quadro 3.2 - Fraccionamento do cobre no solo segundo McLAREN e CRAWFORD (1973a).....	3 7
Quadro 3.3 - Categorias dos efeitos de ligando na adsorção de cationes metálicos	4 4
Quadro 4.1 - Tempos de agitação testados em ensaios preliminares de adsorção.....	5 6
Quadro 4.2 - Plano experimental dos ensaios em descontínuo	5 7
Quadro 4.3 - Amostras submetidas a extração química sequencial	5 7
Quadro 4.4 - Plano experimental dos ensaios em contínuo	5 8
Quadro 5.1 - Características físicas e químicas do solo.....	6 5
Quadro 5.2 - Dados analíticos referentes à argila.....	6 6
Quadro 5.3 - Composição mineralógica da areia.....	6 6
Quadro 5.4 - Condições operacionais dos espectrofotómetros de absorção atómica.....	7 3
Quadro 5.5 - Condições operacionais para o sistema EAA com atomização em câmara de grafite.....	7 4
Quadro 6.1 - Estimativa indirecta da percentagem de recuperação de cobre.....	7 8
Quadro 6.2 - Resultados de sub-amostras ilustrando a reprodutibilidade analítica.....	7 9
Quadro 6.3 - Cobre, ferro, alumínio e manganês existente no solo e no material de referência.....	8 0
Quadro 6.4 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo.....	8 2
Quadro 6.5 - Valores de pH e de concentração em cobre nas soluções de equilíbrio para concentrações iniciais de 0.5 e 5.0 mg Cu/l	8 3
Quadro 6.6 - Resultados da análise de variância do ensaio completamente casualizado a dois factores.....	8 5
Quadro 6.7 - Combinações escolhidas para exploração da interacção existente entre os factores co e pH.....	8 7

Quadro 6.8 - Equações de Freundlich: constantes e parâmetros estatísticos	89
Quadro 6.9 - Quantidades de cobre retidas no solo a pH 6.0.....	99
Quadro 6.10 - Equações de Freundlich: constantes e parâmetros estatísticos, pH 6.0.....	101
Quadro A.1 - Determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) do espectrofotómetro de absorção atómica S11 (Instrumentation Laboratory).....	124
Quadro A.2 - Determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) do espectrofotómetro de absorção atómica 5000 (Perkin Elmer).....	124
Quadro A.3 - Resultados obtidos nos ensaios em descontínuo-adsorção	125
Quadro A.4 - Resultados dos ensaios em descontínuo-extracção química sequencial.....	127
Quadro A.5 - Resultados dos ensaios em descontínuo-fracção residual.....	128
Quadro A.6 - Ensaios em contínuo-concentração de alimentação 0.2 mg Cu/l.....	129
Quadro A.7 - Ensaios em contínuo-concentração de alimentação 0.4 mg Cu/l.....	130
Quadro A.8 - Ensaios em contínuo-concentração de alimentação 0.5 mg Cu/l.....	131
Quadro A.9 - Ensaios em contínuo-concentração de alimentação 1.0 mg Cu/l.....	132
Quadro A.10 - Ensaios em contínuo-concentração de alimentação 5.0 mg Cu/l.....	133
Quadro A.11 - Ensaios em contínuo-concentração de alimentação 9.0 mg Cu/l.....	134
Quadro A.12 - Resultados dos ensaios em contínuo-extracção química sequencial.....	135

1 - INTRODUÇÃO

A enorme explosão demográfica registada nos últimos 500 anos (Fig. 1.1) foi acompanhada por um intenso desenvolvimento industrial e urbano, sustentado num sem número de disfunções ambientais, que têm vindo a interferir profundamente com o recurso solo.

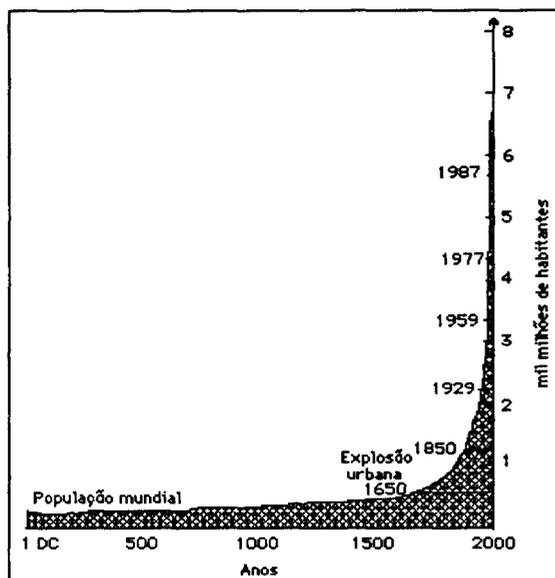


Figura 1.1 - Evolução da população mundial nos últimos 2000 anos (BRAMWELL, 1977)

Se a afectação do solo para o uso agrícola foi uma das preocupações do mundo enquanto projecções alarmistas indicaram um afastamento crescente entre o aumento da população e a produção alimentar, rapidamente passando para segundo plano quando a técnica conseguiu acréscimos notáveis nessa produção (SOUSA, 1990), o contínuo aumento da circulação de metais pesados pelo compartimento solo continua a ser um tema ambiental de grande relevo.

De facto, o Homem tornou-se no elemento determinante da dinâmica dos ciclos biogeoquímicos dos metais pesados, sendo actualmente responsável, através da actividade mineira, pela produção anual de milhões de toneladas de "novos" metais e, conseqüentemente, pela sua redistribuição na biosfera e inevitável transferência para a cadeia alimentar e/ou contaminação de aquíferos, o que acarreta riscos para a saúde, alguns deles ainda desconhecidos (NRIAGU e PACYNA, 1988). Só a toxicidade total apresentada pelos metais mobilizados anualmente excede a toxicidade acumulada dos resíduos radioactivos e orgânicos também gerados num ano (comparação baseada na

quantidade total de água necessária para diluir estes resíduos até aos níveis da água potável) (NRIAGU e PACYNA, 1988).

A manutenção racional do recurso solo -que há que entender, após Dokuchaev e à luz dos conhecimentos actuais como corpo vivo e dinâmico (RÉFEGA, 1967)- é, cada vez mais, uma necessidade contemporânea (NIELSEN, 1987) e a imprescindibilidade de produção de alimentos não é o único argumento a favor da sua conservação. Muitos outros usos são também vitais, incluindo o da produção florestal, o de recreio, o da preservação de espécies biológicas, sem esquecer que há usos do solo que influenciam de forma marcada a qualidade dos recursos hídricos e do ar (LARSON, 1986), e que este corpo vivo tem funções naturais de reator e tampão extremamente importantes na regulação do equilíbrio ambiental. Assim, é fundamental o aprofundamento de conhecimentos sobre o seu funcionamento, conhecimentos estes que devem ser divulgados e servirem de apoio à tomada de decisões sobre a atribuição deste recurso limitado aos múltiplos usos que o reclamam.

No grupo dos metais pesados, elementos metálicos cuja densidade é de pelo menos 4 g/cm³ (BOVAY, 1983), o cobre ocupa lugar não negligenciável. Este metal, para além de ser um elemento essencial aos seres vivos e fazer parte da matéria mineral, está incluído no conjunto de substâncias inorgânicas frequentemente incorporado nos solos através da aplicação de adubos, pesticidas, efluentes, lamas, composto, resíduos de diferentes origens (descargas incontroladas, pecuária, indústria, etc.). A título de exemplo basta referir que o cobre, devido às propriedades que apresenta, tais como maleabilidade, ductibilidade, condutividade, resistência à corrosão, qualidades ligantes e aparência agradável, é um metal com utilização universal nas indústrias eléctrica, construção civil, automóvel e manufactura de canalizações (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984), tendo aplicação significativa como pigmento, lubrificante e químico (NRIAGU e PACYNA, 1988).

Actualmente sabe-se que o cobre é um dos metais pesados que menor mobilidade apresenta no solo, tendo portanto tendência para se acumular nas camadas superficiais. Esta fraca mobilidade é essencialmente atribuída à formação de complexos orgânicos e inorgânicos e à competição de diferentes espécies químicas e complexos por posições de adsorção (VAN RIEMSDIJK e VAN DER ZEE, 1989). No entanto, pouco se sabe quanto à dinâmica destes processos, nomeadamente sobre a influência de condições ambientais (pH, potencial redox, temperatura, actividade microbiana, concentração de substâncias complexantes) nas alterações dos equilíbrios químicos e portanto, quais as consequências desta acumulação de cobre numa perspectiva de longo prazo.

Em Portugal escasseiam os estudos sobre o cobre no solo. Contudo, sabe-se que a aplicação continuada de fungicidas cúpricos, designadamente da calda bordalesa, tem sido uma prática corrente no combate ao míldio (*Plasmopara viticola*). Esta aplicação conduziu já à acumulação no solo de quantidades apreciáveis de cobre, surgindo problemas mais ou menos graves de fitotoxicidade, especialmente em culturas anuais e na replantação das vinhas (DIAS, 1991). Também a existência de jazigos de cobre importantes no nosso País (principalmente na faixa piritosa alentejana que se prolonga desde o rio Chança, na fronteira espanhola, até ao Oceano, com um comprimento de cerca de 130 km e 20 km de largura, aproximadamente) merecem ser apontados, uma vez que a sua exploração levanta problemas de impacte ambiental que devem ser estudados.

Os objectivos deste trabalho consistem em 1) estudar o efeito do pH e da concentração em cobre na mobilidade deste metal num *Regossolo Psamítico*; 2) quantificar as constantes da equação de equilíbrio que mais se ajusta ao caso em estudo, em diferentes condições de ensaio (em descontínuo e em contínuo), uma vez que o seu conhecimento é fundamental para a calibração/validação de qualquer modelo de transporte do cobre ao longo do perfil e 3) identificar as fracções do solo em que o cobre se adsorve preferencialmente, com a possível formação de complexos, comparando os comportamentos resultantes de adições de cobre em descontínuo e em contínuo.

2 - O COBRE NO AMBIENTE

Através da actividade humana, a mobilização anual do cobre para a biosfera é de cerca de 2.2×10^9 kg (NRIAGU e PACYNA, 1988). Este elemento, para além de parte integrante da litosfera, encontra-se presente nos solos, atmosfera e hidrosfera, fazendo ainda parte da constituição dos seres vivos.

Embora não exaustivamente, apresenta-se, a seguir, uma panorâmica deste metal nos vários compartimentos referidos, apontando-se ainda algumas das formas químicas e funções do cobre nas plantas e animais, bem como alguns dos seus efeitos na saúde humana. Os valores que se apresentam, quando nada é referido em contrário, dizem respeito a teores médios mundiais, apesar de se ter presente que os principais responsáveis pelas descargas de cobre na biosfera se concentram na Europa, América do Norte e alguns países do continente Asiático.

2.1 - NA ATMOSFERA

A quantidade total de cobre emitido anualmente para a atmosfera é da ordem de 63×10^6 kg (NRIAGU, 1989), dos quais 6 a 15×10^6 kg/ano (cerca de 17 %) são transferidos para os ecossistemas aquáticos através de deposições, quer secas, quer húmidas (NRIAGU e PACYNA, 1988). As fontes naturais são responsáveis pela emissão de cerca de 28×10^6 kg Cu/ano, estimando-se que, para este valor, contribuam principalmente a actividade vulcânica (vulcões e fumarolas) e as partículas transportadas pelo vento, respectivamente com 34 % e 29 % (NRIAGU, 1989). As fontes antropogénicas, por sua vez, são responsáveis pela emissão de 35×10^6 kg Cu/ano, dos quais 63 % são devidos à produção dos metais não ferrosos Cu-Ni e cerca de 23 % devidos ao cobre libertado durante os processos de combustão, nomeadamente de carvão (NRIAGU, 1989).

As emissões de cobre para a atmosfera devido às actividades humanas têm vindo a aumentar significativamente desde o início do século, particularmente nas últimas décadas, estimando-se em 2.2×10^9 kg a quantidade total de cobre que já foi dispersa pelos ecossistemas do planeta, através da atmosfera (NRIAGU, 1979a), encontrando-se mesmo aerossóis contaminados em áreas remotas, a muitos milhares de quilómetros de distância das fontes que lhes deram origem (RAHN e LOWENTHAL, 1984). Na Europa, o teor médio em cobre do ar é de 340 ng/m^3 , variando normalmente os valores dentro da gama compreendida entre os 8 e os 4900 ng Cu/m^3 PTN (BOWEN, 1979).

2.2 - NA HIDROSFERA

O cobre está incluído no grupo dos metais que constituem uma das causas mais preocupantes de poluição hídrica. Esta situação tem implicações na cadeia alimentar, uma vez que o cobre é um elemento conservativo, passível de sofrer bioacumulação e biomagnificação por parte dos organismos aquáticos (VILLEGAS-NAVARRO e VILLARREAL-TREVINO, 1989).

Devido às actividades humanas, a quantidade total média de cobre descarregada anualmente nos ecossistemas aquáticos é de 112×10^6 kg, contribuindo a rejeição de efluentes domésticos, com cerca de 25 % (NRIAGU e PACYNA, 1988).

As águas superficiais contêm cobre, normalmente em teores compreendidos entre 0.2 e 30.0 $\mu\text{g/l}$, sendo o valor médio de cerca de 3 $\mu\text{g/l}$. As espécies cúpricas que nelas aparecem consistem, fundamentalmente, em complexos orgânicos, muitos deles ainda desconhecidos (BOWEN, 1979).

Na água do mar, o valor médio em cobre é de 0.25 $\mu\text{g/l}$, compreendido na gama 0.05-12.00 $\mu\text{g/l}$, estando presentes, como principais espécies teóricas, o CuOH^+ e CuCO_3 . O tempo de residência* deste metal é de cerca de 3000 anos (BOWEN, 1979).

No que respeita à água no estado sólido, mesmo em áreas do planeta onde a intervenção do Homem é nula, foram medidos valores de cobre, dada a dispersão a que este metal está sujeito. A título de exemplo referem-se os valores de 97.0 e 1.8 $\mu\text{g Cu/g}$, respectivamente, para as neves do Ártico e Antártico, mas uma vez que não existem disponíveis valores de confiança para os níveis de cobre nos gelos antigos de ambos os hemisférios, por enquanto está inviabilizada a estimativa das quantidades deste metal devidas à actividade antropogénica (WOLFF e PEEL, 1985).

2.3 - NA LITOSFERA

Na litosfera, o cobre ocupa o 26º lugar em termos de abundância, sendo o seu valor médio de 70 mg/kg (BAKER, 1990). Valores diferentes são apresentados por outros autores sendo, por exemplo, o de 45 mg Cu/kg referido por COIC e COPPENET (1989).

* Tempo de residência = (quantidade do elemento presente no compartimento num determinado momento) / (taxa instantânea resultante da adição e/ou remoção do elemento do compartimento) (NRIAGU, 1979b).

Esta variação deve-se à multitude de rochas constituintes da crosta terrestre, rochas essas que apresentam diferenças nas concentrações em cobre (Quadro 2.1), quer devido à sua natureza petrográfica, quer à sua situação geográfica e idade (COIC e COPPENET, 1989).

Quadro 2.1
Valores em cobre típicos de alguns tipos de rochas (BAKER, 1990)

Rochas	Gama de valores (mg Cu/kg)
Ígneas	
basaltos	30 - 160
granitos	4 - 30
Sedimentares	
calcários	5 - 20
arenitos	2 - 40
xistos e argilas	30-150

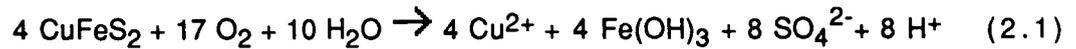
Nas rochas ígneas, o cobre ocorre principalmente nos constituintes mais facilmente meteorizáveis, particularmente nos minerais ferromagnesianos, e apenas ocasionalmente em óxidos e sulfuretos (MITCHELL, 1972).

Os arenitos e areias, pelo facto de terem sido sujeitos a intensa meteorização e ciclos sucessivos de transporte e deposição, são geralmente pobres em cobre. No entanto, nos arenitos, os teores deste elemento são bastante influenciados pelo tipo de cimentos, sendo mais elevados nos cimentos ricos em argila ou óxidos de Fe e Mn (DIAS, 1991).

Quanto às rochas metamórficas, os dados referentes ao cobre escasseiam (COX, 1979).

Na natureza, o cobre forma, entre outros compostos, carbonatos, sulfuretos, sulfatos e outros sais de enxofre e, em meios redutores, ocorre como metal nativo (BAKER, 1990). Contudo, uma vez que se tendem a formar ligações covalentes fortes entre o Cu^+ e os aniões S^{2-} (BAKER, 1990), a forma mineral de cobre mais comum é a de sulfureto, quer simples, de que a calcosite, Cu_2S , é exemplo, quer complexos, tal como a calcopirite, CuFeS_2 , mineral de cobre mais abundante (KRAUSKOPF, 1972).

Qualquer que seja a forma de cobre na rocha-mãe, em meios oxidantes e à medida que o mineral sofre processo de alteração, ele é oxidado até à forma Cu^{2+} segundo, por exemplo, a seguinte equação (KRAUSKOPF, 1972):



Desde que a solução se mantenha oxidante e de pH ligeiramente ácido, o cobre não precipita, e os compostos de Cu^{2+} , juntamente com os aniões normalmente presentes, continuam solúveis. Contudo, assim que o pH se aproxima ou ultrapassa o valor de 7.0, formam-se precipitados, variáveis em função dos aniões presentes, do CO_3^{2-} em particular (KRAUSKOPF, 1972; LOUÉ, 1987).

Apesar do cobre poder substituir isomorficamente os metais com coordenação seis (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e o Mn^{2+}), uma vez que a electronegatividade de Pauling do Cu^{2+} (2.0) é superior à do Fe^{2+} (1.8) e do Mg^{2+} (1.3), estas substituições encontram-se limitadas no material originário dos solos (BAKER, 1990).

2.4 - NO SOLO

A importância de determinado elemento na zona não saturada do solo é sobretudo o resultado da sua abundância na crosta terrestre e da sua mobilidade geoquímica (MATTHESS, 1984). Contudo, e uma vez que os metais, em particular o cobre, fazem parte da constituição de inúmeros materiais que o Homem utiliza, o solo acaba por ser um destino final dos mesmos, tornando-se hoje difícil encontrar uma área, quer urbana, quer rural, que não esteja sujeita à sua contaminação.

Nos solos não contaminados, e a nível mundial, é hoje aceite o valor médio de 30 mg de Cu/kg, contra o de 20 mg/kg que aparecia referenciado em bibliografia publicada antes de 1975 (BAKER, 1990). Este valor médio é inferior ao valor anteriormente referido de 70 mg de Cu/kg para a litosfera. Tal pode ser devido à elevada mobilidade geoquímica do cobre que, nas condições existentes à superfície da terra, leva a uma perda por erosão deste elemento, dos continentes para os oceanos, tanto mais que a matéria particulada em suspensão apresenta valores médios em cobre várias vezes superiores aos encontrados na litosfera (NRIAGU, 1979b).

Os valores de cobre passíveis de ser encontrados em solos não contaminados situam-se entre 2 e 250 mg Cu/kg (Quadro 2.2) e o seu tempo de residência varia entre 1000 e 3000 anos, em solos de zonas temperadas (BOWEN, 1979).

Quadro 2.2
Concentrações em cobre total típicas de alguns solos de diferentes materiais originários
(adaptado de BAKER, 1990)

Solos	Gama de valores (mg Cu/kg)
Solos orgânicos (Histossolos)	15 - 40
Solos de textura arenosa (Arenossolos, Podzóis)	2 - 10
Solos de textura franco-argilo-limosa de xistos (Gleissolos, Cambissolos, etc.)	40
Solos de textura argilosa desenvolvidos em rochas argiláceas (Gleissolos)	10 - 27
Solos de textura franca desenvolvidos em rochas basálticas (Cambissolos e outros)	40 - 150

Contudo, nas proximidades de siderurgias e em áreas de extração mineira, por exemplo, encontram-se concentrações bastante mais elevadas de cobre nos solos, podendo estes apresentar reduzida, ou mesmo nenhuma, actividade enzimática (TYLER, 1974; 1976). Só a produção mineira de cobre até ao momento é estimada, a nível mundial, em 307×10^6 ton, tendo ocorrido, já neste século, cerca de 81 % desta produção, dos quais 27 % na década de 70 (NRIAGU, 1979b). De facto, em 1700, os minérios de cobre continham mais de 13 % deste elemento, em 1900 os que continham 2.5 % estavam a ser explorados e, em 1970, já eram os que tinham 0.25 % de Cu que estavam nesta situação, dado que os jazigos mais ricos já se encontravam exauridos (BOWEN, 1979).

A actividade mineira e siderúrgica é, de facto, responsável pelo enriquecimento e contaminação dos solos com cobre, quase sempre associado à contaminação com outros metais pesados (THORNTON, 1979). O seu efeito poluente faz-se sentir durante largos períodos de tempo, mesmo após a cessação das actividades, sendo responsável pela vegetação esparsa que normalmente ocorre e que promove a potenciação do efeito erosivo do vento e das águas de escorrência das minas (TILLER e MERRY, 1981). No Japão, a utilização de águas contaminadas com cobre de origem mineira e industrial levou à poluição de grandes áreas de arrozais, tendo-se verificado decréscimos nítidos nas produções (TILLER e MERRY, 1981 citando MORISHIMA e OKA, 1977).

Ressalvando a imprecisão das quantificações, BOWEN (1979) tentou fazer um balanço do cobre em solos de dois tipos de ambiente: i) não perturbado e coberto com vegetação climática, ii) moderadamente contaminado e permanentemente cultivado. Para ambas

as situações, existiam condições temperadas, uma precipitação média anual de 660 mm (média mundial) e uma produção média determinada (Quadro 2.3). Concluiu que, no primeiro caso, a taxa de circulação biológica do cobre excede a taxa de circulação geológica. Quanto à segunda situação, solos moderadamente contaminados, concluiu que as entradas igualam, de forma grosseira, as saídas do sistema, e as entradas de cobre através de deposições atmosféricas constituem um dos principais factores na manutenção dos teores deste elemento.

Quadro 2.3
Balanço do cobre em solos de dois tipos de ambiente (adaptado de BOWEN, 1979)

ENTRADAS (mg Cu/m ² /ano)		SAÍDAS (mg Cu/m ² /ano)	
solos não perturbados e cobertos com vegetação climática			
meteorização das rochas	1.3	volatilização *	-
precipitação e poeiras	1.5	drenagem **	0.7
decomposição da folhada	8.0	produção de biomassa	8.0
solos moderadamente contaminados e permanentemente cultivados			
meteorização das rochas	1.3	volatilização *	-
precipitação e poeiras	12.0-23.0	drenagem	0.7
fertilizantes	0.16	exportação realizada pelas culturas	3.0-15.0
decomposição da folhada e biomassa deixada no solo *	-		

* desprezada; ** assumida como correspondendo a 35 % da precipitação

No Quadro 2.4 apresentam-se discriminadas as principais fontes emissoras de cobre, bem como a sua contribuição anual para a quantidade média descarregada nos solos (NRIAGU e PACYNA, 1988). Do seu valor médio, 2×10^9 kg Cu/ano (dados de 1983/84), 25 % são devidos a materiais finos residuais resultantes da exploração mineira e, cerca de 29 %, a escórias e resíduos de siderurgias.

Apesar da grande variedade de actividades industriais responsáveis pela deposição de cobre nos solos, as principais fontes consistem nas cinzas resultantes da combustão do carvão e resíduos de diferentes produtos comerciais (NRIAGU e PACYNA, 1988).

Embora a uma escala global, as lamas resultantes do tratamento de águas residuais não representem uma fonte particularmente importante de cobre para o solo, a uma escala local podem ser uma das principais formas de contaminação (BAKER, 1990). O tipo de

efluentes que afluem à estação de tratamento, o processo de tratamento e a época do ano, condicionam obrigatoriamente os teores em metais pesados que ocorrem nas lamas produzidas. Sabe-se que, por exemplo, os efluentes das actividades de fundição, da produção de ligas metálicas e galvanoplastias são extremamente ricos em cobre (PURVES, 1985) e que os processos convencionais de tratamento secundário conseguem atingir eficiências de remoção para o Cu (bem como para o Cd, Cr, Pb e Zn), entre 70 e 90 %, apesar de muito variável (LESTER, 1983). Assim, ainda que não tenha grande significado apontar valores médios de metais nas lamas (PURVES, 1985), refere-se, a título ilustrativo, o valor de 1230 mg Cu/kg p.s., como o teor médio em cobre, estimando por BAKER (1990), para as lamas da Europa.

Quadro 2.4
Emissões mundiais de cobre para os solos
(adaptado de NRIAGU e PACYNA, 1988)

Fonte	Gama de valores em cobre (10 ⁶ kg/ano)
Resíduos agrícolas e alimentares	3 - 38
Resíduos de animais, estrumes	14 - 80
Troncos e outros resíduos florestais	3.3 - 52
Resíduos sólidos urbanos	13 - 40
Lamas de estações de tratamento de águas residuais municipais	4.9 - 21
Resíduos orgânicos vários, incluindo excreta	0.04 - 0.61
Resíduos sólidos, metais	0.95 - 7.6
Cinzas de carvão (volantes e de fundo)	93 - 335
Fertilizantes	0.05 - 0.58
Turfa (usos agrícolas e como combustível)	0.15 - 2.0
Resíduos de diferentes produtos comerciais	395 - 790
Deposições atmosféricas	14 - 36
Materiais finos residuais resultantes da exploração mineira	262 - 787
Escórias e resíduos de siderurgias	395 - 790
TOTAL DE ENTRADAS NO SOLO	1 198 - 2944

De facto, se a aplicação de lamas e composto ao solo pode ser encarada como uma valorização destes resíduos (contribuindo para o aumento do teor de matéria orgânica do solo, fornecendo nutrientes, promovendo a melhoria de determinadas propriedades

físicas e químicas do solo, tais como, porosidade, capacidade de retenção para a água, estabilidade dos agregados, capacidade de troca catiónica) (KELLEY et al., 1984), existem desvantagens várias, que exigem ponderação. Muitos estudos se têm desenvolvido com o objectivo de aprofundar os efeitos potencialmente tóxicos dos metais veiculados ao solo por esta via, a sua persistência e biodisponibilidade (L'HERMITE (Ed.), 1991; DAVIS et al. (Eds.), 1986; PURVES, 1985; BERGLUND et al. (Eds.), 1984; CATROUX et al. (Eds.), 1982; L'HERMITE e OTT, (Eds.), 1981), não estando estes ainda completamente esclarecidos, uma vez que são complexas as reacções a que os metais ficam sujeitos após a aplicação destes produtos ao solo.

Os pesticidas representam também uma fonte importante de cobre para os solos de uso agrícola. Já no século passado este elemento era utilizado no controlo químico das infestantes. Até 1950, aproximadamente, o cobre era veiculado na forma inorgânica (calda bordalesa, carbonato de cobre, óxido cuproso, etc.) e a partir dessa data também, e principalmente, em produtos organo-cúpricos, associando um fungicida orgânico do grupo dos tiocarbamatos a um sal de cobre (sulfato, oxiclureto, carbonato) (QUINCHE, 1985). Os tratamentos repetidos ao longo dos anos na vinha, citrinos e outras fruteiras, lúpulo, batateira e hortícolas levaram não só à acumulação de cobre no solo, como também a insucessos nas culturas neles praticados, principalmente em ensaios de reconversão (DIAS, 1991).

De facto, a elevada concentração de cobre que por vezes é encontrada em solos agrícolas (de 110 até mesmo 1500 mg Cu/kg) está sobretudo associada com a utilização de fungicidas (a calda bordalesa veicula cerca de 70×10^6 kg Cu/ano), verificando-se, em muitas situações, fitotoxicidade (BAKER, 1990), nomeadamente na vinha (MAGALHÃES et al., 1985). O pH parece ser o parâmetro que controla a ocorrência destas situações, pensando-se que o abaixamento de uma unidade promove o aumento da solubilidade do metal por um factor de 10 (FÖRSTNER, 1988). A título de exemplo, refere-se a fitotoxicidade promovida pelo cobre em espinafres cultivados após pessegueiros que tinham recebido numerosos tratamentos cúpricos: com teores em cobre de troca no solo de 100 a 130 mg/kg e pH de 4.5 a 4.7, os sintomas eram claros, ao passo que os mesmos não se verificaram com teores de 80 a 110 mg Cu/kg solo e pH de 5.9 a 6.2. (DROUINEAU e MAZOYER, 1953). Apesar da calagem poder ser o tratamento para as situações de toxicidade (DELAS e DARTIGUES, 1970), quando o teor em cobre é muito elevado, nem mesmo ela as consegue suprimir (JUSTE, 1970). É pois necessário avaliar os efeitos residuais do cobre, uma vez que, quase todo o que for aplicado, tenderá a ficar retido nos primeiros 10 a 15 cm do solo (LOUÉ, 1987).

Também os solos onde se incorporam resíduos sólidos e líquidos produzidos em suinicultura intensiva apresentam um potencial risco de toxicidade. De facto, estes resíduos apresentam teores elevados em cobre, até mesmo superiores a 1000 mg Cu/kg p. s. (e Zn) (PURVES, 1985), uma vez que, desde os anos 50, é prática comum adicionar este elemento (juntamente com o Zn) à dieta destes animais, que o excretam em cerca de 80-95 % (THORNTON, 1979). Este suplemento nutricional permite alcançar maiores ganhos de peso diário, bem como maior eficiência de utilização da ração, existindo uma directiva da CEE, de 1972, que permite concentrações máximas até 200 mg Cu/kg p.s., sendo corrente a utilização destes valores (PURVES, 1985). No caso de França, segundo uma estimativa de GODIN (1983), 25 % dos solos poluídos por metais pesados, e nomeadamente cobre e zinco, no prazo de cinquenta anos, sê-lo-ão devido aos resíduos sólidos e líquidos de suiniculturas.

O balanço de cobre na agricultura dinamarquesa foi, tentativamente, estabelecido por DAM KOFOED (1980). Este autor concluiu que, considerando os valores médios dos estrumes, efluentes de suiniculturas, lamas industriais de, respectivamente, 86, 265 e 1477 mg Cu/kg p.s., o balanço era positivo, da ordem dos 330 g Cu/ha/ano que se acumulam nos primeiros centímetros do solo. Apesar deste valor não apresentar problemas, mesmo a médio prazo, o mesmo autor ressalta a importância da vigilância que deve ser mantida em áreas onde este balanço é francamente mais elevado, uma vez que os teores em cobre das plantas podem aumentar e tornarem-se prejudiciais para os animais, particularmente para os ovinos. De facto, embora em muitos casos os níveis não sejam suficientemente elevados para provocar problemas agudos de toxicidade, o aumento das concentrações no solo e na cadeia alimentar podem ter efeitos significativos a longo prazo, uma vez que tanto a produtividade das culturas como a sua composição pode ser afectada (ALLOWAY, 1990). Segundo HOVMAND (1984), se se mantiverem as taxas actuais de aplicação de cobre, será de esperar, em poucos anos, a duplicação das suas concentrações em alguns solos de uso agrícola.

Admitindo que a totalidade de metais (incluindo o cobre) entrada no sistema solo se dispersa uniformemente por uma área cultivada de 16×10^{12} m², a taxa anual de cobre aplicada ronda os 50 g/ha (NRIAGU e PACYNA, 1988). Contudo, tendo em conta que cada solo tem uma capacidade limitada de retenção de metais, e considerando que as taxas de aplicação se mantêm, verificar-se-ão, e verificam-se já, casos de contaminação cada vez mais frequentes, o que é particularmente grave dado que a tecnologia de descontaminação de solos não está ainda afinada (NRIAGU e PACYNA, 1988).

2.5 - NOS ORGANISMOS VIVOS

O cobre, pelo papel que desempenha na fisiologia das plantas e animais, é um elemento essencial ao desenvolvimento de ambos, incluindo o Homem (BOWEN, 1979; KLOKE et al., 1984), tornando-se tóxico para todos os organismos quando em elevadas concentrações (HOVMAND, 1984; BÄÄTH, 1989). Contudo, o conhecimento da existência do cobre nos organismos vivos é recente. Na Fig. 2.1 apresenta-se uma perspectiva histórica resumida da evolução do estudo deste elemento.

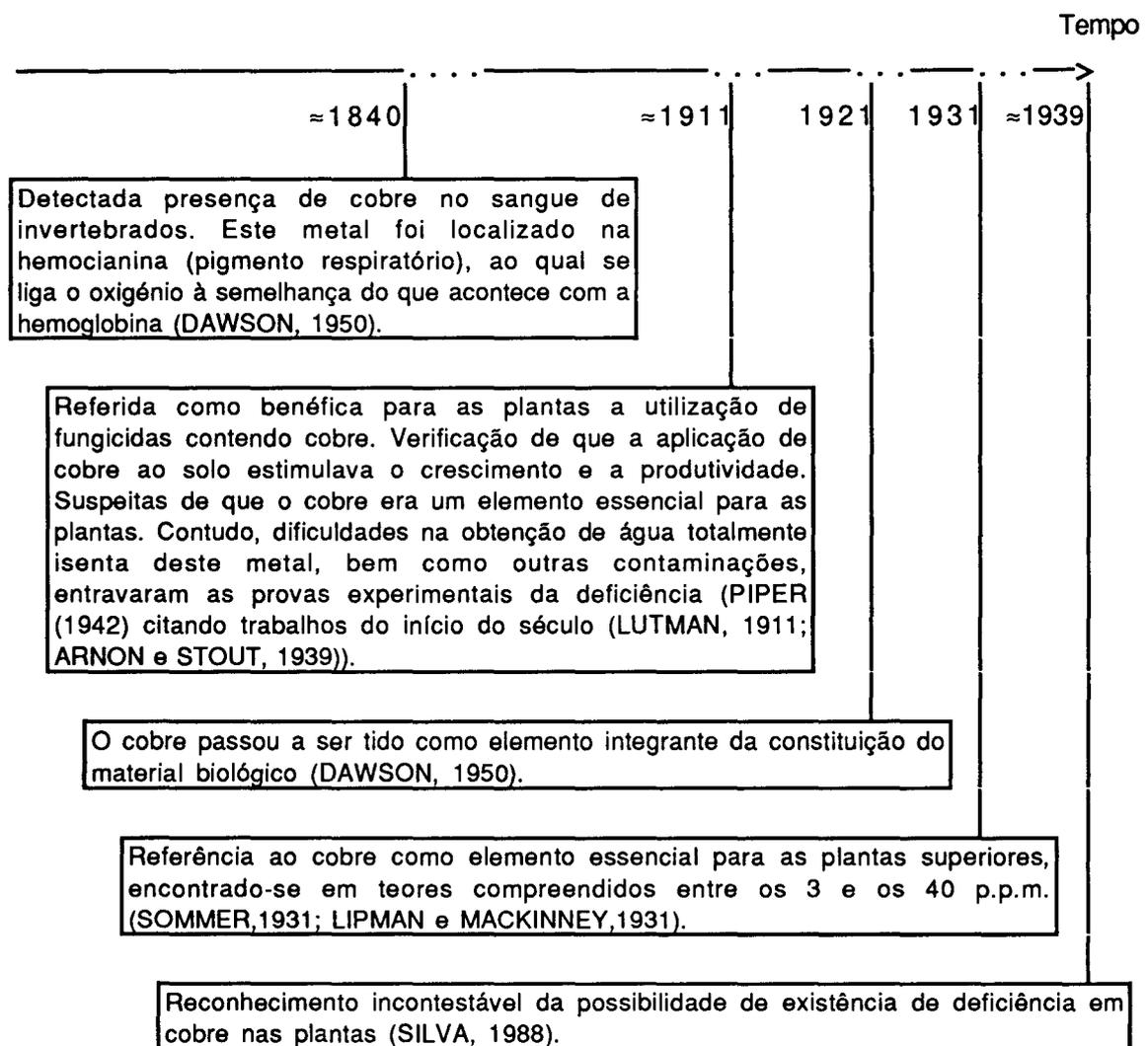


Figura 2.1 - Breve evolução do estudo do cobre nos organismos vivos

2.5.1 - NA PLANTA

O cobre, para além de fazer parte de moléculas pequenas, como as porfirinas, é ainda parte integrante de moléculas de elevado peso molecular, como proteínas e enzimas. De facto, são conhecidas mais de trinta metaloenzimas contendo cobre e este número tende a crescer, apresentando algumas delas funções ainda desconhecidas (BOWEN, 1979). Assim, este elemento desempenha importantes funções estruturais e metabólicas (catalíticas), tendo ainda um papel de relevo no transporte de electrões, nomeadamente, nos processos respiratórios e fotossintéticos.

As taxas de absorção do cobre pelas plantas são das mais baixas de todos os elementos essenciais (BAKER, 1990), verificando-se que a gama de valores para o seu desenvolvimento normal se situa entre 0.01 e 0.10 mg Cu/l; concentrações inferiores a 0.01 mg/l levam ao aparecimento de deficiências, enquanto que valores superiores a 0.5 mg/l induzem toxicidade (BOWEN, 1979). Na vizinhança da raiz, a maior parte do cobre está na forma de complexos orgânicos pensando-se, no entanto, que este se dissocia antes de ser absorvido pelas plantas (LOUÉ, 1987), nomeadamente como ião $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solos ácidos e $\text{Cu}(\text{HO})_2$ em solos neutros e alcalinos (BAKER, 1990). O Cu e o Zn competem pelos mesmos locais de absorção radical (BOWEN, 1979), podendo os iões Ca^{2+} , K^+ e NH_4^+ também reduzir a absorção do cobre (BAKER, 1990). Contudo, é o pH da solução do solo que controla todos os parâmetros relacionados com a absorção do cobre pelas raízes das plantas (BAKER, 1990).

O cobre é um elemento relativamente pouco móvel nas plantas, ocorrendo contudo a sua translocação quer no floema, quer no xilema (BAKER, 1990). Já em 1966 se verificou que as aplicações foliares de CuSO_4 ou de calda bordalesa evitavam o aparecimento de deficiências em cobre nas plantas, o que demonstra a sua mobilidade quando aplicado em pulverizações (LOUÉ, 1987).

Nas folhas, cerca de 70 % do cobre encontra-se nos cloroplastos, na forma de proteínas complexas, participando em vários locais da cadeia fotossintética (LOUÉ, 1987), intervindo, por exemplo, a proteína cloroplástica, plastocianina, no fluxo de transporte de electrões entre os fotossistemas. Outras proteínas como a citocromo oxidase, ascorbato oxidase, polifenol oxidase, participam em reacções de oxidação-redução, facto que confere ao cobre um papel essencial no metabolismo (SILVA, 1988). Por outro lado, o cobre intervém na fixação simbiótica do azoto e no processo de formação da lenhina, influencia a resistência a doenças e, através dos seus efeitos na viabilidade do pólen, afecta a produção de grão (LOUÉ, 1987). O cobre pode ainda estar presente na

forma de ião livre, funcionando como activador de certos processos metabólicos como, por exemplo, a biossíntese de proteínas (MENGEL e KIRKBY, 1982).

Se a deficiência em cobre nas plantas afecta numerosos processos fisiológicos, o excesso em cobre é prejudicial ao desenvolvimento radical, induz cloroses férricas (LOUÉ, 1987) e afecta a estrutura das membranas (MENGEL e KIRKBY, 1982).

Em condições normais, dado o forte poder de fixação do cobre pelo solo, não é vulgar a ocorrência de toxicidade do cobre. No entanto, em condições particulares, nomeadamente em solos derivados de rochas-mãe ricas em cobre, ou em solos submetidos à aplicação de calda bordalesa durante longos períodos, é possível verificarem-se efeitos de fitotoxicidade (LOUÉ, 1987).

As toxicidades relativas ao cobre são também de esperar em solos muito ácidos, onde os iões Cu^{2+} estão bastante menos imobilizados devido à adsorção e são mantidos disponíveis em grandes quantidades (DROUINEAU e MAZOYER, 1962). Em solos arenosos ácidos, os fenómenos de toxicidade podem resultar de aplicações da ordem de 10 kg Cu/ha (LOUÉ, 1987).

2.5.2 - NOS ANIMAIS

Nos animais existem numerosas enzimas com função oxidase que encerram o cobre, tais como a tirosinase, lacase, ácido ascórbico oxidase, citocromo oxidase. A tirosinase, em particular, actuando ao nível da transformação da tirosina em melanina, faz com que o cobre desempenhe um papel na pigmentação da pele e dos pêlos (LOUÉ, 1987).

Se, nos animais, as deficiências em cobre se traduzem, nomeadamente, em inapetência, problemas no crescimento e engorda, baixa na produção de leite, anemia, problemas ósseos, nervosos e cardíacos, diarreias, descoloração de pêlo e, nos ovinos, na perda de ondulação da lã (LAMAND, 1975), a toxicidade também se pode verificar. Os animais monogástricos são menos susceptíveis que os ruminantes e os ovinos os mais sensíveis (PÉRIGAUD et al., 1972).

2.5.2.1 - Seres humanos

Para os seres humanos e de acordo com a O.M.S., os requisitos diários em cobre são de 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso para as crianças e de 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso para os adultos. BOWEN (1979)

refere que, relativamente à dieta humana, valores de 175 a 250 mg Cu/dia são letais; 0.3 mg Cu/dia são insuficientes, considerando como normais teores entre 0.5 e 6.0 mg Cu/dia. Segundo NORDBERG (1990), a quantidade de cobre diária normalmente ingerida (entre 1 e 3 mg) é adequada, sendo parte dela veiculada através da água.

Apesar dos teores em cobre das águas (subterrâneas e superficiais) não excederem, em média, alguns $\mu\text{g/l}$, foram já detectados valores rondando os 100 e até mesmo os 10000 $\mu\text{g Cu/l}$ em águas de abastecimento público após período de estagnação noturno em condutas contendo cobre, tendo havido condições para a ocorrência de fenómenos de corrosão (NORDBERG, 1990; ALAM e SADIQ, 1989).

O cobre tem, em média, um tempo de residência no corpo humano de 800 a 1600 dias, consoante os órgãos (NRIAGU, 1979b; BOWEN, 1979), sendo ligado e regulado pela ceruloplasmina, enzima presente no sangue (NORDBERG, 1990). O cobre não faz parte da hemoglobina, mas é necessário à sua formação, graças a uma utilização correcta do ferro, tendo ainda um papel essencial na hematopoiese, formação do sangue a partir da medula óssea (LOUÉ, 1987).

A absorção de cobre pelo tracto gastrointestinal é influenciada pelo nível já existente deste metal, o qual é por sua vez regulado pela metalotionina na mucosa gastrointestinal e por uma taxa limitante de ligações no plasma sanguíneo. Em média, aproximadamente 50 % do cobre ingerido é absorvido (NORDBERG, 1990).

A doença de Menkes, doença cromossómica ligada ao cromossoma X (HARRISON'S, 1980), leva a que a absorção seja apenas de cerca de 12 %, o que causa a existência de baixos níveis de cobre nos tecidos, seguida de sintomas de deficiência (NORDBERG, 1990), tais como retardamento mental severo, instabilidade térmica, cabelo encaracolado ("kinky hair"), "arterial tortuosity" (HARRISON'S, 1980).

Em pacientes com a doença de Wilson, doença autossómica recessiva, devido a deficiências de metabolismo há falta de proteínas, pelo que as concentrações de ceruloplasmina são extremamente baixas, levando a que mesmo os teores normais de ingestão de cobre se acumulem patologicamente em tecidos, causando danos em órgãos como o cérebro, fígado e rins (HARRISON'S, 1980).

A ingestão de alimentos ou bebidas contendo elevados teores em cobre podem causar perturbações gastrointestinais agudas com náuseas, epigastrias, vômitos, hematemeses (vômitos de sangue) e melenas (sangue nas fezes) (HARRISON'S, 1980).

Doses tão baixas como 10-15 mg de Cu são passíveis de provocar estes efeitos, apesar da dose emética ser, normalmente, de 25 a 75 mg de Cu (NORDBERG, 1990). Segundo NORDBERG (1990), a diarreia em bebés e crianças pode ser atribuída à ingestão de água de abastecimento contendo 1 mg Cu/l, relação esta ainda incerta e a necessitar confirmação.

O mesmo autor refere que, na Índia, foram já descritos vários casos de cirrose hepática em crianças (Indian Childhood Cirrhosis-ICC). Esta doença, normalmente fatal, tem sido observada em indivíduos com idades compreendidas entre um e três anos, nos quais se encontraram níveis elevados de cobre no fígado. A responsabilidade destes teores tem sido, em parte, atribuído ao latão dos utensílios de cozinha utilizados. Na Alemanha, foram diagnosticados alguns casos de uma doença semelhante à ICC, em crianças até 13 meses de vida, sendo os níveis elevados de cobre do fígado atribuídos, em parte, à concentração de 2-3 mg Cu/l da água utilizada na preparação dos seus alimentos. Em Itália também foi descrito um destes casos de cirrose, mas em criança de 10 anos de idade (NORDBERG, 1990).

3 - COMPORTAMENTO DO COBRE NO SOLO

3.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A DINÂMICA DOS METAIS

O solo é um sistema extremamente complexo, uma vez que, para além de composto pelas fases sólida, líquida e gasosa possui ainda, em cada uma delas, substâncias orgânicas e inorgânicas bem como compostos activos e inertes. Esta heterogeneidade influencia de forma extremamente marcada as suas propriedades físicas, químicas e biológicas, tendo um efeito directo no transporte de solutos e sorção de constituintes (TRAVIS e ETNIER, 1981).

Da fase sólida, são as suas propriedades relacionadas com a solubilidade e capacidade adsorvente que têm maior interesse nos fenómenos químicos e electroquímicos que ocorrem no solo, a curto-médio prazo. A fase líquida, por sua vez, coloca em contacto as diferentes superfícies e permite a ocorrência do fluxo de massa e difusão, bem como de reacções químicas (BOLT e BRUGGENWERT, 1978).

Uma vez que os compostos existentes são termodinamicamente instáveis, ocorrem, espontaneamente, um conjunto de reacções e interacções entre os diferentes constituintes do solo, que se esquematizam na Fig. 3.1.

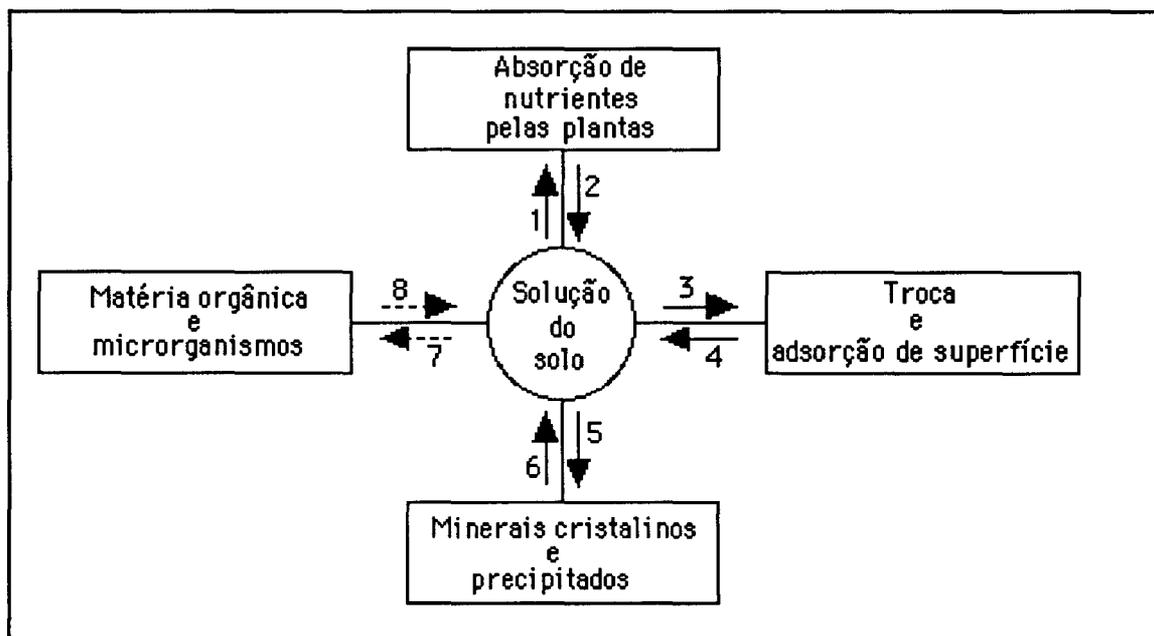


Figura 3.1 - Representação esquemática do equilíbrio dinâmico que ocorre nos solos (LINDSAY, 1972)

De acordo com a Fig. 3.1, as plantas, ao removerem um determinado nutriente (reacção 1), levam a que se registre uma queda na concentração do mesmo. Se esse nutriente se encontrar retido no complexo de troca do solo, parte desse nutriente adsorvido é libertado (reacção 4), de forma a restabelecer-se o seu nível na solução. A diminuição desse mesmo nutriente na solução causa também a dissolução de minerais cristalinos e outros precipitados (reacção 6) de maneira a serem repostos os seus teores na solução do solo e a resaturação dos locais de troca do solo (reacção 3). Os microrganismos podem também competir e remover nutrientes para satisfação das suas actividades metabólicas (reacção 7) ou, durante a decomposição dos materiais orgânicos, podem libertar-se nutrientes para a solução do solo (reacção 8). As reacções 7 e 8 encontram-se referenciadas a tracejado de forma a indicar que os microrganismos estão muitas vezes envolvidos nestas reacções e que as relações de equilíbrio podem ser modificadas pelas suas relações energéticas de metabolismo (LINDSAY, 1972).

Os mecanismos de ligação dos metais aos constituintes do solo são, pois, múltiplos e variam com as características físicas, químicas e biológicas do solo (ALLOWAY e JACKSON, 1991). A adsorção é um dos processo chave no controlo da concentração de iões e complexos metálicos na solução do solo. Pela sua importância, desenvolve-se de seguida, fazendo ainda referência ao processo de precipitação versus adsorção e aos efeitos de complexação metal-ligando.

3.1.1 - MECANISMOS DE LIGAÇÃO

3.1.1.1 - Adsorção

Na interface entre as fases sólida e líquida ocorrem importantes interacções, podendo-se falar de uma fase de superfície. As interacções que se verificam, são o resultado da alteração da estrutura atómica de ambos os lados do plano de contacto. As moléculas de água, por exemplo, ao penetrarem numa estrutura sólida, enfraquecem as ligações electrostáticas e provocam dissociação, fazendo com que os átomos sejam separados e recobertos pelas moléculas do meio, dando origem às cargas de superfície. Os iões da solução estão livres e sujeitos a dois tipos de tendência: i) condição de energia mínima (adsorção) e ii) condição de entropia máxima (difusão). A resultante destas duas tendências obedece à condição de mínima energia livre do sistema, que conduz a uma zona de acumulação difusa dos iões, cuja distribuição obedece à equação de Boltzman (BOLT, 1978).

A adsorção de cationes metálicos pelas fases sólidas do solo pode envolver a formação de complexos superficiais de esfera, quer interna quer externa*, ou apenas a simples acumulação de um aglomerado de iões próximo da superfície, sem que, na realidade, ocorra a formação de qualquer complexo (SPOSITO, 1984). Por outras palavras, a adsorção consiste num processo através do qual ocorre uma acumulação líquida de uma substância numa fronteira entre partículas sólidas e a solução do solo, envolvendo mecanismos de i) troca iónica (adsorção não específica) e/ou ii) adsorção específica.

i) Troca Iónica

O mecanismo de troca iónica nos solos consiste num processo reversível pelo qual os iões retidos, por ligações electrostáticas, na superfície de uma fase sólida, são permutados com quantidades equivalentes de iões em solução numa fase líquida (ou de uma fase sólida em contacto com a primeira, no caso de trocas de contacto) (COSTA, 1979).

No estabelecimento do equilíbrio de troca cationica nos solos, a capacidade dos cationes competirem para as posições de troca é determinada pela sua força de atracção (função da valência e grau de hidratação) e pela sua concentração efectiva na solução do solo. Em geral, a força de atracção dos cationes de troca mais comuns respeita a ordem $Al^{3+} > Ca^{2+} = Mg^{2+} > k^+ = NH_4^+ > Na^+$, não sendo o H^+ referido, uma vez que é atraído para as partículas do solo com uma força diferente, dependendo da origem da carga negativa (HAUSENBULLER, 1985).

Em muitos horizontes superficiais do solo, 10 a 90 % da capacidade de troca cationica (T) é, normalmente, devida aos grupos funcionais da matéria orgânica (ELLIS, 1985; ARNOLD, 1978).

No que respeita à capacidade de troca aniónica, esta é essencialmente atribuída às cargas positivas que se desenvolvem à superfície das partículas de argila, em condições de forte acidez. Este efeito é mais evidente nas argilas que apresentam menor carga

* Entende-se por **complexo de esfera interna** e por **complexo de esfera externa**, o complexo que se forma entre um grupo funcional superficial e uma unidade molecular, sem interposição de nenhuma molécula de solvente ou interposição de, pelo menos, uma molécula de solvente, respectivamente. Os primeiros envolvem ligações iónicas ou covalentes, ou combinações das duas e, os segundos, mecanismos de ligação electrostáticos que, como regra geral, os torna menos estáveis. Aos primeiros associa-se a noção de adsorção específica e, aos segundos, adsorção não específica (SPOSITO, 1984).

eléctrica, como a caulinite e hidróxidos, uma vez que os grupos de minerais de argila 2:1, com elevada carga negativa permanente, repelem fortemente os aniões. Dos iões Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^- e $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, os dois primeiros parecem ser muito fracamente retidos, sendo facilmente deslocados por outros (HAUSENBULLER, 1985).

II) Adsorção específica

No processo de adsorção específica os metais estabelecem ligações covalentes com determinados grupos funcionais de superfície das argilas, da matéria orgânica e/ou dos óxidos de ferro, alumínio e manganês. Este processo é fortemente dependente do pH e está relacionado com a hidrólise dos iões metálicos, verificando-se que os metais mais susceptíveis de formar complexos hidroxilo são adsorvidos especificamente numa maior extensão (ALLOWAY, 1990).

O comportamento de diferentes iões relativamente à adsorção pode ser avaliado através do conhecimento do valor da constante de equilíbrio (pK) da reacção em que participam, verificando-se que, com a diminuição do valor de pK, a adsorção específica aumenta. As expressões 3.1 e 3.2 representam, esquematicamente, reacções de adsorção específica em que M^+ = catião e L^- = anião (SCHULTHESS e SPARKS, 1989).



3.1.1.2 - Precipitação. Precipitação versus adsorção

A precipitação pode ser definida como a acumulação de um ião ou composto formando uma nova fase sólida. Por outro lado, a adsorção consiste na acumulação líquida de um ião ou composto numa interface (EVERETT, 1972). Assim, ambos os processos implicam a perda de material da fase de solução aquosa, mas diferem pois um deles passa-se essencialmente a duas dimensões e o outro a três dimensões (COREY, 1981). Para a interpretação da perda de um determinado ião ou composto da solução do solo como processo de adsorção, é pois fundamental compreender o fenómeno que ocorre à superfície das partículas. Contudo, a distinção entre estes dois fenómenos torna-se menos clara pois as ligações químicas formadas em ambos podem ser similares e os precipitados mistos podem ser sólidos não homogéneos com um componente limitado a uma fina camada exterior devido à deficiente difusão que se verifique. Nos solos, o problema da diferenciação entre adsorção e precipitação complica-se grandemente, uma vez que (SPOSITO, 1984):

- novas fases sólidas podem precipitar homoganeamente nas superfícies das fases sólidas existentes e
- os sólidos alterados podem proporcionar superfícies para fases mais estáveis, nas quais se transformam quimicamente.

Por estas razões, muitas vezes utiliza-se o termo sorção quando se verifica a perda de material da solução, mas se desconhece o processo exacto da remoção (SPOSITO, 1984).

3.1.1.3 - Efeitos de complexação metal-ligando

As substâncias húmicas da fase sólida (ex: ácidos húmicos), para além das reacções de troca catiónica, têm a capacidade de formar complexos metálicos. Os ligandos orgânicos de baixo peso molecular podem, inclusivé, formar complexos solúveis, impedindo-os de ser adsorvidos, nomeadamente pelos óxidos, ou de precipitar (ALLOWAY, 1990; McBRIDE, 1981).

Os efeitos de complexação metal-ligando, no que respeita à adsorção de catiões metálicos pelos constituintes do solo, podem ser classificados em quatro categorias (BENJAMIN e LECKIE, 1981):

- 1) o ligando tem elevada afinidade para o metal formando com ele um complexo solúvel que, por sua vez, tem alta afinidade para o adsorvente;
- 2) o ligando tem elevada afinidade para o adsorvente sendo adsorvido. O ligando adsorvido tem alta afinidade para o metal;
- 3) o ligando adsorvido tem elevada afinidade para o metal formando com ele um complexo solúvel que, por sua vez, tem baixa afinidade para o adsorvente;
- 4) o ligando tem elevada afinidade para o adsorvente sendo adsorvido. O ligando adsorvido tem baixa afinidade para o metal.

Uma 5ª categoria poderia ser: o ligando tem baixa afinidade quer para o metal, quer para o adsorvente, logo tem pouco ou nenhum efeito na adsorção do metal (por exemplo, ClO_4^- a pH superior ao ponto de carga zero do sólido adsorvente).

3.1.2 - FACTORES INTERFERENTES

3.1.2.1 - Reacção do solo

O pH é preponderante no controlo do comportamento químico dos metais, uma vez que regula processos tais como precipitação/solubilização, adsorção/dessorção,

influenciando de forma indirecta a concentração de substâncias com propriedades complexantes na solução do solo (JAPENGA e HARMSSEN, 1990). Em geral, os catiões metálicos apresentam maior mobilidade em condições de acidez, verificando-se que, quando se aumenta o pH recorrendo à calagem, os metais se tornam menos biodisponíveis (ALLOWAY, 1990).

Apesar dos valores de pH serem afectados por variações do potencial redox, os solos possuem alguns agentes/mecanismos que permitem, em certa medida, contrariar esta tendência (iões hidróxido, carbonatos, CO₂ e reacções de troca catiónica). No entanto, mesmo com estes agentes/mecanismos de tamponização, devido ao facto de se tratar de um sistema tão heterogéneo, o pH do solo pode variar significativamente (ALLOWAY, 1990).

3.1.2.2 - Condições de oxidação e redução

As condições redox são controladas pela actividade dos electrões livres na fase aquosa e podem ser expresso pelo valor de pE ou pela Eh. Valores positivos elevados de Eh favorecem a presença de espécies oxidantes e valores baixos ou negativos estão associados a espécies reduzidas. O efeito combinado das condições de Eh e pH têm uma acção importante na forma e biodisponibilidade dos catiões metálicos no solo. De facto, pequenas variações destes factores podem contribuir para uma elevada dissolução ou precipitação de óxidos de ferro, óxidos estes que podem co-precipitar outros iões como, por exemplo o cobre, ou, para pE inferior a 2.0, reduzir os iões sulfato a sulfureto, podendo ocorrer a precipitação de sulfuretos metálicos (ALLOWAY, 1990).

3.1.2.3 - Matéria orgânica

Os colóides orgânicos apresentam, normalmente, valores de capacidade de troca catiónica elevados (entre 100 e 300 me/100 g, superiores aos fornecidos pelos colóides minerais) (COSTA, 1979). Como consequência, a elevação do nível de matéria orgânica no solo tende a aumentar a sua T, o que permite uma maior retenção de catiões metálicos, diminuindo a biodisponibilidade e mobilidade de algumas espécies metálicas (VAN RIEMSDIJK e VAN DER ZEE, 1989; NAND RAM e VERLOO, 1985).

Por outro lado, tal como já referido anteriormente, as moléculas orgânicas de baixo peso molecular (introduzidas com algumas substâncias aplicados ao solo, ou produzidas

fraca mobilidade, verificando-se que esta, nas condições ligeiramente ácidas e oxidantes prevalentes à superfície da crosta, é principalmente controlada pela disponibilidade dos vários tipos de superfícies adsorventes (KRAUSKOPF, 1972).

No entanto, em condições tais como as de má drenagem ou eluviação, o cobre pode estar presente em maiores concentrações em horizontes subsuperficiais do solo. No primeiro caso, característico do processo de gleização, criam-se condições anaeróbias e redutoras que propiciam a libertação do cobre dos constituintes minerais, levando a um aumento do teor em Cu solúvel nos horizontes subsuperficiais. No segundo, o processo de eluviação, nomeadamente a translocação mecânica de partículas de argila e a sua acumulação em horizontes subsuperficiais, pode levar a um aumento do teor em cobre total no horizonte iluvial (THORNTON, 1979). A erosão é também um processo responsável pela redistribuição de partículas que podem conter elevados teores em cobre, particularmente as originárias de regiões mineiras ou de exploração siderúrgica (TILLER e MERRY, 1981).

Na maioria dos casos, dada a afinidade do cobre pelos coloides do solo, ele é relativamente imóvel em condições de drenagem livre (THORNTON, 1979). Estudos de lixiviação, realizados em vários solos agrícolas, apresentam resultados concordantes, conclusivos sobre a dificuldade de lavagem do cobre (TILLER e MERRY, 1981). De entre os micronutrientes, por exemplo, ele é o mais fortemente adsorvido, particularmente devido à sua tendência para formar ligações covalentes (LOUÉ, 1987; KRAUSKOPF, 1972).

Em termos de cobre "total", vários autores referem que não há variação vertical no solo (THORNTON, 1979; McBRIDE, 1981). Em termos de cobre extraível já se verifica uma variação ao longo do perfil. Se os extractantes forem ácidos fracos, alcalis ou agentes orgânicos quelatizantes como o EDTA ou o DTPA, as concentrações são maiores na camada superficial (dado o maior teor em matéria orgânica), decrescendo em profundidade. Para extractantes fortes, o cobre (ocluso nos minerais primários e secundários) aumenta com a profundidade (McBRIDE, 1981).

De facto, a análise do cobre total no solo, apesar de ter sido e continuar a ser muito utilizada, não fornece uma boa indicação da sua disponibilidade. A especiação do cobre no solo é que determina a eventual biodisponibilidade e mobilidade no perfil, com eventuais riscos de contaminação das águas subterrâneas. Neste sentido, existem diversos métodos para a caracterização das diferentes fracções do solo a que o cobre (e outros elementos) pode estar ligado: na fase sólida utilizam-se, geralmente, extracções

químicas, elutriação, filtração e, na fase líquida, técnicas cromatográficas e cálculos computacionais (LAKE et al., 1984).

As extracções químicas, apesar de serem os métodos mais utilizados, apresentam, contudo, o problema da dificuldade de comparação de resultados, dada a diversidade de reagentes utilizados na extracção de uma forma particular de cobre. Inclusive, quando se utiliza o mesmo extractante, verifica-se que a taxa e eficiência da lixiviação é influenciada pelo tipo de amostra (dimensão das partículas), pela duração da extracção, juntamente com o valor de pH, temperatura, força do extractante e proporção material sólido-volume de extractante. Os próprios reagentes químicos podem também alterar a especiação inicial do metal na amostra. Dentro da gama de extractantes existentes, pensa-se que, soluções menos fortes são, provavelmente, mais selectivas para fracções específicas do que reagentes fortes, que podem atacar outras formas, apesar da eficiência global da extracção poder ser inferior (STERRITT e LESTER, 1980).

Assim, consideradas estas limitações e uma vez que não existe ainda um esquema de extracção universalmente aceite, limitar-nos-emos a referir a revisão comparativa de métodos efectuada por LAKE et al. (1984) e a apresentar, a título de exemplo, os esquemas propostos e os resultados alcançados por SHUMAN (1985) e McLAREN e CRAWFORD (1973a).

Estes autores conceberam os esquemas de fraccionamento apresentado nos Quadros 3.1 e 3.2, respectivamente. O primeiro autor, aplicando o seu esquema de extracção sequencial a 16 solos da Geórgia, E. U. A., chegou à conclusão que, nos solos de textura ligeira, o cobre estava principalmente ligado às fracções amorfa e cristalina dos óxidos de ferro, enquanto nos solos de textura fina, o metal se encontrava principalmente nos óxidos de ferro cristalinos, no limo e na argila (SHUMAN, 1985).

Os segundos autores referidos, aplicando o seu procedimento experimental a 24 solos de Inglaterra, chegaram às seguintes conclusões: apesar de haver uma variação considerável nas percentagens de cobre presentes nas várias fracções relativamente ao total, em média, só 1 a 2 % do cobre estava na solução do solo, como catião de troca ou adsorvido especificamente às argilas; 15 % encontrava-se ocluso nos óxidos; 30 % adsorvido especificamente à matéria orgânica e 50 % ocluso na matéria orgânica ou na estrutura da malha cristalina de minerais (McLAREN e CRAWFORD, 1973a; 1973b).

Quadro 3.1
Fraccionamento do cobre no solo segundo SHUMAN (1985)

Fracções de cobre no solo	Extractante
i) como catião de troca	1) $Mg(NO_3)_2$ 1M (pH 7)
ii) ligado à matéria orgânica	2) $\approx NaOCl$ 0.7 M (pH 8.5)
iii) ligado aos óxidos de manganês	3) $NH_2OH.HCl$ 0.1 M (pH 2)
iv) ligado aos óxidos de ferro amorfos	4) $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 0.2 M + $H_2C_2O_4$ 0.2 M (pH 3)
v) ligado aos óxidos de ferro cristalinos	4) + ácido ascórbico 0.1 M
vi) areia	5) $Na_4P_2O_7.10H_2O$ 0.11 M
vii) limo	separação das fracções vii e
viii) argila	viii, seguidas de digestão com HF, HNO_3 e HCl

Quadro 3.2
Fraccionamento do cobre no solo segundo McLAREN e CRAWFORD (1973a)

Fracções de cobre no solo	Extractante (extracção completa)	Extractante (extracção fraca)
i) na solução do solo	1) $Ca Cl_2$ 0.05 M	
ii) como catião de troca	$Ca Cl_2$ 0.05 M	
iii) adsorvido especificamente às argilas à matéria orgânica aos óxidos	2) ácido acético 2.5 % 3) pirofosfato de potássio 1 M	2) 2) e 3)
iv) ocluso nos óxidos	4) ác. oxálico 0.1 M + oxalato de amónia 0.175 M + raios ultravioleta	2) e 3)
v) ocluso na matéria orgânica		4)
vi) na estrutura dos minerais	5) ácido fluorídrico	

O cobre está, assim, presente no solo em muito pequenas quantidades quando em solução e como catião de troca, estando estas em equilíbrio com as formas adsorvidas especificamente, constituindo estas últimas a grande maioria das reservas de cobre "disponíveis" (McLAREN e CRAWFORD, 1973a; 1973b). Os mesmos autores referem a seguinte interligação das fracções de cobre, acrescentando que, quando o pH diminui, o equilíbrio se desloca para a esquerda:

durante a decomposição microbiana) podem actuar como transportadores de certos metais, através da formação de complexos solúveis (JAPENGA et al., 1991).

3.1.2.4 - Minerais de argila

Os minerais de argila têm uma acção marcada nas interacções fases sólida-líquida, devido à elevada superfície específica que apresentam, bem como à carga negativa permanente e temporária (COSTA, 1979). Em condições naturais, as argilas raramente existem na forma característica, tendendo a formar complexos com os colóides orgânicos (e a ligar-se a hidróxidos precipitados), que representam um papel importante no controlo da concentração de iões na solução do solo (ALLOWAY, 1990).

3.1.2.5 - Óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês

Os hidróxidos de alumínio, ferro e manganês são considerados os principais constituintes do solo envolvidos nas reacções de adsorção específica e precipitação. Enquanto condições de redução podem provocar a dissolução dos hidróxidos de manganês e óxidos de ferro libertando os metais, eventualmente co-precipitados, para a solução do solo (ALLOWAY, 1990), um aumento de pH e do teor em oxigénio favorecem a formação de hidróxidos metálicos e outros precipitados metálicos (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984).

3.2 - CASO DO COBRE

O cobre pode ocorrer nos solos em diferentes formas: i) solúvel (na forma iónica e complexada); ii) como catião de troca; iii) adsorvido especificamente; iv) ocluso na fracção óxidos; v) ocluso em resíduos orgânicos e organismos vivos e vi) na estrutura da malha cristalina de minerais primários e secundários (LOUÉ, 1987; BARBER, 1984; McLAREN e CRAWFORD, 1973a).

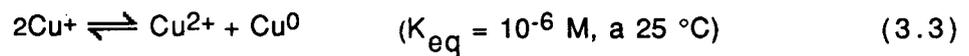
3.2.1 - MOBILIDADE NO PERFIL

Em contraste com a mobilidade a que o cobre pode estar sujeito sob a influência de constituintes orgânicos, a presença de ligações com constituintes inorgânicos conduz, em geral, à sua imobilização. Estes últimos constituintes podem ser considerados como imóveis, à excepção de quando se encontram em suspensão em águas doces ou oceanos (BRUGGENWERT e KAMPHORST, 1982). O balanço do cobre no solo tende, pois, no sentido da

Cu na solução do solo e Cu de troca \rightleftharpoons Cu adsorvido especificamente por materiais inorgânicos \rightleftharpoons Cu adsorvido especificamente pela matéria orgânica

De facto, as quantidades de cobre existentes na solução do solo são, geralmente, inferiores a 0.001 mg/l (KATYAL e RANDHAWA, 1983). Contudo, em condições de capacidade de adsorção reduzida e meio ácido, o cobre pode aí ser mais abundante (LOUÉ, 1987).

Apesar de, nos compostos naturais, o cobre apresentar duas valências, no solo, a forma mais corrente é a de Cu^{2+} ou na de um dos seus numerosos complexos estáveis. A espécie Cu^+ é instável na solução do solo, tendendo a dismutar-se em (PARKER, 1981):



Na maioria dos solos, este metal não aparece nem na forma de óxidos, carbonatos ou sulfatos, uma vez que a concentração de cobre encontrada em grande parte das soluções do solo é muito inferior à que seria mantida pelas solubilidades destes minerais (LINDSAY, 1979). De facto, o teor em cobre da solução do solo decresce com o aumento do pH, devido a uma crescente adsorção (LINDSAY, 1972).

Na Fig. 3.2 apresenta-se a solubilidade de diversos minerais de Cu comparada com a do Cu no solo. Nesta figura, a linha "Cu-solo" representa a reacção seguinte (LINDSAY, 1972):



O valor do log K para este equilíbrio foi determinado, por NORVELL e LINDSAY (1969), para vários solos, sendo de -3.2. A relação precedente pode pois ser expressa da seguinte forma:

$$\text{Cu}^{2+} = 10^{3.2} (\text{H}^+)^2 \quad (3.5)$$

Como o conhecimento das relações de equilíbrio com a solução do solo permite a previsão das relações de solubilidade, a equação (3.5) exprime a concentração aproximada de Cu^{2+} nos solos.

A Fig. 3.3 mostra que a concentração de equilíbrio de cobre mantida pelos diversos óxidos e carbonatos deste metal é mais elevada que as concentrações normais de cobre na solução do solo resultantes da equação anterior; Cu-solo é muito mais retido que os carbonatos e óxidos. A concentração de cobre na solução do solo está muito dependente da adsorção que este elemento sofre nas partículas do solo.

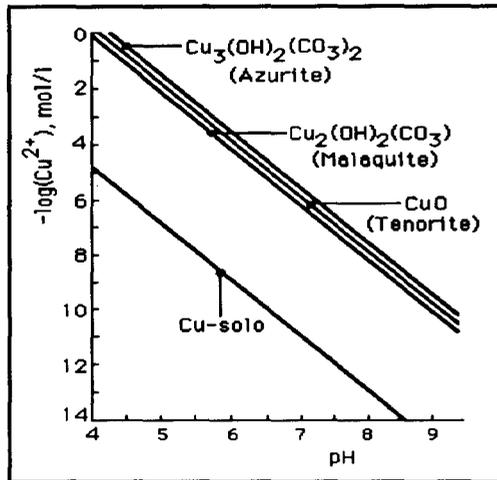


Figura 3.2 - Solubilidade de diversos minerais de cobre comparada com a do cobre do solo (LINDSAY, 1972)

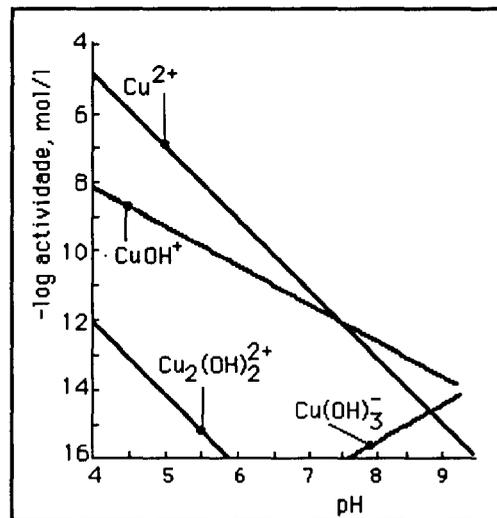


Figura 3.3 - Formas de cobre em solução em equilíbrio com o cobre no solo (LINDSAY, 1972)

A Fig. 3.3 mostra, igualmente, as várias formas de cobre prováveis na solução do solo, em equilíbrio com o complexo "Cu-solo" definido pelas expressões 3.3 e 3.4. Abaixo de pH 7.3, predomina a forma Cu^{2+} , enquanto que, acima deste valor de pH, a forma CuOH^+ é a mais abundante. As formas $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ e $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ estão ainda em menor quantidade, caíndo as espécies $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ abaixo do diagrama (LINDSAY, 1972).

3.2.2 - pH

A variação do pH é, de facto, muito importante na mobilidade/biodisponibilidade do cobre, verificando-se que esta diminui à medida que aquele sobe (DROUINEAU e MAZOYER, 1962). Com a elevação do pH, o cobre vai ocupar parte dos locais de troca catiónica previamente ocupados pelo Al^{3+} e H^+ e, acima de pH 6, o ião hidratado Cu^{2+} é progressivamente hidrolisado (CAVALLARO e McBRIDE, 1980), o que permite uma maior e mais forte adsorção aos constituintes do solo. Para pH superior a 7, grande parte do cobre na solução do solo encontra-se complexado à matéria orgânica. Em solos que sofreram calagem e, em solos calcários, são pois mais comuns as carências em cobre (YOUNTS e PATTERSON, 1964; BOISCHOT e QUILLON, 1952), especialmente nestes últimos devido à precipitação a que o metal fica sujeito (HARTER, 1983).

Em solos ácidos, arenosos, muito lavados, as carências em cobre são também muito prováveis (LOUÉ, 1987), tanto mais que o teor em cobre total e solúvel tende a aumentar dos solos de textura grosseira para os argilosos (SILLANPAA, 1982; 1972).

A sorção do cobre em função do pH foi estudada por muitos autores (GANGAIYA e BACHE, 1988; SANDERS e ADAMS, 1987; HARTER, 1983; SANDERS, 1982; FARRAH e PICKERING, 1976a; 1976b). A título de exemplo referem-se os estudos de KUO e BAKER (1980) que, trabalhando com vários metais, concluíram que a presença do Cu e Zn interferia com a sorção do Cd, uma vez que, para valores de pH elevados, se formaram complexos organo-metálicos, particularmente no caso do cobre. Estes autores referem ainda que, para os solos estudados, a capacidade de troca catiónica é mais importante nos processos de sorção que a quantidade de matéria orgânica presente.

De facto, a adsorção do cobre no solo aumenta directamente com a elevação dos valores de capacidade de troca catiónica, estando pois relacionada com a textura (SILLANPAA, 1982).

A concentração de cobre na solução do solo é muito mais controlada pela adsorção nos hidróxidos e matéria orgânica que pela que ocorre nos minerais de argila (McLAREN et al., 1981).

3.2.3 - MATÉRIA ORGÂNICA

Os constituintes orgânicos influenciam profundamente a mobilidade/biodisponibilidade do cobre no solo, podendo verificar-se o seu transporte ao longo e para fora do perfil, como complexos orgânicos solúveis (STEVENSON e FITCH, 1981; NORVELL, 1972). O transporte depende da força de ligação entre o cobre e os componentes do solo e,

também, da mobilidade dos complexos então formados. Esta última é determinada pelo tamanho dos constituintes orgânicos envolvidos, verificando-se que, ligações fortes do cobre a material orgânico de baixo peso molecular promovem uma maior mobilidade (BRUGGENWERT e KAMPHORST, 1982). A sua importância aumenta substancialmente com a elevação do pH, devido à maior solubilidade da matéria orgânica nestas condições (McBRIDE, 1981), permitindo que, embora a quantidade total de cobre na solução do solo diminua com o aumento de pH, essa diminuição não seja tão acentuada como seria de esperar na ausência destes complexos solúveis (DIAS, 1991).

Mais de 98 % do cobre em solução está complexado com a matéria orgânica (HODGSON et al., 1966). Existem, normalmente, dois tipos de compostos orgânicos solúveis que formam complexos estáveis com o cobre: i) compostos bioquímicos e ii) ácidos fúlvicos.

- i) Os primeiros, com características quelatizantes, tais como ácidos alifáticos simples, aminoácidos, açúcares e polifenóis, são produzidos periodicamente no solo através da actividade microbiana. Estes constituintes têm apenas uma existência transitória e a sua quantidade absoluta flutua em função da síntese e degradação (ELLIS, 1985). Os ácidos orgânicos mais efectivos são hidroxiácidos di e tricarbóxicos, por exemplo, o ácido cítrico. Também os produtos exsudados das raízes incluem uma variedade de ácidos alifáticos (cítrico, tartárico oxálico, málico) capazes de complexar metais (ROVIRA, 1969).
- ii) Os ácidos fúlvicos (maior parte da matéria orgânica solúvel em águas naturais) devem a sua capacidade de complexação à abundância em grupos funcionais que contêm oxigénio, tais como COOH, OH (fenóis, álcoois e enóis) e C=O, podendo os grupos aminados (NH) contribuir também para a sua acidez global (LOUÉ, 1987; STEVENSON, 1982).

O cobre forma com os ácidos fúlvicos complexos mais estáveis do que outros metais. Por exemplo, a pH 5, a adsorção específica a ácidos fúlvicos (originários do horizonte B_h de um Podzol) varia na seguinte ordem: $Mg^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Co^{2+} \approx Mn^{2+} < Ni^{2+} < Fe^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+}$ e, a pH 3.5, apesar da ordem de estabilidade variar para os outros metais, os complexos com cobre mantêm-se como os mais estáveis (SCHNITZER e SKINNER, 1967; 1966). Trabalhos desenvolvidos por CAMERYNCK e KIEKENS (1982) apontam, também, neste sentido. Estes autores (utilizando uma combinação de resinas permutadoras, aniónica e catiónica) identificaram espécies iónicas livres, complexos com carga, espécies neutras e anfóteras, na fracção solúvel em água de um solo arenoso. Concluíram que, a maior parte do Cu e Fe solúveis estavam presentes como complexos estáveis; o Mn preponderava na forma iónica livre e o Zn distribuído pelas duas formas.

Em relação à complexação com ácidos húmicos, devido à abundância em grupos funcionais com oxigénio, o cobre forma também complexos estáveis, dependentes do valor de pH. Por exemplo, a pH 4 e 5, a adsorção específica de diferentes metais a

ácidos desta natureza (originários do horizonte B_h de um Podzol) varia na ordem Fe³⁺ < Mn²⁺ ≤ Pb²⁺ < Cu²⁺ < Zn²⁺ e, a pH 9, na seguinte: Mn²⁺ ≤ Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺ < Zn²⁺ (VERLOO e COTTENIE, 1972).

É de salientar que, embora os ácidos fúlvicos sejam mais eficientes na complexação do cobre que os ácidos húmicos, devido ao menor peso molecular e ao carácter mais ácido dos complexos metálicos que se formam com os primeiros, essa complexação não é tão forte (STEVENSON e FITCH, 1981).

A solubilidade do cobre no solo é também afectada pelo grau de saturação do complexo metálico em cobre. De facto, a ligação do ião Cu²⁺ ao coloide orgânico promove uma diminuição da carga negativa deste, permitindo ainda a ligação de moléculas orgânicas numa estrutura em cadeia. Assim, o complexo metálico é tanto mais insolúvel, quanto maior for a proporção de cobre no complexo orgânico. A precipitação acaba por ocorrer quando as cargas dos grupos funcionais forem todas neutralizadas. Daí que, quando existem teores elevados de cobre na solução do solo, a complexação e eventual precipitação dos complexos metálicos permitem manter o ião Cu²⁺ em níveis não tóxicos (STEVENSON e FITCH, 1981).

3.2.4 - ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

Os óxidos, hidróxidos e as formas hidratadas de alumínio, ferro e manganês fornecem a principal matriz, na qual os metais podem sofrer adsorção, coprecipitar ou estarem oclusos (KINNIBURGH et al., 1976; JENNE, 1968). O ião Cu²⁺ é, por exemplo, capaz de substituir o Al³⁺ ou o Fe³⁺, criando um desequilíbrio de cargas que é contrabalançado pela adsorção de outro catião ou se traduz por um defeito estrutural. A entrada do Cu²⁺ na estrutura desses óxidos conduz à inibição da sua cristalização, produzindo óxidos de elevada superfície específica (McBRIDE, 1981), dotados assim de grande reactividade.

O cobre tem maior afinidade para os óxidos de manganês do que para os de ferro. Contudo, estes últimos assumem geralmente maior importância, uma vez que tendem a ser mais abundantes (McLAREN e CRAWFORD, 1973a). Os óxidos de Fe e Al, dada a presença de grupos OH⁻ nas suas superfícies, permitem estabelecer ligações Cu-O-Fe ou CU-O-Al, responsáveis pela adsorção específica do cobre. Este tipo de adsorção é relevante em solos onde estes óxidos (e de Mn) existam em quantidades significativas, especialmente se no estado amorfo ou microcristalino (correspondentes a uma maior superfície específica) (McBRIDE, 1981).

Contudo, a presença de ácidos orgânicos pode inibir ou interferir positivamente na capacidade de adsorção, nomeadamente, dos óxidos de Fe e Al, uma vez que estes têm elevada afinidade para aqueles ácidos. Por exemplo, a adsorção do cobre aumenta quando apenas parte dos grupos funcionais dos ácidos orgânicos estiver envolvida em ligações à superfície dos óxidos, ficando assim os restantes grupos disponíveis para ligações com o metal (McBRIDE, 1981).

3.2.5 - MINERAIS DE ARGILA

A capacidade de adsorção dos diferentes grupos de minerais de argila cresce na ordem caulinite > illite > montmorilonite, aumentando fortemente com o incremento do pH (LOUÉ, 1987; KRAUSKOPF, 1972; MULLER, 1960). Como mecanismos de interação do cobre com estes minerais, para além da troca iónica, são sugeridos vários outros, que compreendem (BRUGGENWERT e KAMPHORST, 1982):

- i) sorção química, que ocorre particularmente nos rebordos dos cristais, envolvendo grupos hidroxilo presentes devido à quebra de ligações;
- ii) adsorção específica em cavidades hexagonais planares, possivelmente seguida de penetração em camada octaédrica;
- iii) adsorção como complexos metal-ião, incluindo ligandos OH⁻ ou outros e
- iv) precipitação como hidróxidos ou sais insolúveis.

A verificação da ocorrência destes mecanismos depende das condições experimentais. Assim, apontam-se, de seguida, algumas referências da bibliografia onde, para o ião cobre e mineral montmorilonite, eles são sugeridos: sorção química - DeMUMBRUM e JACKSON (1957); adsorção como complexo e precipitação - BINGHAM et al. (1964) e penetração na estrutura - McBRIDE e MORTLAND (1974). Estes últimos autores concluíram, também, que só os iões cobre desidratados pelo calor é que conseguem penetrar nas cavidades hexagonais ou sofrer sorção através dos grupos OH e que, em condições semelhantes às de campo, a adsorção específica não é provável neste mineral.

De facto, devido à maior afinidade do cobre para locais de adsorção específica, as argilas vêm a sua capacidade de adsorção diminuir quando em presença destes locais (McBRIDE, 1981).

3.2.6 - EFEITOS METAL-LIGANDO

As primeiras 4 categorias de efeitos de complexação metal-ligando, tal como enunciadas em 3.1.1.3, podem ser deduzidas a partir do diagrama esquemático apresentado na Fig. 3.4 e do Quadro 3.3.

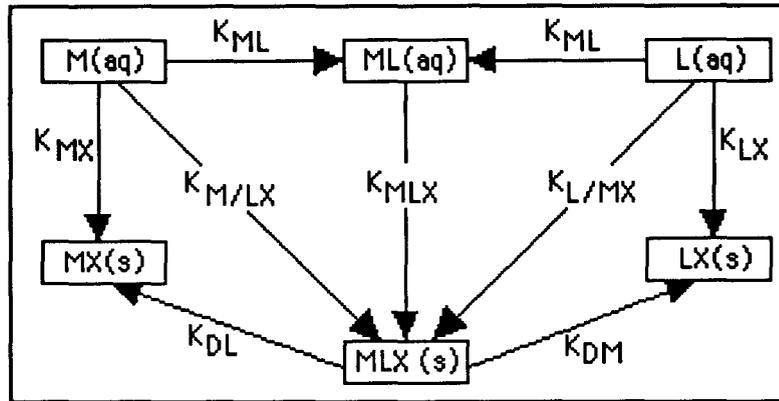


Figura 3.4 - Diagrama esquemático de interações num sistema aquoso metal-ligando-superfície. Os parâmetros K referem-se às constantes de equilíbrio das reacções que ocorrem no sentido das setas, sendo M-metal; L-ligando; X-superfície adsorvente; s-fase sólida e aq-fase aquosa (SPOSITO, 1984)

Quadro 3.3

Categorias dos efeitos de ligando na adsorção de cátions metálicos (SPOSITO, 1984)

Categoria	Relações de constantes de equilíbrio	Exemplo do modelo do sistema
1	K_{ML} , K_{MLX} grande; K_{DM} , K_{DL} pequena	Cu-hidróxido-caulinite
2	K_{LX} , $K_{M/LX}$ grande; K_{DM} , K_{DL} pequena	Cu-glutamato- $Fe(OH)_3(am)$
3	K_{ML} grande; K_{MLX} pequena	Cu-glicina-montmorilonite
4	K_{LX} , K_{DM} grande; $K_{M/LX}$ pequena	Cu-fosfato-ilite

O esquema de interações enfatiza a competição entre o metal e o adsorvente para o ligando. As categorias 1 e 2 (Quadro 3.3) deveriam resultar em adsorção acentuada do metal. Se o ligando e o metal não interagirem com os mesmos grupos funcionais de superfície, a categoria 4 produz um efeito reduzido na adsorção do metal; se houver competição, a adsorção do metal é pequena. As categorias 3 e 4 traduzem uma importância reduzida da adsorção de metais, quer através da formação de complexos solúveis (cat. 3), quer por complexos M/L para os mesmos grupos funcionais de superfície.

Os modelos dos sistemas listados no Quadro 3.3 representam combinações metal-ligando-adsorvente bem caracterizadas, cujo comportamento é consistente com, pelos menos, uma categoria de efeitos de ligando (FARRAH e PICKERING, 1976a; 1976b):

- na caulinite, verifica-se um aumento acentuado na adsorção do cobre quando o pH aumenta de 5.5 para 6.0, o que sugere a adsorção de complexos Cu-hidróxido pelo mineral de argila;
- na montmorilonite, a adsorção do cobre é reduzida através da formação de complexos monovalentes e neutros Cu-glicina, que não reagem bem com a superfície do mineral de argila carregada negativamente;
- na illite, o processo de adsorção envolve principalmente grupos aluminol que, embora eficientes na adsorção de fosfato, não são significativos na adsorção do cobre. Por sua vez, o fosfato adsorvido não tem tendência a formar complexos com os íons Cu^{2+} na solução, não se observando, portanto, um aumento na adsorção deste metal.

Esta situação pode, contudo, ser diferente se o adsorvente for um óxido ou hidróxido em vez de um filossilicato:

- nos óxidos hidratados de ferro amorfo, o ácido glutâmico é normalmente complexado, através de um dos seus grupos carboxilo, a um grupo hidroxilo de superfície, deixando um zwitterião exposto à fase da solução aquosa. O grupo carboxilo do zwitterião fica então apto a complexar um íon Cu^{2+} .

Por sua vez, oxianíons, tais como os *o*-fosfatos, podem reagir fortemente com os grupos hidroxilo e acumular-se nas multicamadas que, por seu turno, actuam como novo adsorvente para os catiões metálicos (BENJAMIN e BLOOM, 1981; BOLLAND et al., 1977).

No que respeita à adsorção de catiões metálicos, o grupo hidroxilo é, talvez, um dos ligandos mais importantes presentes na solução do solo. A Figura 3.5 mostra um exemplo representativo do efeito obtido na adsorção de vários metais a superfícies inorgânicas constituintes do solo, quando se aumenta a actividade dos grupos OH^- (à medida que aumenta a actividade do OH^- , aumenta a quantidade de metal adsorvido). Assim, o OH^- é um ligando cujos efeitos na adsorção caem nas categorias 1 (o ligando tem elevada afinidade para o metal formando com ele um complexo solúvel que, por sua vez, tem alta afinidade para o adsorvente) e 2 (o ligando tem elevada afinidade para o adsorvente sendo adsorvido. O ligando adsorvido tem alta afinidade para o metal), havendo contudo divergências de opinião na escolha da que mais se apropria (SPOSITO, 1984).

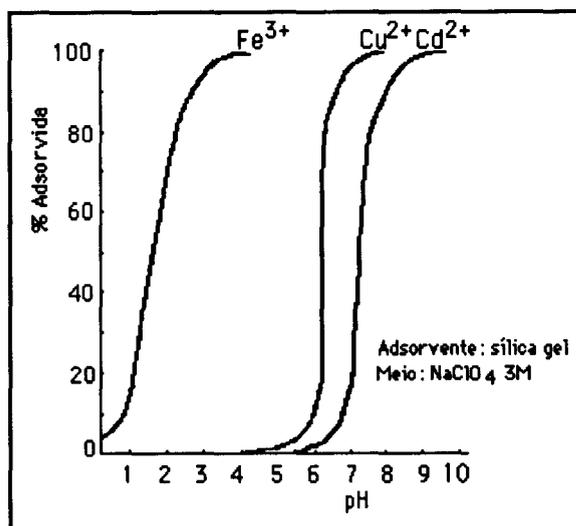


Figura 3.5 - Adsorção de Fe³⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺ em sílica gel (meio 3 M NaClO₄)(adaptado de SCHINDLER et al., 1976)

Outros exemplos podiam ser referidos em relação a superfícies orgânicas (KERNDORF e SCHNITZER, 1980).

3.3 - ESTUDO EXPERIMENTAL DA ADSORÇÃO

O estudo experimental da adsorção em solos é caracterizado por três procedimentos laboratoriais que servem para definir a acumulação líquida de uma substância na interface entre as partículas sólidas e a solução do solo. Estas três operações consistem em (SPOSITO, 1984):

- i) reacção do solo com um fluído de composição conhecida durante um período de tempo determinado, por exemplo, através de método de agitação em descontínuo;
- ii) isolamento do solo da fase reagente, por exemplo, recorrendo a filtração e
- iii) análises químicas do solo e/ou da fase líquida, de forma a determinar a sua composição.

O tempo de reacção fixado deve ser, por um lado, bastante longo de forma a permitir uma aproximação ao equilíbrio termodinâmico e, por outro, suficientemente curto para que sejam prevenidas reacções indesejadas. Esta reacção entre o solo e a fase aquosa deve ser levada a cabo em condições de pressão e temperatura controladas (SPOSITO, 1984).

Estes estudos experimentais permitem uma descrição quantitativa do processo de adsorção, relacionando a quantidade de metal presente na fase sólida com a concentração de metal na solução, em situação de equilíbrio. A representação gráfica desta relação designa-se por isotérmica de adsorção, que consiste pois num gráfico da fracção equivalente do ião em estudo na fase sólida, versus a sua fracção equivalente na solução de equilíbrio, a temperatura constante (SPOSITO, 1981).

3.3.1 - ISOTÉRMICAS-TIPO

Dada a existência de muitos dados disponíveis de casos de adsorção positiva, foi possível a classificação das isotérmicas em quatro tipos, de acordo com o seu declive inicial (SPOSITO, 1984; GILES et al., 1974a; 1974b; 1960): curva S, curva L, curva H e curva C (Fig. 3.6). As formas destas isotérmicas caracterizam o tipo de afinidade relativa entre os iões (MESQUITA, 1988).

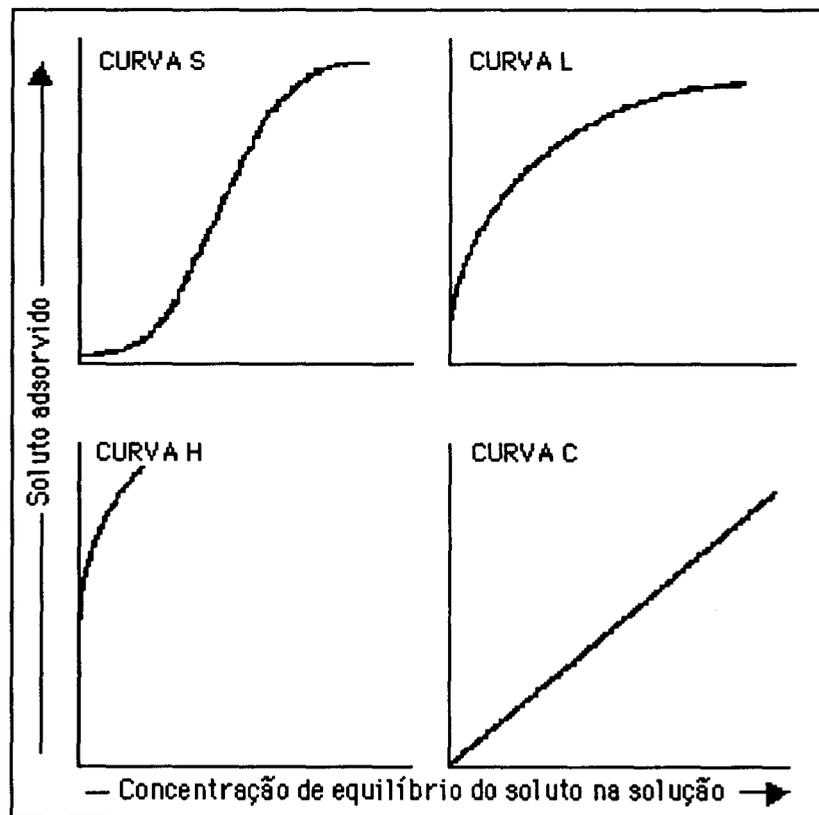


Figura 3.6 - Isotérmicas-tipo utilizadas na classificação dos processos de adsorção (adaptado de SPOSITO, 1984)

3.3.1.1 - Curva S

Na isotérmica em forma de S o declive inicial aumenta com a concentração do ião ou composto em estudo na solução do solo. Esta característica sugere que a afinidade relativa das fases sólidas do solo para o metal em baixas concentrações é menor que a afinidade da solução do solo para o mesmo metal. Exemplificando, a adsorção do cobre num solo rico em matéria orgânica pode levar à formação de complexos fortes entre o metal e os compostos orgânicos solúveis. Só após saturação da capacidade complexante destes compostos, através da adição de cobre à solução do solo, as partículas sólidas do solo ficam aptas a competir e começam a adsorver iões cobre, significativamente. Por alguns instantes, especialmente quando os compostos orgânicos estão a ser adsorvidos, a forma S da isotérmica é o resultado de interacções cooperativas entre as moléculas adsorvidas. Estas interacções, tais como polimerização superficial ou interacções estereoquímicas, levam à estabilização do adsorvido na superfície dum sólido, produzindo, deste modo, um aumento da afinidade da superfície para o adsorvido, ao mesmo tempo que se verifica o aumento do excesso da sua superfície (SPOSITO, 1984).

3.3.1.2 - Curva L

A isotérmica em forma de L é caracterizada por um declive inicial que não aumenta com a concentração do ião ou composto em estudo na solução do solo. Esta tendência resulta na elevada afinidade relativa das fases sólidas do solo para o metal em baixas concentrações, juntamente com o decréscimo da quantidade de superfícies adsorventes, à medida que o excesso de superfície do adsorvido aumenta (SPOSITO, 1984). Segundo ELLIS (1985), este espaço finito pode também induzir o efeito de competição molecular.

3.3.1.3 - Curva H

A isotérmica em forma de H é um caso extremo da isotérmica em forma de L. É caracterizada por um elevado declive inicial, que sugere uma muito elevada afinidade relativa das fases sólidas do solo para o metal em solução. Esta condição é normalmente produzida, quer devido a interacções altamente específicas entre o sólido e a substância presente na fase aquosa, ou devido a forças significativas de van der Waals que contribuem para o processo de adsorção. Moléculas orgânicas grandes ou polímeros inorgânicos, tais como os hidroxipolímeros de alumínio, proporcionam casos de isotérmicas em forma de H devido ao efeito das interacções de van der Waals (SPOSITO, 1984).

3.3.1.4 - Curva C

A isotérmica em forma de C é caracterizada por um declive inicial que permanece independente da concentração do ião na solução do solo até um máximo possível de adsorção. Este tipo de isotérmica pode resultar quer de uma partição constante do ião entre a região interfacial e a solução externa, quer de um aumento proporcional da quantidade da superfície adsorvente à medida que o excesso de superfície do adsorvente aumenta. Como exemplo pode ser referido o caso da penetração de aminoácidos entre lâminas dos minerais de argila (GILES et al., 1974a; 1974b; 1960).

3.3.2 - MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SUA DESCRIÇÃO

A descrição das isotérmicas de adsorção passa, normalmente, pela adopção de uma das seguintes metodologias (MOTTA, 1987):

- i) procurar a equação matemática que melhor se ajuste aos dados experimentais, escolhida em geral entre os tipos de equações frequentes em estudos de adsorção sólido-líquido; métodos habitualmente designados por empíricos;
- ii) admitir, à partida, um determinado modelo físico-químico para o fenómeno de adsorção compatível com as características do sistema em estudo e deduzir a partir dele um conjunto de equações destinadas a descrever os dados de adsorção; os modelos assim gerados designam-se habitualmente por modelos químicos e são deles exemplo os modelos de complexação superficial.

3.3.2.1 - Métodos empíricos

A isotérmica em forma de L é a que aparece mais referenciada na bibliografia relativa à química do solo e a formulação matemática que se lhe associa envolve, quase sempre, a equação de Langmuir ou a equação de van Bemmelen-Freundlich, mais conhecida por equação de Freundlich (ALLOWAY, 1990; SPOSITO, 1984; TRAVIS e ETNIER, 1981).

3.3.2.1.1 - Equação de Langmuir

A equação de Langmuir tem a seguinte forma (SPOSITO, 1984):

$$q = \frac{bKc}{1 + Kc} \quad (3.6)$$

onde b = parâmetro de ajustamento. Representa o valor de q quando este tende para a assíntota, à medida que c aumenta;

K = parâmetro de ajustamento, representando a magnitude do declive inicial da isotérmica;

c = concentração de equilíbrio da substância na fase líquida

q = concentração da substância na fase sólida

A forma mais precisa de determinar estes dois parâmetros (b e K) com dados experimentais consiste em representar graficamente a razão

$$K_D = \frac{q}{c} \quad (3.7)$$

(onde K_D é o coeficiente de distribuição) em função do excesso de superfície, q (VIETH e SPOSITO, 1977). Após multiplicação de ambos os membros da equação 3.6 por $(1/c + K)$ e resolvendo-a em ordem a K_D , a equação de Langmuir toma a seguinte forma linear:

$$K_D = bK - Kq \quad (3.8)$$

Assim, o gráfico de K_D em função de q deverá ser uma recta, com declive $-K$ e a intercepção com o eixo dos x igual a b , se se estiver em presença de uma equação deste tipo.

Não raras as vezes, o gráfico de K_D em função de q apresenta uma curvatura convexa em relação ao eixo dos x , em vez de uma linha recta, tal como ilustrado por HOLFORD et al. (1974), que estudou a adsorção do fósforo num solo de textura franco-argilosa (Fig. 3.7). Se o valor de K_D tender para uma constante finita quando q tende para zero e se K_D tender para zero para um valor finito de q , então a isotérmica ajusta-se a séries de dois membros de equações de Langmuir (SPOSITO, 1982):

$$q = \frac{b_1 K_1 c}{1 + K_1 c} + \frac{b_2 K_2 c}{1 + K_2 c} \quad (3.9)$$

onde b_1 , b_2 , K_1 e K_2 são parâmetros de ajustamento. Este facto pode ser ilustrado substituindo, na equação 3.9, c por (q/K_D) e passando os membros direitos da equação para o lado esquerdo, de forma a obter uma equação de segundo grau:

$$K_D^2 + (K_1 + K_2)K_D q + K_1 K_2 q^2 - (b_1 K_1 + b_2 K_2)K_D - b K_1 K_2 q = 0 \quad (3.10)$$

onde $b = b_1 + b_2$. Se os dados de adsorção obtidos experimentalmente forem representados graficamente (Fig. 3.7), então os declives e as duas intercepções com o eixo dos x permitem determinar os parâmetros de Langmuir (SPOSITO, 1982).

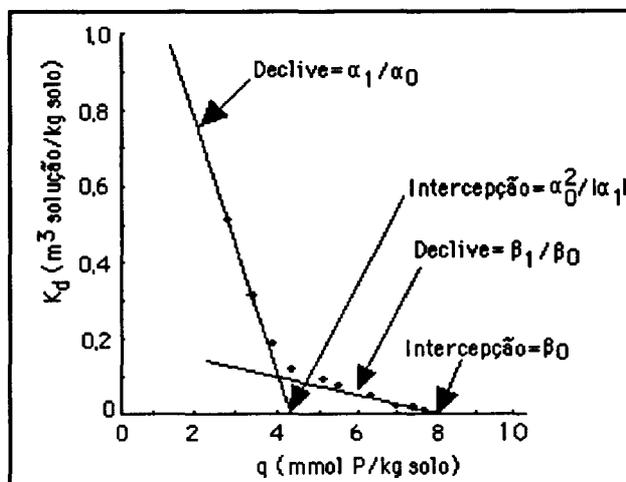


Figura 3.7 - Adsorção do fósforo num solo de textura franco-argilosa. Note-se que β_0 corresponde ao máximo que pode sofrer sorção (SPOSITO, 1982)

3.3.2.1.2 - Equação de Freundlich

A equação de Freundlich tem a forma (SPOSITO, 1984):

$$q = A c^\beta \quad (3.11)$$

onde A e β são parâmetros de ajustamento que tomam valores positivos, variando β entre zero e a unidade. Esta relação pode ser vista como o resultado de uma distribuição log-normal dos parâmetros K de Langmuir para um determinado solo, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\log q = \log A + \beta \log c \quad (3.12)$$

obtendo-se uma recta (SPOSITO, 1984). A equação de Freundlich não expressa, para baixas concentrações, q como uma função linear de c, nem fornece um valor máximo de q. Como resultado, esta equação prognostica infinita cobertura superficial para concentrações infinitas, o que não é passível de ocorrer (ELLIS, 1985).

3.3.2.2 - Modelos de complexação superficial

Os modelos de complexação superficial têm como objectivo último a descrição quantitativa do fenómeno de adsorção, em termos da estrutura da região de contacto, através da formação de complexos de esfera interna e externa. Tal como o modelo da camada dupla difusa tenta dar um significado quantitativo à distribuição dos iões à superfície, estes modelos tentam dar um significado semelhante ao balanço de iões complexados à superfície e os encontrados na solução do solo (SPOSITO, 1984).

Estes modelos têm por base o conceito de grupo funcional superficial; integram elementos de *química de coordenação* e da *teoria da camada dupla difusa* e a sua estrutura baseia-se em equações de constrangimento e hipóteses moleculares. As primeiras derivam da aplicação das leis de conservação da massa e da carga e dos princípios gerais que regem o equilíbrio químico. Quanto às hipóteses moleculares, elas definem a configuração da região interfacial, o tipo de complexos superficiais e a relação entre o potencial eléctrico e a carga da superfície adsorvente; é esta relação que vai dar origem às expressões matemáticas que definem os coeficientes de actividade das espécies superficiais. As diferenças entre os vários modelos derivam de diferenças nas respectivas hipóteses moleculares, uma vez que a forma geral das equações de constrangimento é sempre a mesma (MOTTA, 1987).

Dentro destes modelos, os mais frequentemente utilizados são o modelo da capacitância constante, o modelo da camada tripla e o modelo objectivo.

3.3.2.2.1 - Modelo da capacitância constante

O modelo da capacitância constante foi desenvolvido por Schindler, Stumm e colaboradores (SCHINDLER, 1981). Uma das suas hipóteses moleculares diz que os grupos superficiais hidroxilo formam apenas complexos de esfera interna com as espécies adsorvíveis (Fig. 3.8). Este modelo pode proporcionar uma descrição quantitativa excelente quanto à dependência de adsorção do metal em função do valor de pH (Fig. 3.5, em que as curvas representam valores calculados a partir deste modelo). Neste modelo, o aumento da adsorção do metal com a elevação do pH ocorre somente devido a um aumento da concentração superficial de espécies SO^- e da força dos complexos de esfera interna entre estas espécies e o catião metálico (SPOSITO, 1984).

3.3.2.2.2 - Modelo da camada tripla

O modelo da camada tripla, da autoria de Davis e colaboradores (DAVIS e LECKIE, 1979), tem, entre outras, as seguintes hipóteses moleculares (MOTTA, 1987; SPOSITO, 1984):

- i) As reacções de complexação superficial ocorrem nas regiões delimitadas por três planos existentes na interface sólido-líquido. O protão e o ião hidróxido formam complexos de esfera interna e situam-se num primeiro plano, na vizinhança imediata do sólido, o plano "s". Todos os outros catiões e aniões formam complexos de esfera externa e localizam-se num segundo plano, o plano "b". Por fim, o plano "d" delimita a zona onde começa a solução aquosa propriamente dita (Fig. 3.8).

- ii) Se o grupo funcional superficial reactivo for um grupo inorgânico hidroxilo, as reacções químicas que descrevem a complexação superficial são casos especiais da situação anterior. Contudo, exceptuando as reacções de dissociação protonação-protão ($\text{SOH}_2^+(\text{s}) = \text{SOH}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq})$), o produto da fase sólida ($(\text{SO})_a\text{M}_p(\text{OH})_y\text{H}_x\text{L}_q(\text{s})$) é sempre entendido como representando um complexo de esfera externa. Consequentemente, quando um catião metálico ou complexo catiónico sofre adsorção, uma molécula de água separa-os da unidade $(\text{SO})_a$ e, quando um complexo aniónico sofre adsorção, ele também é separado da unidade $(\text{SO})_a$ protonada por intermédio de uma molécula de água (Fig. 3.9).

3.3.2.2.3 - Modelo objectivo

O modelo objectivo (também conhecido por modelo das 4 camadas) foi desenvolvido por Bowden e colaboradores (POSNER e BARROW, 1982) e baseia-se, entre outras, na seguinte hipótese molecular (MOTTA, 1987; SPOSITO, 1984): os protões e iões hidroxilo são adsorvidos num primeiro plano, situado na vizinhança imediata da superfície, plano "s"; os complexos de esfera interna contendo alguns catiões metálicos ou oxianiões residem num segundo plano, plano "a"; os complexos de esfera externa formados com iões do electrólito suporte estão num terceiro plano, plano "b" e o plano "d" marca o início da solução aquosa propriamente dita (Fig. 3.8 e 3.9).

Este modelo integra aspectos dos dois modelos anteriormente referidos e, em alguns itens, encontra-se próximo do modelo clássico de Gouy-Chapman-Stern-Grahame da camada dupla, podendo identificar-se o plano "a" com o plano interno de Helmholtz e o plano "b" com o plano externo de Helmholtz (MOTTA, 1987; SPOSITO, 1984).

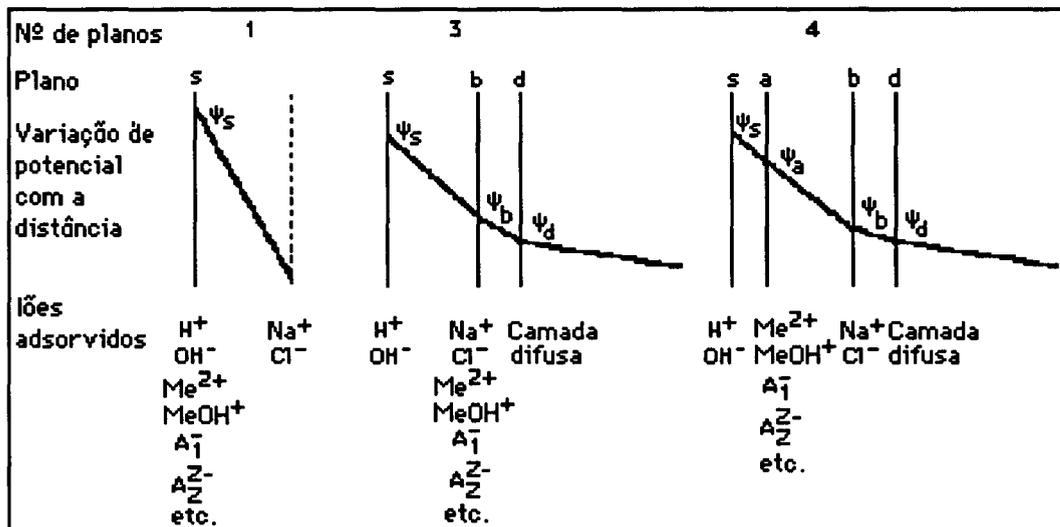


Figura 3.8 - Representação da interface entre a solução e a superfície na qual os cátions metálicos ou os aniões podem ser adsorvidos. Em cada caso, a maioria do material adsorvido encontra-se deslocado para a esquerda e a solução para a direita. O diagrama indica ainda os planos médios para os quais as classes de iões se distribuem e mostra a variação de potencial electrostático com a distância à superfície (BARROW, 1985)

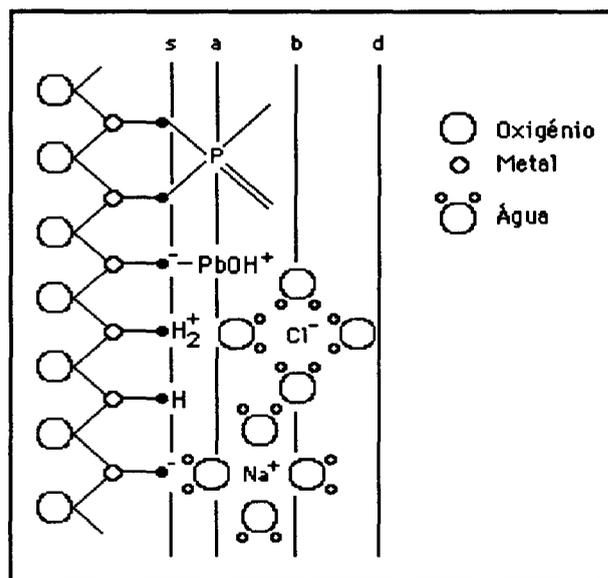


Figura 3.9 - Representação esquemática da interface sólido-líquido no modelo objectivo (SPOSITO, 1984)

3.3.3 - LIMITAÇÕES A TER EM CONTA

Tentando sumarizar as reacções que se verificam entre uma larga gama de iões e o solo através das três seguintes regras (BARROW, 1985):

- i) existe uma reacção inicial entre as superfícies de carga variável dos solos e alguns dos iões presentes na solução do solo, ou seja, reacção entre superfícies carregadas e partículas também carregadas (efeito do pH na retenção);
- ii) as superfícies dos solos são heterogéneas (dificuldade na descrição das relações por equações "mecanísticas");
- iii) à reacção de superfície inicial, segue-se uma penetração difusa, cuja taxa é modificada devido a efeitos electrostáticos (dessorção lenta);

fica bem patente a complexidade associada ao sistema em estudo.

Saliente-se pois que se deve ter em consideração, quando da determinação da natureza do processo de remoção recorrendo a evidência experimental, o seguinte (SPOSITO, 1984):

- i) o ajustamento de dados experimentais de sorção a determinada equação de isotérmica de adsorção nada prova em relação ao mecanismo que, na realidade, ocorre no processo de sorção num solo;
- ii) a observação experimental de que o produto de actividade de um ião numa solução de solo é menor que a correspondente constante do produto de solubilidade também não fornece nenhuma evidência mecanística e
- iii) a observação experimental de que o produto de actividade iónica numa solução de solo é maior que a correspondente constante do produto de solubilidade também não evidencia o fenómeno de precipitação.

Os métodos mais aconselháveis para demonstrar a existência de adsorção num solo são os ópticos, ressonância magnética, espectroscopia fotoelectrónica de raios X, uma vez que estes fornecem evidência directa das espécies adsorvidas (SPOSITO, 1984).

4 - PLANO EXPERIMENTAL

O plano experimental que a seguir se apresenta tem em vista os seguintes objectivos a atingir:

- i) estudar os efeitos do pH e da concentração em cobre na mobilidade deste metal no solo escolhido;
- ii) quantificar as constantes da equação de equilíbrio em diferentes condições de ensaio (em descontínuo e em contínuo), uma vez que o seu conhecimento é fundamental para a calibração/validação de qualquer modelo de transporte do cobre ao longo do perfil e
- iii) identificar as fracções do solo em que o cobre se adsorve preferencialmente, com a possível formação de complexos, comparando os comportamentos resultantes de adições de cobre em descontínuo e em contínuo.

4.1 - ENSAIOS EM DESCONTÍNUO

4.1.1 - ADSORÇÃO

Procedeu-se à realização de ensaios preliminares de adsorção de cobre de forma a otimizar o tempo de contacto entre a solução adicionada e a amostra de solo. Para tal testaram-se os tempos de agitação apresentados no Quadro 4.1.

Quadro 4.1
Tempos de agitação testados em ensaios preliminares de adsorção

Tempos de agitação (h)										
0.5	1	2	3	4	6	8	16	30	48	54

Os ensaios em descontínuo propriamente ditos obedeceram ao seguinte delineamento experimental:

- i) ensaios completamente casualizados, uma vez que as unidades experimentais são homogéneas (realizadas em laboratório) e
- ii) a dois factores, dado que se procedeu ao estudo dos efeitos do pH e da concentração em cobre (c_0) nas unidades experimentais.

Utilizou-se uma estrutura factorial -consideraram-se todas as combinações possíveis entre 6 níveis do factor pH (4.5, 4.9, 5.3, 6.0, 6.7 e 7.3) e 5 níveis do factor c_0 (0.2, 0.5, 1.0, 5.0 e 10.0 mg Cu/l)- envolvendo cada repetição a realização de 6 x 5 tratamentos.

Para o valor de pH 6.0, trabalhou-se ainda com adições de cobre de 47.6 e 93.0 mg Cu/l, o que corresponde a situações de enormes descargas de cobre no solo.

No Quadro 4.2 apresenta-se sumariado o plano experimental realizado.

Quadro 4.2
Plano experimental dos ensaios em descontinuo

Soluções adicionadas		i=pH					
		4.5	4.9	5.3	6.0	6.7	7.3
j=mg Cu/l	0.2	X	X	X	X	X	X
	0.5	X	X	X	X	X	X
	1.0	X	X	X	X	X	X
	5.0	X	X	X	X	X	X
	10.0	X	X	X	X	X	X
	47.6				X		
	93.0				X		

4.1.2 - EXTRACÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL

Algumas das amostras de solo, previamente sujeitas a ensaio de adsorção, foram submetidas a uma extracção química sequencial, com o objectivo de determinar a distribuição do cobre nas fracções "troca", "matéria orgânica", "óxidos de manganês", "óxidos de ferro amorfos" e "óxidos de ferro cristalinos" do solo. O Quadro 4.3 sistematiza as amostras seleccionadas para sofrer este procedimento.

Quadro 4.3
Amostras submetidas a extracção química sequencial

Amostras seleccionadas		i=pH					
		4.5	4.9	5.3	6.0	6.7	7.3
j=mg Cu/l	0.2				X	X	
	0.5				X	X	
	1.0				X	X	
	5.0	X	X	X	X	X	X
	10.0				X	X	
	47.6				X		
	93.0				X		

Após conclusão das 5 fases da extracção química sequencial, as amostras foram ainda submetidas a ataque pela água régia (HCl-HNO₃) e, algumas delas, a ataque triácido (HNO₃-HClO₄-HF), como forma de determinar o cobre residual.

4.2 - ENSAIOS EM CONTÍNUO

4.2.1 - ADSORÇÃO

Estudou-se o comportamento do solo para seis concentrações de adição de cobre em contínuo, conforme especificado no Quadro 4.4.

Quadro 4.4
Plano experimental dos ensaios em contínuo

Soluções adicionadas		
	i=pH	6.0
j=mg Cu/l	0.2	X
	0.4	X
	0.5	X
	1.0	X
	5.0	X
	9.0	X

Após atingido o equilíbrio com a concentração de entrada, as amostras de solo foram submetidas a ataque pela água régia (HCl-HNO₃), afim de determinar o cobre retido.

4.2.2 - EXTRACÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL

As amostras de solo sujeitas a ensaios em contínuo foram ainda, após atingido o equilíbrio, submetidas a uma extracção química sequencial, à semelhança das amostras dos ensaios em descontínuo.

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 - SOLO

O solo utilizado é proveniente da zona de Valadares, próxima do local onde se encontra o aterro sanitário intermunicipal Almada-Seixal (Fig. 5.1).

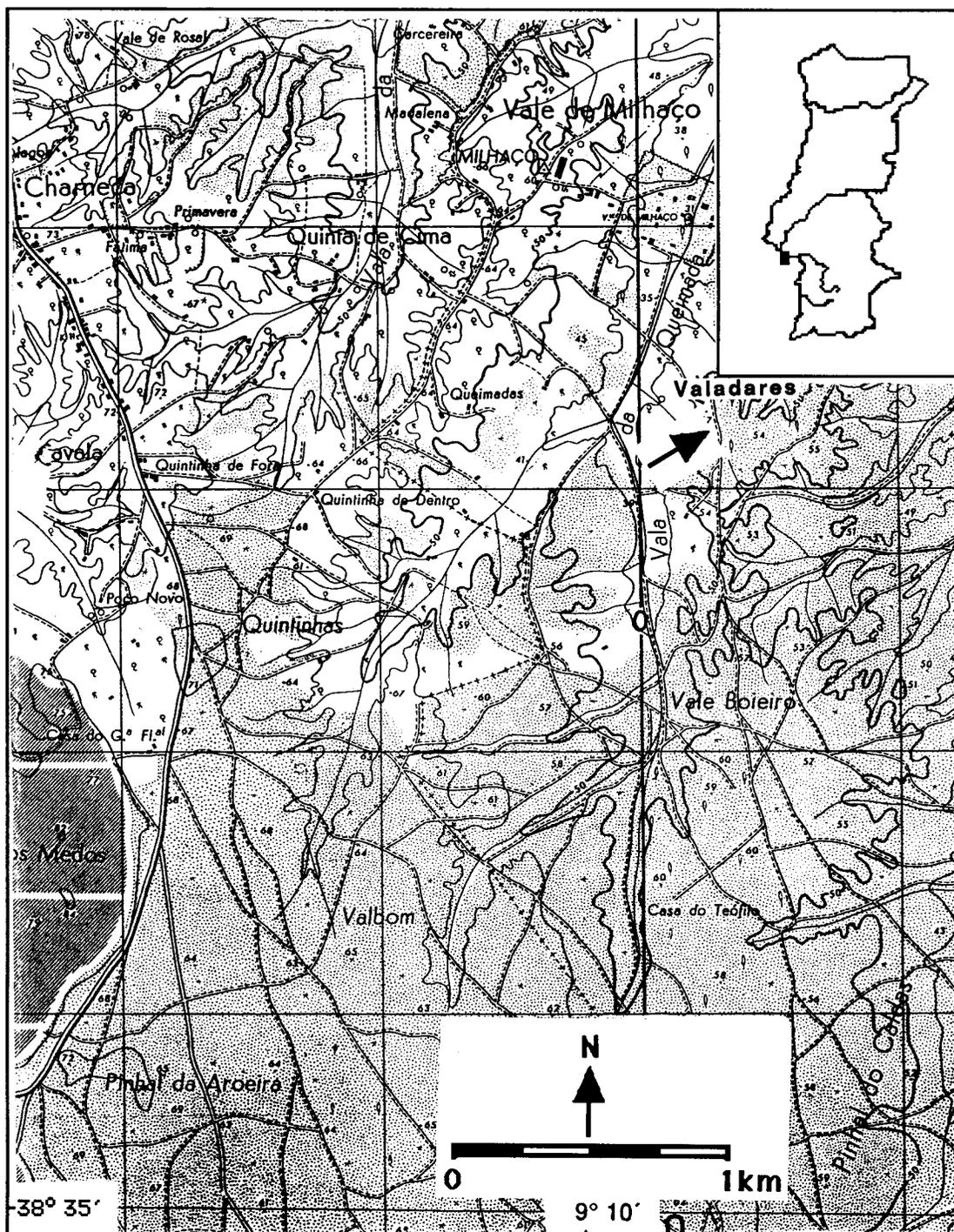


Figura 5.1 - Localização da área de colheita do solo

5.1.1 - CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

O solo utilizado encontra-se classificado na folha 34-D da Carta de Solos de Portugal (S.R.O.A., 1969), em mancha assinalada como "Vt", *Solos Litólicos não húmicos de outros arenitos*, no limite de uma mancha de solos cartografada como "Rg", *Regossolos Psamíticos não húmicos*. Em ambos os casos, a rocha-mãe, um dos mais importantes factores de formação do solo, é grosseira, não consolidada ou pouco consolidada.

Tendo em conta que a Carta de Solos de Portugal (S.R.O.A., 1969) está publicada na escala 1:50 000, tratando-se por isso de uma carta semi-detalhada, e que as observações por nós realizadas no campo mostraram claramente a pobreza do solo em matéria orgânica, a grande espessura do material arenoso não consolidado, a incipiência da diferenciação do seu perfil, considera-se o solo em estudo como *Regossolo Psamítico não húmico*. De facto, dada a similitude dos solos da região e a escala usada, em que as manchas de solos têm como área mínima 5 ha para unidades simples, é provável que uma pequena mancha de *Regossolos Psamíticos não húmicos* tenha passado desapercibida quando da realização da cartografia da área. É de referir que a escolha desta área se deveu à existência de solos que, dadas as características físicas, são dotados de fácil permeabilidade, acrescendo que a sua baixa fertilidade os torna mais indicados como sistema depurador. Complementarmente, a sua utilização é justificada pelo conhecimento que dele se dispunha de anterior estudo (AMARAL, 1987), a sua proximidade da Faculdade de Ciências e Tecnologia e o facto de se dispor de cortes profundos efectuados para a extracção de areia, o que permitiu a sua mais fácil descrição macromorfológica e caracterização taxonómica.

De acordo com a classificação Portuguesa, os *Regossolos Psamíticos* pertencem à Ordem dos Solos *Incipientes*, à única Subordem dos *Regossolos*, enquadram-se no Grupo dos *Regossolos de Climas Sub-húmidos e Semiáridos* e pertencem à Família dos *Regossolos Psamíticos não húmicos* (CARDOSO, 1965).

Apesar da cartografia dos solos de Portugal, publicada na escala 1:50 000, cobrir ainda apenas a parte a Sul do Tejo, estima-se que a representação percentual destes solos seja de 1.8, em relação à área total do Continente (AMARAL, 1987).

A título complementar e tendo presente as reservas inerentes a cartas de escala tão pequena, pode dizer-se que o solo estudado se enquadra, segundo a classificação da F.A.O./U.N.E.S.C.O., na Carta de Solos de Portugal (escala 1:1 000 000) (CARDOSO et al., 1973), numa área de contacto de *Podzóis Órticos*, *Regossolos Éutricos*, *Podzóis*

associados a Regossolos Êutricos e Cambissolos Êutricos de rochas sedimentares post-Paleozóicas e, no Mapa de Solos do Mundo (escala 1:5 000 000), nos Regossolos e, dentro destes, nos Regossolos Dístricos (F.A.O./U.N.E.S.C.O., 1974; FERNANDEZ et al., 1981).

CONSIDERAÇÕES SOBRE A GÉNESE

Os *Regossolos Psamíticos* apresentam nulo ou muito fraco desenvolvimento do perfil, existindo apenas, no máximo, a diferenciação incipiente de um horizonte A₁, de relativamente baixa acumulação de matéria orgânica.

A fraca vegetação que os cobre em condições naturais e a pobreza ou inexistência da reserva mineral contribuem também para a sua limitada diferenciação (CARDOSO, 1965).

CAPACIDADE DE USO

Os *Regossolos Psamíticos não húmicos* estão incluídos na Carta de Capacidade de Uso do Solo de Portugal (C.N.R.O.A., 1983) na Classe D, não sendo, normalmente, susceptíveis de utilização agrícola, salvo casos muito especiais. Dada a sua textura grosseira e composição mineralógica, bem como o baixo teor de matéria orgânica, a sua fertilidade natural é baixa. Estes solos, tendo em conta a sensibilidade à erosão podem, sem graves riscos, ser utilizados em pastagens, exploração de matos ou exploração florestal.

As principais limitações inerentes à Classe D e que dizem respeito aos *Regossolos Psamíticos* são, sobretudo, "deficiências de água no período seco estival" ("durante o período Outono-Primavera só ocasionalmente a água do solo é suficiente para as culturas; os solos apresentam uma capacidade de água utilizável muito baixa") (C.N.R.O.A., 1983).

Quanto às subclasses de Capacidade de Uso do Solo, os *Regossolos Psamíticos* integram-se na subclasse 2, "limitações do solo na zona radicular". Estas limitações relacionam-se directamente com a já referida "baixa capacidade utilizável e a baixa fertilidade natural, difícil de corrigir ou uma pouco favorável resposta aos fertilizantes" (C.N.R.O.A., 1983).

5.1.2 - DESCRIÇÃO GERAL DO PERFIL

Descrição morfológica

Horizonte A₁ pouco espesso (15-20 cm), incipiente, pardo acinzentado (10 YR 5/2) a pardo (10 YR 5/3); textura arenosa, com algum a pouco saibro quartzoso; sem estrutura; compactidade pequena; grau de humidade, seco; poucas raízes finas e médias.

Horizonte C₁ espesso (profundidade superior a 100 cm), consideravelmente homogéneo, pardo muito pálido (10 YR 7/4) a amarelo (10 YR 7/6); arenoso, com pouco a algum saibro quartzoso; sem estrutura; compactidade pequena e pequena a média com a profundidade; consistência solta (estado seco e estado húmido), não pegajoso e não plástico; grau de humidade, seco; sem raízes ou com raras raízes finas e médias.

Horizonte C₂ espesso (profundidade superior a 5 m), semelhante ao anterior, embora com ligeiras nuances de cor e uma ou outra vez marcado por veios ou manchas de cor um pouco mais forte, mais frequentemente pardo-forte (7.5 YR 7/5), que não poderão, por certo, ser atribuídas a hidromorfismo, mesmo temporário.

Clima - Isoietas anuais de 600 mm e isotérmicas anuais de 16 °C (C.N.A., 1975a; 1975b; AZEVEDO, 1970), na zona dos 800 mm, da Carta Analítica Pluviométrica de Portugal (ALBUQUERQUE, 1978); "marítimo de transição" no "Esboço provisório das regiões climáticas de Portugal" de Suzanne Daveau (DAVEAU et al., 1980).

Complementarmente, uma vez que apenas existem registos desde Maio de 1985, faz-se referência aos valores obtidos na Estação Meteorológica do Monte da Caparica (localizada no Campus da Faculdade de Ciências e Tecnologia), por ser esta a que se encontra mais próximo do local de estudo. A temperatura média anual é de 16 °C e a precipitação apresentou variações anuais grandes (mínimo de 495 mm a máximo de 956 mm).

Geologia - Em zona assinalada no contacto de formações do Miocénico e Pliocénico (MP), com terrenos Antropozóicos Plistocénicos (Q) (S.G.P., 1968).

Litologia - Areia predominantemente quartzífera, com raros feldspatos em zona de contacto de "Areias, calhaus rolados, arenitos pouco consolidados, argilas", Plio-Plistocénico e "Dunas e areias eólicas, Hologénico" (C.N.A., 1982).

Topografia - Região de relevo geral ondulado muito suave ou plano. Local de perfil em zona plana, com declive muito suave (menos de 2 %).

Drenagem - Externa fraca, dada a textura do solo e a sua falta de declive. Interna boa a excessiva, dada a textura arenosa e a ausência de impermes.

Vegetação - Vegetação climática esparsa, arbustiva e herbácea e um ou outro eucalipto disperso. Tida, nas "Zonas Ecológicas" definidas por ALBUQUERQUE (1954), como "Fitoclimática Basal AM x SM" (Atlante-mediterrânea), como "Edafo-climática pM" (Psamo-mediterrânea). No mapa da "Ecologia das Regiões Naturais", do mesmo autor, corresponde ao Ribatejo e Sado "Bloco III-Regiões Mediterrâneas 8 (aM x (AM x SM) x (SM) x (hM) x (pM))" (ALBUQUERQUE, 1985).

Erosão - Sem vestígios aparentes não só pela fraca pluviosidade média anual (isoieta anual de 600 mm), mas sobretudo pela textura grosseira do solo (permeabilidade elevada) e por se tratar de região plana, sem declives evidentes.

5.1.3 - COLHEITA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A colheita do solo, tal como já foi referido, foi realizada num corte existente no terreno que deixava o perfil a descoberto (Fig. 5.2).



Figura 5.2 - Vista do perfil do solo

Depois de se proceder à adequada preparação do perfil para a sua descrição morfológica, que revelou a muito fraca diferenciação de horizontes, foram recolhidas sub-amostras

de dois níveis de profundidade, de 0 a 15 cm e de 15 a 30 cm. Esta operação foi realizada com o auxílio de pás de plástico e as sub-amostras foram acondicionadas em sacos de plástico, devidamente identificados.

As sub-amostras colhidas foram secas ao ar, ao abrigo do sol, e crivadas por crivo de nylon de malha 2 mm, obtendo-se duas amostras médias, uma para cada profundidade considerada.

5.1.4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

De forma a definir a situação de referência do solo escolhido retirou-se, a cada amostra média, uma sub-amostra para análise laboratorial de algumas características físicas, químicas e mineralógicas. As determinações analíticas foram realizadas segundo os métodos referidos em 5.3, apresentando-se os resultados obtidos nos Quadros 5.1, 5.2 e 5.3.

A textura do solo é grosseira, sendo a areia grossa o principal constituinte (69.8 %). A percentagem do lote areia (areia grossa + areia fina) ultrapassa os 90 %, sendo a sua mineralogia quase exclusivamente constituída por quartzo. Quanto à mineralogia da argila, apesar de predominar largamente a caulinite, não são de descurar as quantidades, apesar de vestigiais, de vermiculites, uma vez que estas apresentam elevados teores de capacidade de troca catiónica.

Face à sua granulometria e baixo teor em matéria orgânica, a porosidade pode ser estimada, sendo de cerca de 43 % (COSTA, 1979), devendo ter-se em conta que se trata sobretudo de macroporosidade (a água dominante será gravitacional).

Os valores de pH conferem ao solo carácter subácido. Os teores de matéria orgânica reduzidos dever-se-ão mais à existência de vegetação esparsa do que a uma actividade microbiótica intensa.

O estudo detalhado da matéria orgânica não foi efectuado, por se julgar fora do âmbito desta dissertação, pelo que se considerou, de acordo com estudos recentes em publicação (MARTINS) ser do tipo mull sub-ácido, com domínio de ácidos húmicos e de humina sobre os ácidos fúlvicos.

Quadro 5.1
Características físicas e químicas do solo

Determinações analíticas	Resultados	
	0-15 cm	15-30 cm
Terra fina (%)*		
.areia grossa	69.8	71.2
.areia fina	24.2	23.0
.limo	3.5	3.4
.argila	2.5	2.4
• Designação textural	Arenosa	Arenosa
Carbonato de cálcio (%)*	0.0	0.0
Matéria orgânica (%)*	0.4	0.4
pH H ₂ O*	6.0	5.9
pH KCl*	4.8	4.5
Fe ₂ O ₃ livre (%)*		
.formas amorfas	0.03	0.03
.total	0.19	0.19
Al ₂ O ₃ livre (%)*		
.formas amorfas	0.06	0.04
.total	0.09	0.11
MnO ₂ livre (%)*		
.formas amorfas	0.0	0.0
.total	0.0	0.0
Bases de troca (m.e./100 g)*		
.cálcio	0.35	0.34
.magnésio	0.07	0.05
.potássio	0.07	0.05
.sódio	0.05	0.04
Soma das bases de troca (m.e./100 g)*	0.54	0.48
Capacidade de troca catiónica (m.e./100g)*	1.47	1.39
Grau de saturação (%)*	36.7	34.8
Alumínio extractável (m.e./100 g)*	0.0	0.0
Condutividade (dS/m, 25 °C)*	0.03	0.02
Coefficientes de permeabilidade (cm/h)**		
.inicial	12.6	-
.constante	8.0	-
Cobre "total" (mg/kg)**	6.0	-

Determinações analíticas realizadas * no Centro de Estudos de Pedologia do Instituto de Investigação Científica Tropical; ** no Departamento de Pedologia da Estação Agronómica Nacional.

Quadro 5.2
Dados analíticos referentes à argila

Dados analíticos referentes à argila (< 0.002 mm)	Resultados	
	0-15 cm	15-30 cm
Equivalentes moleculares (%)*		
.SiO ₂	0.633	0.635
.Al ₂ O ₃	0.296	0.278
.Fe ₂ O ₃	0.059	0.059
Relações moleculares*		
.SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.14	2.28
.SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	10.73	10.76
.SiO ₂ /R ₂ O ₃	1.78	1.88
.Fe ₂ O ₃ /R ₂ O ₃	0.20	0.21
SiO ₂ livre (%)*	13.36	13.33
SiO ₂ combinada (%)*	37.99	38.11
Al ₂ O ₃ total (%)*	30.14	28.34
Fe ₂ O ₃ total (%)*	6.79	6.79
Composição mineralógica*	as 2 amostras apresentam uma composição muito semelhante, predominando largamente a caulinite acompanhada de quantidades baixas a vestigiais de minerais micáceos e vermiculites	

* Obtidos no Centro de Estudos de Pedologia do Instituto de Investigação Científica Tropical

Quadro 5.3
Composição mineralógica da areia

Profundidade (cm)	0 - 15			15 - 30		
	Fracções (mm)*			Fracções (mm)*		
	0.5-0.2	0.2-0.05	0.05-0.02	0.5-0.2	0.2-0.05	0.05-0.02
Minerais leves (%)*						
Feldspatos	10	7	3	14	5	3
Quartzo	90	93	97	86	95	97
Minerais pesados *	os minerais pesados representam menos de 1 % do total das amostras e, dentro destes, os minerais opacos, a turmalina, o zircão e a esfena são os mais representados					

* Obtidos no Centro de Estudos de Pedologia do Instituto de Investigação Científica Tropical

Dada a escassez de colóides, quer orgânicos, quer minerais, a capacidade de troca catiónica (T) é reduzida. O grau de saturação (V), relativamente baixo, justifica-se mais pela pobreza do solo em bases de troca (predomínio de areias quartzíticas), do que pela migração destas.

Assim, ocorrerá provavelmente uma certa ligação da matéria orgânica à fracção mineral fina (o que contraria a migração daquela na forma de ácidos fúlvicos), bem como uma complexação, incipiente, com os óxidos de ferro e alumínio.

Pode pois concluir-se que, tal como era de esperar, o solo apresenta uma fraca fertilidade natural, uma vez que dadas as suas características físicas e químicas, apresenta uma muito baixa reserva mineral a que se associa uma reduzida capacidade de retenção de água e nutrientes.

Em consequência dos resultados apresentados nos Quadros 5.1, 5.2 e 5.3, optou-se por trabalhar com a amostra média de 0-15 cm de profundidade, seca ao ar e crivada pela malha 2 mm, uma vez que a amostra média colhida entre os 15-30 cm de profundidade apresenta composição semelhante.

5.2 - MODO OPERATÓRIO

O material de plástico e vidro utilizado quer no campo, quer no laboratório, foi sujeito, após lavagem com detergente isento de cobre (Tepol), a descontaminação por imersão em HNO_3 p. a. 5 % durante aproximadamente 24 horas, seguida de lavagens com água desionizada e destilada.

Não foi possível dispor de sala com temperatura controlada para a realização dos ensaios. Apenas se procedeu à sua medição, recorrendo a um termómetro de máxima e mínima.

Em todas as operações correntes no laboratório utilizou-se água desionizada e destilada e os reagentes utilizados foram, sempre que possível, "pro analysi".

5.2.1 - ENSAIOS EM DESCONTÍNUO

5.2.1.1 - Adsorção

Os testes preliminares de adsorção do cobre no solo mostraram que, ao fim de 24 horas de agitação, cerca de 55 % do cobre ficava retido no solo e que a tendência era assintótica para aproximadamente 65 % de retenção (Fig. 5.3). Na tentativa de otimizar as condições de ensaio, optou-se pelo período de agitação de 24 h, uma vez que tempos superiores não proporcionaram acréscimos significativos de metal no solo.

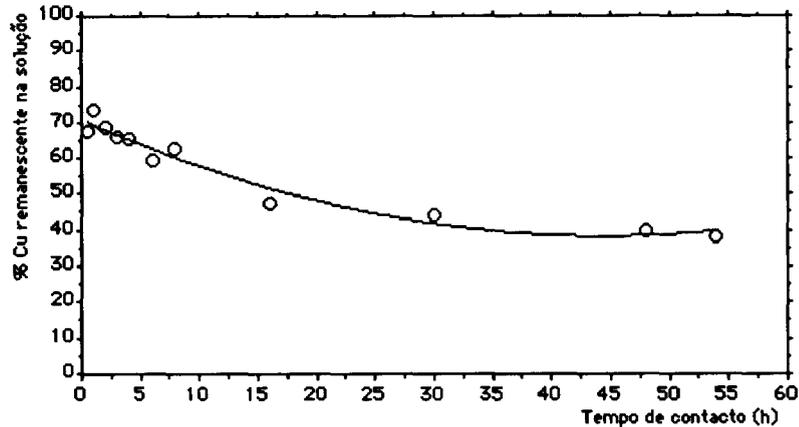


Figura 5.3 - Percentagem de cobre na solução de equilíbrio após diferentes tempos de agitação

Em presença dos resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção do cobre no solo, iniciaram-se os ensaios em descontínuo propriamente ditos. Todos os ensaios foram realizados em tubos de polipropileno de 125 ml de capacidade, segundo o modo operatório apresentado na Fig. 5.4. As soluções utilizadas, não tamponizadas, foram preparadas com água desionizada e destilada, o metal foi-lhes veiculado na forma de nitrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), continham 0.01 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (como forma de minimizar qualquer adsorção de cobre por troca (McLAREN e CRAWFORD, 1973a), propiciando-se assim que a adsorção específica fosse o processo fundamental de retenção do metal no solo) e o pH ajustado através da adição de alíquotas de HCl ou de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diluídos. O agitador utilizado foi do tipo "vai-vem".

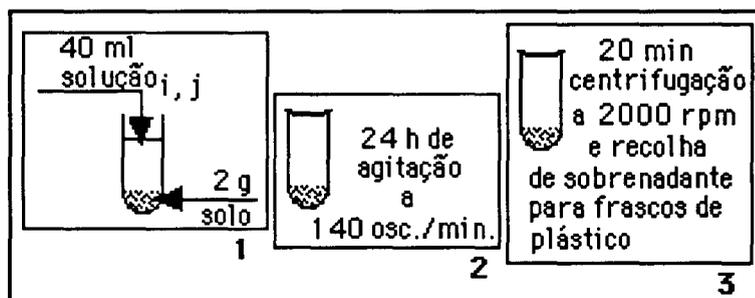


Figura 5.4 - Modo operatório utilizado nos ensaios em descontínuo

Para cada combinação concentração Cu/pH (cf. plano experimental apresentado no Quadro 4.2) foram realizadas amostras em triplicado e um branco, de forma a detectar eventuais contaminações ou perdas por sorção.

Complementarmente, procedeu-se à determinação do pH nas soluções de equilíbrio (c), para as soluções de concentração inicial (c_0) 0.5 e 5 mg Cu/l.

5.2.1.2 - Extração química sequencial

As amostras de solo escolhidas para serem sujeitas a extração química sequencial, foram, após secagem ao ar ao abrigo do sol, submetidas ao modo operativo apresentado na Fig. 5.5.

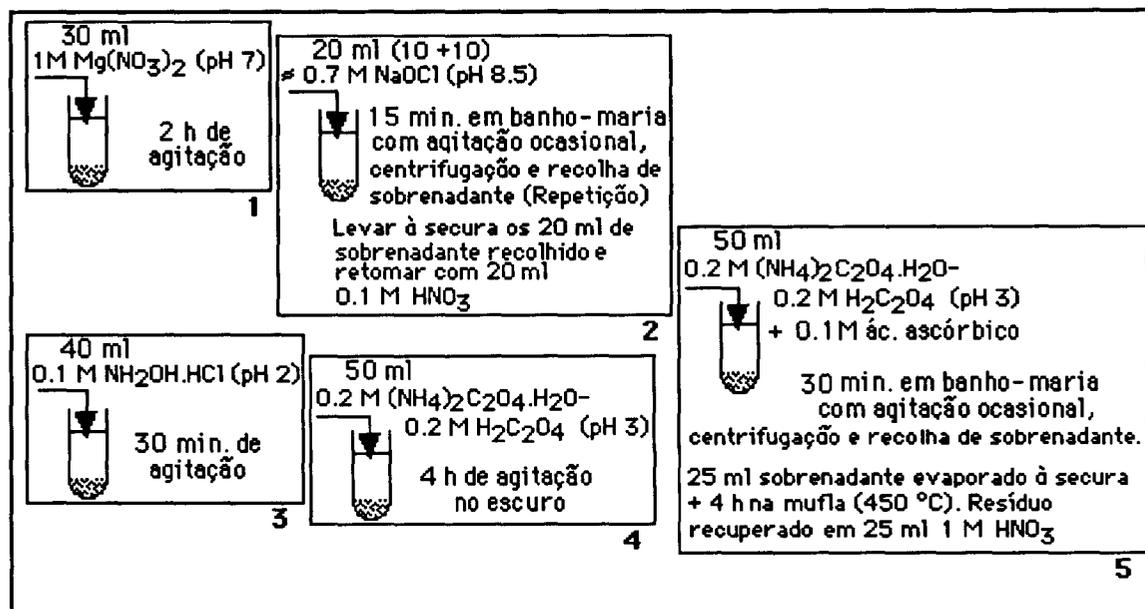


Figura 5.5 - Extração química sequencial: 1 - "troca", 2 - "matéria orgânica", 3 - "óxidos de manganês", 4 - "óxidos de ferro amorfos" e 5 - "óxidos de ferro cristalinos" (adaptado de SHUMAN, 1985)

Após cada fase da extração sequencial, as amostras, no mínimo em duplicado, foram sujeitas a centrifugação, a 2000 r.p.m., durante 20 minutos, recolhendo-se o sobrenadante para frascos de plástico.

Entre cada fase da extração sequencial, as amostras de solo foram submetidas a uma lavagem realizada através da adição de 40 ml de 0.025 M $Mg(NO_3)_2$, seguida de agitação manual durante, aproximadamente 3 minutos, centrifugação a 2000 r.p.m., cerca de 20 minutos, e rejeição do sobrenadante obtido.

Em cada uma das fases executadas, seguiu-se igual procedimento com 250 ml do extractante utilizado, com a finalidade de, a partir dele, se prepararem os padrões para leitura do cobre nos sobrenadantes.

Após conclusão das 5 fases da extração química sequencial, determinou-se o cobre residual nas amostras de solo após ataque pela água régia ($HCl-HNO_3$) e/ou ataque triácido (HNO_3-HClO_4-HF).

5.2.2 - ENSAIOS EM CONTÍNUO

5.2.2.1 - Adsorção

Os ensaios em contínuo foram realizados numa instalação à escala de bancada, constituída por quatro "colunas" em PVC, com 2.8 cm de diâmetro interno, 10 cm de altura e com uma descarga de nível máximo a 3 cm da base (fundo perfurado), um sistema de alimentação com 4 reservatórios em plástico de 15 litros de capacidade, uma bomba peristáltica de débito variável (WATSON-MARLOW 503 U/R), com uma cabeça e três extensões, e tubos de silicone e de latex de diâmetros 0.18 e 5.0 mm, respectivamente.

Nas Fig. 5.6 e 5.7 apresentam-se, respectivamente, o esquema e uma vista da referida instalação.

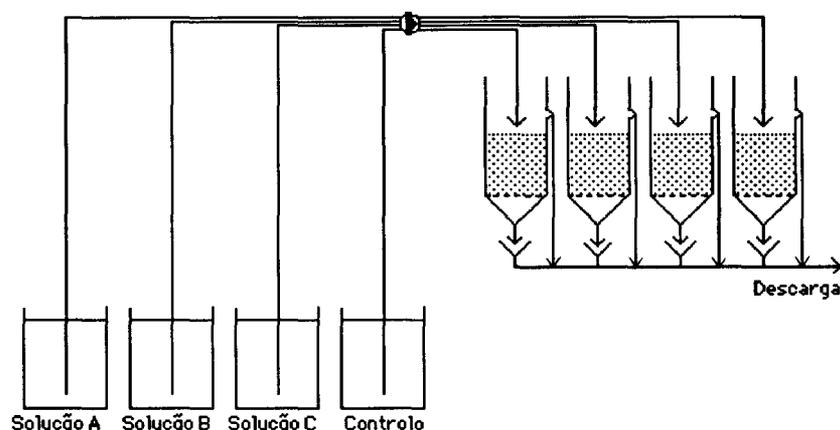


Figura 5.6 - Esquema da instalação à escala de bancada

As colunas da instalação experimental, com 23.852 g de solo (aproximadamente 2.5 cm de altura) e, após saturação por passagem de água desionizada e destilada em contracorrente, foram alimentadas a partir dos reservatórios que continham as soluções.

As soluções de alimentação foram preparadas de forma semelhante às utilizadas nos ensaios em descontínuo (não tamponizadas, com 0.01 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, cobre na forma de nitrato e preparadas com água desionizada e destilada), contendo a solução de controlo apenas 0.01 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Esta operação, realizada no início de cada experiência, era renovada se necessário, de acordo com os consumos. A distribuição das soluções foi assegurada a 0.22 ml/min, sendo a calibração do débito da bomba realizado através de proveta graduada e cronómetro.

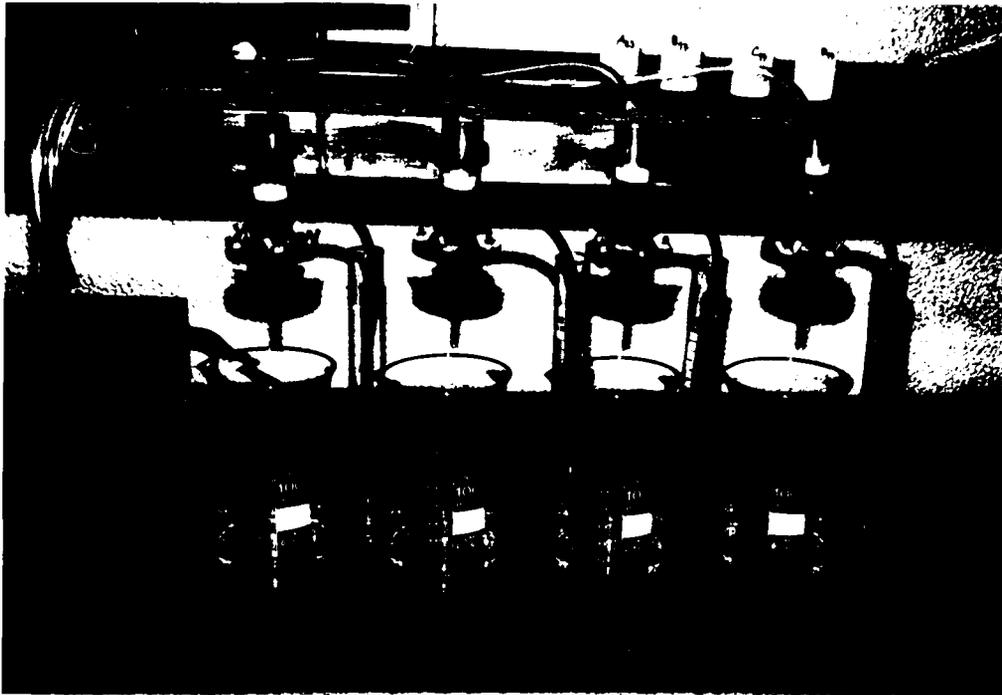


Figura 5.7 - Vista da instalação à escala de bancada

Ao longo do tempo foram colhidas amostras dos percolados à saída das colunas para frascos de plástico, tendo estas sido posteriormente analisadas relativamente ao cobre. A alimentação de cada coluna foi interrompida quando a concentração de metal à saída igualou a concentração de alimentação.

Uma vez atingido o equilíbrio com a concentração na alimentação, as amostras de solo foram secas ao ar, ao abrigo do sol, moídas a 200 mesh e as quantidades de cobre nelas retidas foram determinadas experimentalmente pelo método da água régia.

5.2.2.2 - Extracção química sequencial

As amostras de solo no final dos ensaios em contínuo foram submetidas a extracção química sequencial, obedecendo ao modo operativo descrito na Fig. 5.5.

5.3 - MÉTODOS ANALÍTICOS

Textura - Os lotes areia grossa (2-0.2 mm), areia fina (0.2-0.02 mm), limo (0.02-0.002 mm) e argila (< 0.002 mm) foram determinados utilizando, respectivamente, o método da crivagem, o método de sedimentação e decantação, e o método da pipeta para os dois últimos lotes (SILVA, 1967). Para a classificação textural utilizou-se o diagrama triangular adaptado do "U. S. Department of Agriculture" por GOMES e SILVA (1962).

Carbonato de cálcio - Doseado pelo calcímetro de Scheibler.

Matéria orgânica - Foi estimada a partir do pressuposto que a matéria orgânica dos solos possui 58 % de carbono, em média, multiplicando a % carbono orgânico (determinada por via seca, num aparelho Ströhlein) pelo factor 1.724.

pH - Determinações potenciométricas utilizando um eléctrodo de vidro, quer em água (pH H_2O), quer em solução normal de cloreto de potássio (pH KCl), na proporção solo/solução: 1/2.5, após uma hora de contacto com agitação ocasional.

Fe₂O₃ livre, Al₂O₃ livre e MnO₂ livre - Formas amorfas extraídas pelo método do oxalato e os totais extraídos pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato (MEHRA & JACKSON, 1960).

Bases de troca e capacidade de troca catiónica - Deslocação por lixiviação a pH 8.1 (MEHLICH, 1953) e doseamento por espectrofotometria de absorção atómica.

Alumínio extractável - Alumínio extraído após agitação durante uma hora com cloreto de potássio 1M, na relação 1/10. O doseamento foi realizado por espectrofotometria de absorção atómica.

Condutividade eléctrica - Medida no extracto de saturação (1/2.5).

Coefficientes de permeabilidade - Método da carga hidráulica constante (SILVA, 1966).

Análise mineralógica da fracção argila - Obtida por radiograma numa instalação de difracção Philips, utilizando a radiação $k\alpha$ do Cu. As amostras, obtidas quando da análise granulométrica, foram sedimentadas sobre lâmina de vidro, de modo a obter-se uma boa orientação das partículas, tendo os minerais filitosos sido identificados através das suas reflexões basais, antes e após saturação com etileno-glicol e aquecimento.

Análise mineralógica da fracção areia - Após moagem fina, as amostras foram também submetidas à difracção pelos raios X. A quantificação aproximada dos minerais foi realizada recorrendo a observação ao microscópio petrográfico.

Extracção química sequencial - Adaptado de SHUMAN (1985), conforme Fig. 5.5.

Detecção do cobre

Cobre "total" - Extracção pelo método da água régia (DIN 38414, 1983).

Cobre residual - Extracção pelo método da água régia (DIN 38414, 1983) e/ou por ataque dos ácidos $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ (PRATT, 1965), métodos estes descritos em anexo, nas Fig. A.1 e A.2, respectivamente.

As análises quantitativas de cobre nas soluções foram efectuadas por espectrofotometria de absorção atómica. Os padrões utilizados na calibração do espectrofotómetro foram preparados a partir de solução padrão concentrada de 1000 mg Cu/l (Spectrosol-BDH). Quando do doseamento do cobre nas soluções resultantes da extracção química sequencial, utilizaram-se padrões preparados com as soluções extractantes correspondentes às diferentes fases da extracção.

O espectrofotómetro de absorção atómica (EAA) normalmente utilizado foi o modelo S-11 (Instrumentation Laboratory), tendo-se também recorrido ao EAA 5000 (Perkin-Elmer), consoante a disponibilidade do equipamento. As condições operacionais dos instrumentos encontram-se definidas no Quadro 5.4.

Quadro 5.4
Condições operacionais dos espectrofotómetros de absorção atómica

	S-11 (Inst. Laboratory)	5000 (Perkin-Elmer)
Lâmpada de cobre	de cátodo oco	de cátodo oco
Comprimento de onda (nm)	324.7	324.8
Intensidade da corrente (mA)	5	5
Largura da fenda (nm)	1.0	0.7
Chama	azul oxidante de ar-acetileno	
Amostras	aspiradas, sendo o seu doseamento feito directamente em concentração (ensaio em branco descontado)	
Zona linear de trabalho (mg/l)	4	5

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos instrumentos foram calculados utilizando a técnica que a seguir se descreve.

- Seleccionaram-se 7 "brancos", combinaram-se aleatoriamente e mediram-se os seus valores no instrumento; calculou-se o valor médio ($X_{\text{médio}}$) e desvio padrão (s) e aplicaram-se as expressões:

$$\text{LD} = 3 * s \quad (5.1)$$

$$\text{LQ} = 10 * s \quad (5.2)$$

Optou-se por considerar que sempre que os valores medidos com o instrumento fossem diferentes de zero mas abaixo do LD ou LQ, se utilizariam os próprios valores obtidos sem modificação, mas chamando a atenção para o facto, apresentando o cálculo dos LD e LQ em anexo (U.S.E.P.A., 1986).

Complementarmente, algumas das soluções com concentrações em cobre próximas dos LD dos instrumentos anteriormente referidos foram medidas em EAA com atomização em câmara de grafite. Para tal, recorreu-se ao EAA-ETA 3030 B com programador (Perkin-Elmer), equipado com câmara de grafite HGA 600 e amostrador automático AS 60 (ambos Perkin-Elmer), tendo o doseamento do cobre sido realizado em tubos de grafite com revestimento pirolítico, sem plataforma de L'vov (atomização na parede do tubo). Estas determinações foram realizadas com correcção de ruído de fundo com lâmpada de deutério e utilizou-se a área do pico como expressão quantitativa do sinal, encontrando-se as condições operacionais utilizadas especificadas no Quadro 5.5.

Quadro 5.5
Condições operacionais para o sistema EAA com atomização em câmara de grafite

Lâmpada de cobre	de cátodo oco			
Comprimento de onda	324.8 nm			
Intensidade da corrente	6 mA			
Largura da fenda	0.7 nm			
Gás transportador	Argon N ₄₆			
Volume da amostra	20 µl			
Programa				
Passo	Temperatura da câmara (°C)	Rampa (s)	Período isotérmico (s)	Caudal de gás (ml/min)
1- secagem	90	2	30	300
2- secagem	130	20	40	300
3- pré-tratamento	900	15	15	300
4- atomização	2100	0	3	0
5- limpeza	2500	2	5	300
6- arrefecimento	20	20	30	300

Antes da análise de cada série de amostras, procedeu-se à calibração deste espectrofotómetro, analisando uma bateria de cinco soluções padrão, compreendendo a gama de concentrações previstas nas soluções a dosear. Os resultados das leituras das soluções, em µg Cu/l, eram retirados da equação de regressão obtida.

5.4 - MÉTODOS DE CÁLCULO, AVALIAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS

5.4.1 - FÓRMULAS DE CÁLCULO

As quantidades de cobre retidas nas amostras de solo foram calculadas através das expressões que seguidamente se apresentam:

• **Ensaios de adsorção em descontínuo:**

$$q = (c_0 - c) V/M \quad (5.3)$$

q = quantidade adsorvida no solo (mg Cu/kg)

c_0 = concentração inicial na solução adicionada (mg Cu/l)

c = concentração de cobre na solução sobrenadante, após atingido o equilíbrio com o solo (mg Cu/l)

V = volume de solução adicionada (l)

M = massa de solo (kg)

• **Extracção química sequencial:**

$$q_i = c_i \times V_i/M \quad (5.4)$$

q_i = quantidade de cobre ligada à fracção i do solo (mg Cu/kg)

c_i = concentração de cobre na solução sobrenadante (mg Cu/l)

V_i = volume de solução extractante (l)

M = massa de solo (kg)

• **Ensaios em contínuo, a partir da curva de ruptura:**

$$q = [c_0 \times T - \sum(c_i \times \Delta t_i)] Q/M \quad (5.5)$$

q = quantidade adsorvida (mg Cu/kg)

c_0 = concentração na solução de alimentação (mg Cu/l)

c_i = concentração no percolado no tempo i (mg Cu/l)

T = tempo de equilíbrio (d)

Δt_i = diferença entre o tempo i e $(i-1)$ (d)

Q = caudal (l/d)

M = massa de solo (kg)

5.4.2 - ENSAIOS COM MATERIAL DE REFERÊNCIA, PERCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO E REPRODUTIBILIDADE ANALÍTICA

A avaliação da exactidão dos dados analíticos obtidos foi realizada recorrendo a material de referência e ao cálculo da percentagem de recuperação de cobre; a precisão foi avaliada através da determinação da reprodutibilidade analítica.

Assim, utilizou-se o material de referência BCR N°142 (COLINET et al., 1983), certificado pelo "Community Bureau of Reference" (BCR) da Comissão das Comunidades Europeias e que consiste num solo arenoso com baixo teor em matéria orgânica (matriz semelhante ao solo utilizado neste estudo), contendo 27.5 ± 0.6 mg Cu/kg (intervalo de confiança de 95 %). Em cada série de amostras sujeitas a análise pelos métodos da água régia (DIN 38414, 1983) e/ou do ataque triácido (PRATT, 1965), incluíam-se duas amostras do referido material; o valor médio obtido era sujeito quer a verificação imediata, quer à comparação para verificar se esse valor caía dentro da gama, de acordo com metodologia recomendada por COLINET et al. (1983):

$$\text{valor certificado} \pm 2 s \quad (5.6)$$

onde

$$\text{valor certificado} = 27.46 \text{ mg Cu/kg}$$

s (estimativa do desvio padrão da distribuição dos valores médios cuja média aritmética é o valor certificado) = 1.64 mg Cu/kg

É de salientar que a aplicação desta metodologia exige a verificação prévia de que a reprodutibilidade do trabalho analítico satisfaz o seguinte requisito:

$$\begin{array}{l} \text{erro padrão da média} \\ \text{dos resultados } (s_i/\sqrt{n_i}) \end{array} < \begin{array}{l} \text{desvio padrão da média} \\ \text{certificada (1.64 mg Cu/kg)} \end{array} \quad (5.7)$$

Por outras palavras: se os resultados analíticos cumprirem a condição 5.7, então admite-se que seja válida a sua comparação com o valor de certificação, considerando-se satisfatórios (ao limite de confiança de 95 %) se o valor médio obtido se encontrar no intervalo [24.18; 30.74] (obtido a partir de 5.6).

A determinação da percentagem de recuperação de cobre foi realizada utilizando um método indirecto, baseado no princípio de que a recuperação de cobre no material de referência é semelhante à recuperação obtida no solo em estudo. Este método tira partido do facto da concentração em cobre naquele material ser certificada e considera-se justificável dada a semelhança entre as matrizes dos materiais utilizados (FERREIRA, 1988).

A determinação da reprodutibilidade analítica foi avaliada recorrendo a baterias de cinco sub-amostras de uma amostra, devendo os coeficientes de variação (desvio padrão/média x 100) ser inferior a 10 % para se aceitar ter trabalhado em boas condições de reprodutibilidade (MARTIN, 1984).

5.4.3 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os resultados experimentais obtidos ao longo dos ensaios foram sujeitos a tratamento estatístico, tendo-se recorrido aos programas STATVIEW e SYSTAT, desenvolvidos para computadores Macintosh, para obtenção dos diversos parâmetros estatísticos.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados é feita nos Quadros A.3 a A.12, em anexo.

Após uma avaliação global sucinta da exactidão e precisão dos resultados analíticos obtidos, a exploração e discussão dos resultados foi elaborada separada e sequencialmente para cada uma das fases experimentais, que dizem respeito respectivamente ao teor de metais no solo em condições naturais, incluindo ensaios de extracção química sequencial, aos ensaios de adsorção em descontinuo e de adsorção em contínuo e respectivas extracções químicas sequenciais.

6.1 - AVALIAÇÃO DA EXACTIDÃO E PRECISÃO

Assim, quanto à exactidão dos resultados analíticos referentes ao cobre, obtidos pelo método água régia, é de salientar que:

- i) todos eles caíram no intervalo [24.18; 30.74], cumprindo o requisito 5.7 anteriormente referido e
- ii) a percentagem de recuperação de cobre é, previsivelmente, superior a 95 %, valor este apontado com base nos resultados obtidos e apresentados no Quadro 6.1.

Quadro 6.1
Estimativa indirecta da percentagem de recuperação de cobre

Material de referência (BCR nº 142)	
Valor médio (mg Cu/kg)	Percentagem de recuperação (%)
27.50*	100.15
27.00*	98.32
26.50*	96.50
27.00*	98.32
% média de recuperação = 98.32 ± 1.29 %	

* de duas amostras

Quanto à determinação da reprodutibilidade analítica, apesar desta não ter sido realizada em todas as sessões de trabalho, sempre que o foi, obtiveram-se valores do coeficiente de variação sempre inferiores ao valor limite de 10 %, pelo que se considera ter trabalhado em condições de boa reprodutibilidade. No Quadro 6.2 apresentam-se resultados de sub-amostras, advindas de diferentes condições de ensaio, com o objectivo de ilustrar a reprodutibilidade analítica obtida.

Quadro 6.2
Resultados de sub-amostras ilustrando a reprodutibilidade analítica

Amostra	Valor (mg Cu/l)	Média (mg Cu/l)	Desvio padrão (mg Cu/l)	Coefficiente de variação (%)
ENSAIOS EM DESCONTÍNUO				
• adsorção pH =6.0 c ₀ =0.2 mg/l	0.040 0.040 0.035 0.045 0.040	0.040	0.004	8.839
• ext. sequenc. pH =6.0 c ₀ =0.2 mg/l fase 1	0.040 0.042 0.040 0.038 0.040	0.040	0.001	3.536
ENSAIOS EM CONTÍNUO (adsorção)				
pH =6.0 c ₀ =1mg Cu/l t = 3.875 d	0.590 0.595 0.570 0.570 0.575	0.580	0.012	2.022
pH =6.0 c ₀ =5 mg Cu/l t =3.875 d	3.750 3.750 4.000 4.000 4.000	4.000	0.306	7.655
pH =6.0 c ₀ =9 mg Cu/l t =3.875 d	7.380 7.450 7.890 7.900 7.880	7.700	0.261	3.395
solução de alimentação pH =6.0 c ₀ =1 mg Cu/l	1.030 1.010 0.980 0.990 0.990	1.000	0.020	2.000

6.2 - EXPLORAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.2.1 - METAIS NO SOLO EM CONDIÇÕES NATURAIS

Os valores apresentados no Quadro 5.1, referentes aos óxidos livres de ferro, alumínio e manganês aparecem expressos em percentagem de Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂, respectivamente. Contudo, tem-se presente que os materiais em questão são misturas de vários óxidos, não correspondendo, pois, a uma única fórmula química. A sua expressão é mais conveniente em termos de percentagem de elemento ou grama de elemento por quilo de solo (McLAREN e CRAWFORD, 1973b).

No Quadro 6.3 apresentam-se os resultados do doseamento no solo do cobre, do ferro, do alumínio e do manganês, após ataque pela água régia e do cobre após ataque triácido. Dele se constata que existe algum manganês no solo, ao contrário do expresso no Quadro 5.1. Esta incongruência de resultados pode dever-se quer às diferenças dos métodos de extracção utilizados, quer ao arredondamento numérico realizado na expressão de resultados.

Quadro 6.3
Cobre, ferro, alumínio e manganês existente no solo e no material de referência

Amostra	Água régia				Ataque triácido (mg Cu/kg)
	(mg Cu/kg)	(% Fe)	(% Al)	(mg Mn/kg)	
solo em condições naturais	6.00	0.22	0.36	44.00	6.00
	6.00	0.22	0.36	38.00	6.00
	6.00				
	6.00				
referência (BCR nº 142)	26.00				27.00
	27.00				26.00
	26.00	2.22	1.84	610.00	
	28.00	2.13	1.89	610.00	

Saliente-se que no Quadro 6.3 se apresentam também os resultados obtidos com o material de referência BCR nº 142, submetido em simultâneo a igual procedimento das amostras de solo. Assim, os valores referentes ao cobre podem ser aceites sem reservas. Quanto aos de Fe, Al e Mn, uma vez que o referido material não apresenta valores certificados, não é possível proceder à análise da exactidão dos mesmos, pelo que se aceitam com reservas os valores obtidos para as amostras de solo. Quanto aos valores determinados após sujeição das amostras a ataque triácido ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$), é de realçar a sua semelhança com os obtidos pelo ataque pela água régia (HCl-HNO_3). Uma vez que o ataque triácido garante a destruição da malha cristalina dos minerais primários, pode concluir-se que não existe cobre nos minerais silicatados presentes no solo.

O solo em condições naturais foi ainda sujeito a extração química sequencial, apresentando-se os resultados obtidos em anexo, no Quadro A.4. Saliente-se que a maior parte do cobre existente encontra-se na fracção "óxidos e hidróxidos amorfos" do solo, que corresponde à soma das concentrações de metal extraídas nas fases "óxidos de manganês" (fase 3) e "óxidos de ferro amorfos" (fase 4). Esta verificação está de acordo com o esperado, uma vez que esta fracção apresenta elevada superfície específica, disponível para fenómenos de superfície.

No Quadro A.4 apresentam-se ainda as percentagens de cobre recuperado, valores estes calculados a partir do somatório do cobre extraído nas 5 fases da extracção sequencial e assumindo que a concentração total em cobre existente nas amostras corresponde ao cobre extraído pela água régia. Verifica-se que as percentagens de recuperação obtidas são da ordem dos 60 %. Saliente-se, contudo, que a fracção residual, não determinada, é parte integrante do balanço de cobre das amostras. Apesar de não se ter procedido a esta extracção (submissão das amostras a ataque triácido ou ataque pela água régia, após extracção sequencial), se se assumir o valor médio obtido para esta fracção (correspondente a amostras que sofreram adição de cobre) apresentados no Quadro A.5, em anexo (aproximadamente 3 mg Cu/kg), então as percentagens de recuperação estimadas aproximam-se dos 100 %.

6.2.2 - ENSAIOS EM DESCONTÍNUO

6.2.2.1 - Adsorção

A totalidade dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo é apresentada em anexo, no Quadro A.3. No Quadro 6.4 apresentam-se, para cada valor de pH e concentrações de cobre adicionadas (c_0), os valores médios obtidos para a variável de resposta (c), respectivos desvios padrão e coeficientes de variação, bem como os valores médios calculados de concentração em cobre no solo (q). Saliente-se que, os valores dos coeficientes de variação (C.V.) dos resultados analíticos dão também uma indicação da precisão do trabalho, verificando-se que 69 % dos resultados apresentam um C.V. inferior a 10 %, 28 % apresentam um C.V. entre 10 e 20% e só 3 % excedem 20 %.

Do Quadro 6.4 pode constatar-se que a concentração de equilíbrio (c) depende da concentração inicial (c_0) e do valor de pH da solução adicionada, verificando-se que, para a mesma concentração de adição, quando o pH aumenta, maior é a concentração em cobre retida no solo (q). Esta verificação é concordante com os resultados obtidos por outros autores (BUCHTER et al., 1989; HARTER, 1983; KUO e BAKER, 1980; para além dos anteriormente referidos em 3), podendo resultar de i) um aumento de locais de sorção nos colóides dependente do pH; ii) competição reduzida com iões hidrogénio; iii) modificação do estado de hidrólise do cobre em solução (JARVIS, 1981).

Saliente-se que as soluções adicionadas ao solo não foram tamponizadas tendo, no equilíbrio, os seus valores de pH convergido para uma gama muito estreita. No Quadro 6.5 apresentam-se os resultados das medições de pH realizadas nas soluções de equilíbrio (c), sendo de referir que os valores obtidos variaram entre 4.4 e 4.7,

independentemente do pH da solução adicionada (quer para a concentração inicial (c_0) de 0.5 mg Cu/l, quer para a de 5 mg Cu/l), e diminuíram, grosso modo, com o aumento das concentração em cobre nessas mesmas soluções de equilíbrio.

Quadro 6.4
Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo

pH solução	c_0 (mg Cu/l)	c médio (mg Cu/l)	Desvio padrão (mg Cu/l)	Coefficiente de variação (%)	q médio (mg Cu/kg)
4.5	0.2	0.06	0.00	4.68	2.77
	0.5	0.12	0.01	10.34	7.57
	1.0	0.38	0.04	11.08	12.43
	5.0	3.31	0.03	0.92	33.73
	10.0	7.61	0.32	4.25	47.73
4.9	0.2	0.06	0.00	0.00	2.90
	0.5	0.08	0.01	16.54	8.40
	1.0	0.31	0.00	0.37	13.79
	5.0	3.70	0.09	2.33	25.93
	10.0	6.44	0.08	1.24	71.20
5.3	0.2	0.05	0.00	6.19	3.07
	0.5	0.10	0.01	7.51	7.97
	1.0	0.23	0.07	30.03	15.47
	5.0	2.72	0.12	4.39	45.67
	10.0	6.26	0.19	3.08	74.80
6.0	0.2	0.04	0.00	7.53	3.23
	0.5	0.08*	0.01*	11.93*	8.10*
	1.0	0.24*	0.03*	14.41*	15.18*
	5.0	2.43	0.09	3.71	51.33
	10.0	6.13	0.25	4.13	77.47
		47.6	41.00	0.66	1.60
	93.0	78.83	4.25	5.39	283.33
6.7	0.2	0.03	0.00	0.00	3.40
	0.5	0.05	0.01	11.11	9.10
	1.0	0.24	0.03	10.62	15.17
	5.0	1.71	0.10	5.85	65.73
	10.0	1.79	0.10	5.30	164.13
7.3	0.2	0.03	0.01	16.67	3.40
	0.5	0.04	0.01	14.29	9.30
	1.0	0.07	0.01	7.87	18.53
	5.0	1.21	0.02	1.72	75.73
	10.0	1.79	0.03	1.62	164.27

Todos os valores de c médio, desvio padrão, coeficiente de variação e q médio correspondem à média de 3 amostras, exceptuando os assinalados com * que dizem respeito à média de 6 amostras.

Sabe-se que a existência de iões complexos em solução pode contribuir para modificar o pH da solução de equilíbrio e que a forma mais ou menos hidrolisada que o cobre presente em solução pode ser determinante na quantidade de metal que sofre retenção, para um determinado valor de pH (HARTER, 1983), uma vez que o aumento das dimensões das moléculas dificulta a sua adsorção.

No entanto, dado que só se trabalhou com valores de pH até 7.3, a forma Cu^{2+} deve ter sido a predominante (ver Fig. 3.3), podendo esta diminuição de pH ser, em parte, explicada pela libertação de iões H^+ resultantes da adsorção do cobre pelo solo, tal como já referido em 3.2, ($\text{Cu}^{2+} + \text{solo} \rightleftharpoons \text{Cu-solo} + 2\text{H}^+$).

Quadro 6.5
Valores de pH e de concentração em cobre nas soluções de equilíbrio para concentrações iniciais de 0.5 e 5.0 mg Cu/l

pH das soluções adicionadas	Soluções de equilíbrio: c (mg Cu/l) e pH			
	para conc. inicial 0.5 mg Cu/l	pH equil.	para conc. inicial 5.0 mg Cu/l	pH equil.
4.5	0.135	4.4	3.280	4.5
	0.110	4.4	3.340	4.5
	0.120	4.4	3.320	4.4
4.9	0.075	4.6	3.720	4.4
	0.095	4.5	3.780	4.4
	0.070	4.6	3.610	4.4
5.3	0.095	4.5	2.770	4.6
	0.100	4.4	2.580	4.5
	0.110	4.5	2.800	4.5
6.0	0.080	4.6	2.440	4.5
	0.090	4.7	2.340	4.4
	0.070	4.6	2.520	4.4
6.7	0.040	4.5	1.810	4.6
	0.045	4.6	1.610	4.5
	0.050	4.5	1.720	4.5
7.3	0.030	4.6	1.190	4.5
	0.035	4.6	1.220	4.5
	0.040	4.6	1.230	4.4

É ainda de referir que o ajustamento do pH das soluções adicionadas ao solo foi, algumas vezes, realizado através da adição de alíquotas de HCl. Apesar do cloro poder complexar metais e levar à redução da adsorção, devido ao aumento das dimensões das moléculas, este efeito não é tão importante com o cobre, comparativamente, por exemplo, com o que se passa com o cádmio (DONER, 1978). Assim, uma vez que esta foi a única via de adição de cloro (o cobre foi adicionado na forma de nitrato), pensa-se que este efeito não deva ter sido relevante.

6.2.2.1.1 - Análise estatística

Análise de variância

Com o objectivo de avaliar se os tratamentos aplicados têm efeitos significativos nas unidades experimentais, procedeu-se à análise de variância (ANOVA) da variável de

resposta (c) em função dos dois factores (pH e c_0). Para tal, utilizaram-se os dados brutos do ensaio completamente casualizado a dois factores (valores de pH, c_0 e c apresentados em anexo, no Quadro A.3, exceptuando os valores correspondentes às concentrações de adição de 47.6 e 93.0 mg Cu/l), apresentando-se no Quadro 6.6 os resultados obtidos. Saliente-se que estes resultados só foram aceites após se terem testado os pressupostos da ANOVA, da forma que a seguir se especifica, partindo-se do princípio, geralmente aceite, de que a informação sobre o cumprimento ou não dos pressupostos está registada nos resíduos (AMARO, 1991).

- *Independência dos dados* - uma vez que o ensaio foi executado em unidades experimentais individuais (tubos de polipropileno), é evidente que este pressuposto foi satisfeito.
- *Normalidade dos resíduos* - da ANOVA extraíram-se os valores dos resíduos, tendo estes sido testados através das quatro seguintes formas: i) análise do seu histograma, que se apresenta na Fig. 6.1; ii) análise gráfica dos resíduos por ordem crescente relativamente aos correspondentes desvios normais esperados, utilizando papel de probabilidade; iii) análise gráfica dos resíduos relativamente aos correspondentes valores estimados e iv) teste Kolmogorov-Smirnov.

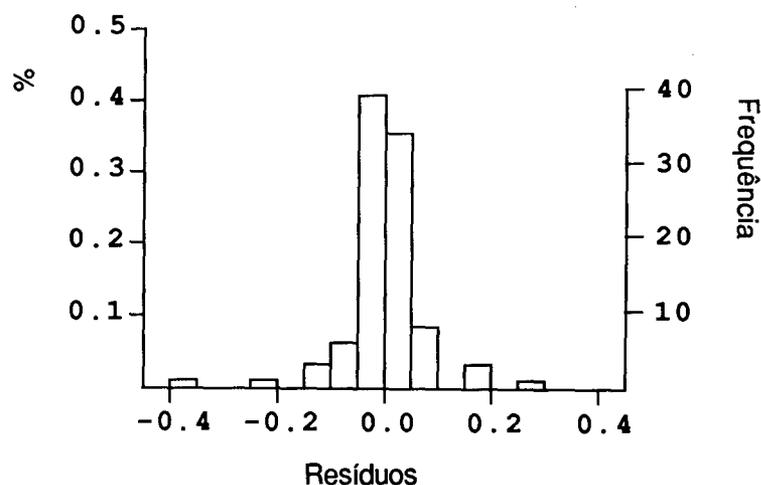


Figura 6.1 - Histograma dos resíduos

A técnica descrita em ii), técnica comum de teste à normalidade, permite dizer que, quanto mais linear fôr a relação entre as duas variáveis, maior é a probabilidade do pressuposto da normalidade ser cumprido. Contudo, isto não se verificou, assim como os testes iii) e iv) não permitiram aceitar a normalidade dos resíduos. Apesar disso, a análise do histograma, apresentado na Fig. 6.1, permite constatar que o padrão de comportamento se aproxima de uma normal.

- *Homogeneidade da variância* - utilizou-se o teste de Bartlett, conforme aconselhado por MONTGOMERY (1976), tendo sido o resultado altamente significativo ($p=0$). Contudo, tem-se presente que este teste é extremamente sensível ao pressuposto da normalidade, não devendo ser aplicado se os dados não forem normais (AMARO, 1991).

Tendo em conta que, para alguns autores, nunca se pode ter a certeza que os pressupostos da ANOVA são cumpridos, havendo mesmo razões para crer que algum deles o não é (AMARO, 1991), ou que, segundo outros autores, as consequências dos pressupostos não serem cumpridos exactamente são irrelevantes (MONTGOMERY, 1976), optou-se por aceitar a ANOVA realizada. De facto, dado o delineamento ser equilibrado e atendendo à robustez da ANOVA (SCHEFFÉ, 1959), é perfeitamente viável a execução deste tratamento estatístico.

Quadro 6.6
Resultados da análise de variância do ensaio completamente casualizado a dois factores

Fonte de variação	g. l.	SS	MS	F	p
pH	5	37.719	7.544	939.230	0.000
c_0	4	348.863	87.216	10858.653	0.000
pH x c_0	20	73.389	3.669	456.859	0.000
Erro	66	0.530	0.008		
Total	95	460.501			

C. V. = 6 %

g. l.=graus de liberdade; SS=soma de quadrados; MS=média da soma de quadrados; F=valor da variável aleatória com uma distribuição F (MS do factor ou da interacção/MS erro); p=probabilidade associada a F.

O valor de coeficiente de variação obtido ($C. V.=\sqrt{MS \text{ erro}/\mu}$, em que $\mu=1.578$ mg Cu/l), 6 %, indica que o grau de precisão com que os tratamentos são comparados é bastante bom.

Os resultados do teste F expressos no Quadro 6.6 permitem constatar que as diferenças entre tratamentos foram altamente significativas ($p << 0.005$), quer no caso do factor pH, quer no do factor c_0 , verificando-se ainda interacção entre os factores. Por outras palavras, a concentração de equilíbrio (c), depende significativamente da concentração inicial (c_0) e do valor de pH, havendo ainda mecanismos de sinergia entre os dois factores.

Considerou-se, pois, útil estudar detalhadamente a interacção existente entre os factores c_0 e pH. Para tal, uma vez que o estudo de todas as combinações possíveis se

tornaria demasiado pesado e sem muito interesse, optou-se por escolher as combinações que fossem, à partida, mais interessantes de explorar. Assim, expressaram-se em gráfico a três dimensões os valores de c em função dos dois factores, tal como se apresenta nas Fig. 6.2 e 6.3 e, a partir destes gráficos, escolheram-se para ser sujeitas a estudo as combinações que se referem no Quadro 6.7.

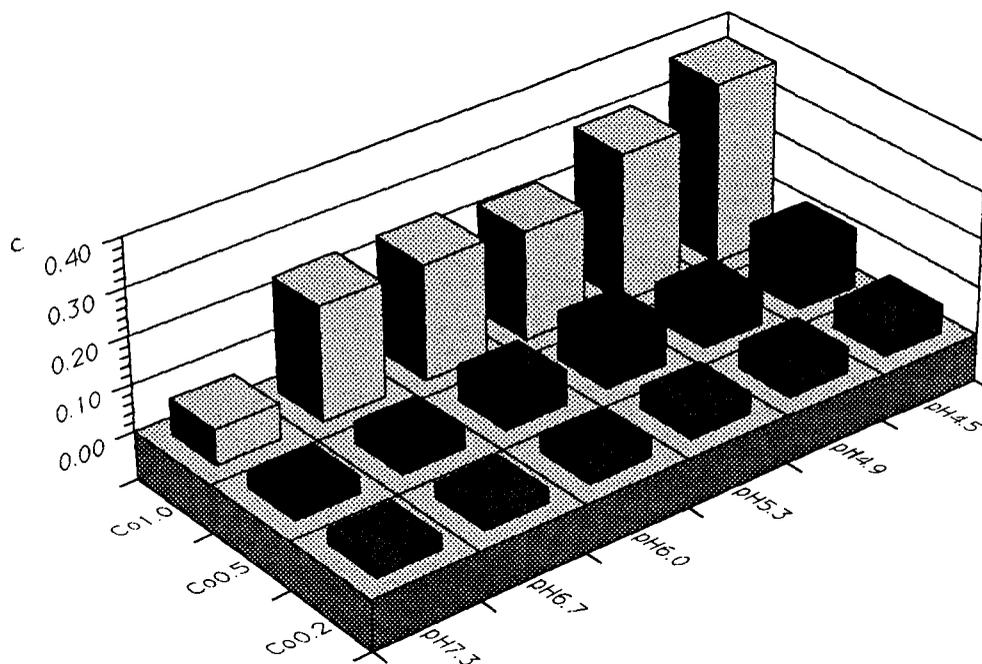


Figura 6.2 - Expressão dos valores médios da concentração de equilíbrio (c), em mg Cu/l, em função das concentrações iniciais (c_0) 0.2, 0.5 e 1.0 mg Cu/l e dos 6 níveis de pH

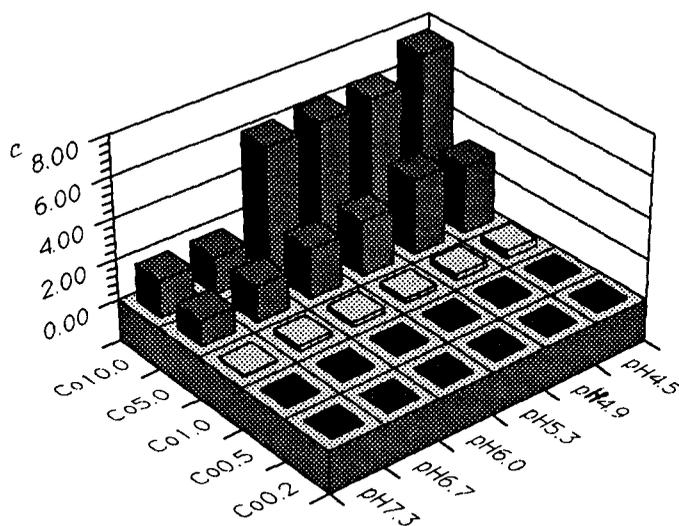


Figura 6.3 - Expressão dos valores médios da concentração de equilíbrio (c), em mg Cu/l, em função dos 5 níveis de concentração inicial (c_0), em mg Cu/l, e dos 6 níveis de pH

O Quadro 6.7 permite constatar que, para concentrações iniciais baixas ($c_0 = 0.2$ e 0.5 mg Cu/l) e valores de pH extremos (4.5 versus 7.3), não se verificam diferenças significativas nos valores médios das concentrações de equilíbrio, a um nível de significância de 0.05. Assim, todos os valores médios de c expressos na Fig. 6.2, para estes c_0 são iguais. Nestas condições de concentração em cobre, o valor de pH não é relevante.

Quadro 6.7
Combinções escolhidas para exploração da interacção existente entre os factores c_0 e pH

Combinções		Resultados
c_0 (mg Cu/l)	pH vs pH	
0.2	4.5 vs 7.3	a 95 %, não há diferenças significativas
0.5	4.5 vs 7.3	a 95 %, não há diferenças significativas
1.0	4.5 vs 6.7	a 95 %, não há diferenças significativas a 90 %, há diferenças significativas nos valores médios de c
	6.7 vs 7.3	a 95 %, há diferenças significativas nos valores médios de c
10.0	4.5 vs 6.0	a 95 %, há diferenças significativas nos valores médios de c
	7.3 vs 6.7	a 95 %, não há diferenças significativas

O Quadro 6.7 permite ainda verificar que:

- para $c_0 = 1.0$ mg Cu/l, o pH influencia de forma marcada a retenção que o cobre sofre no solo, uma vez que há diferenças significativas nos valores médios de c (a diferentes níveis de significância). A Fig. 6.2 permite visualizar três conjuntos de valores de c para este c_0 - i) pH 4.5 e pH 4.9, ii) pH 5.3, pH 6.0 e pH 6.7 e iii) pH 7.3-. Uma vez que, com um grau de confiança de 95 %, os valores médios de c são iguais, para pH 4.5 versus 6.7, pode dizer-se que, com este mesmo grau de confiança, os valores obtidos para os pH de 4.5 até 6.7 pertencem ao mesmo conjunto. Contudo, com um grau de confiança de 90%, já se verificam diferenças significativas dos valores de c , o que distingue os conjuntos. O 3º conjunto encontra-se bem individualizado, uma vez que, a 95 %, o seu valor médio de c é diferente do(s) outro(s). Esta situação pode dever-se à ocorrência de precipitação do cobre.
- Para $c_0 = 10.0$ mg Cu/l, o pH também influencia de forma marcada a retenção que o cobre sofre no solo. De facto, recorrendo à Fig. 6.3 é possível distinguir dois conjuntos de valores - i) pH 4.5 até pH 6.0 e ii) pH 6.7 e 7.3-. Se se registam

diferenças significativas nos valores médios de c (a 95 %) para o 1º conjunto, então também se devem verificar entre este conjunto e o 2º. Dentro do 2º conjunto, 7.3 vs 6.7, voltou a registrar-se igualdade dos valores médios de c , podendo esta situação dever-se à ocorrência de precipitação do cobre.

De facto, acima de pH 6.0, a perda de cobre na solução de equilíbrio pode ser atribuída à precipitação de uma fase sólida separada (HARTER, 1983). A elevação do pH da solução do solo pode conduzir à formação de produtos de hidrólise que têm diferentes afinidades para posições de carga permanente e outros locais de troca, podendo também modificar a natureza das posições de troca (CAVALLARO e McBRIDE, 1980). O recurso aos programas REDEQL UMD ou MINTEQ (KINCAID et al., 1984), por exemplo, permitiria verificar, a partir das condições experimentais, se o fenómeno precipitação é ou não provável.

De uma forma geral pode dizer-se que, apesar dos factores c_0 e do pH interferirem significativamente nas concentrações de equilíbrio (logo nas concentrações em cobre retidas no solo), para concentrações de adição baixas (c_0 até 0.5 mg Cu/l) o pH (de 4.5 a 7.3) não tem influência. Pelo contrário, para c_0 mais elevadas, o pH joga um papel essencial, podendo demarcar-se a gama compreendida entre os valores 4.5 e 6.0 da dos valores superiores a 6.0.

6.2.2.1.2 - Modelo de equilíbrio

A partir dos resultados apresentados no Quadro A.3, em anexo (exceptuaram-se as concentrações de adição de 47.6 e 93.0 mg Cu/l), foram testados modelos de equilíbrio simples, nomeadamente a equação de Langmuir e a equação de Freundlich, ambas na sua forma linear.

Saliente-se que estes ensaios foram realizados com períodos de agitação de 24 h, tendo-se presente que tempos de agitação desta ordem de grandeza devem apenas permitir que o equilíbrio seja atingido pelas reacções de troca de superfície e pelas de complexação mais rápidas (BUCHTER et al., 1989; AMACHER et al., 1988), devendo continuar a ocorrer reacções lentas, mesmo a longo prazo (SANDERS e EL KHERBAWY, 1987). Contudo, apesar deste problema, os modelos de equilíbrio simples podem ser usados para descrever os dados de retenção num único ponto no tempo. Esta foi a abordagem seguida nesta parte do trabalho, à semelhança da seguida por outros autores, nomeadamente BUCHTER et al. (1989).

Tempos de agitação de 24 h para ensaios em descontinuo foram também escolhidos por diversos autores (MOTTA e MIRANDA, 1989; SANDERS e EL KHERBAWY, 1987; HARTER, 1983; ELRASHIDI e O'CONNOR, 1982; DHILLON *et al.*, 1981; BARROW *et al.*, 1980; FARRAH e PICKERING, 1976a; McLAREN e CRAWFORD, 1973a). Contudo, a bibliografia refere tempos de agitação bastante diferentes para este tipo de ensaios, apontando-se, a título de exemplo, trabalhos realizados com agitações de 2 h (JARVIS, 1981; CAVALLARO e McBRIDE, 1978), 15 h (SANDERS, 1982), 18 h (BUCHTER *et al.*, 1989), 48 h (KUO e BAKER, 1980) ou até mesmo de 168 h (MILLER *et al.*, 1989).

Verificou-se que a equação de Freundlich ($\log q = \log A + \beta \log c$, relação entre a quantidade de metal retida pelo solo (q) e a concentração de metal na solução de equilíbrio (c), sendo A e β constantes positivas) se ajusta satisfatoriamente, apresentando-se na Fig. 6.4 as diferentes rectas obtidas, e no Quadro 6.8 as respectivas constantes e parâmetros estatísticos.

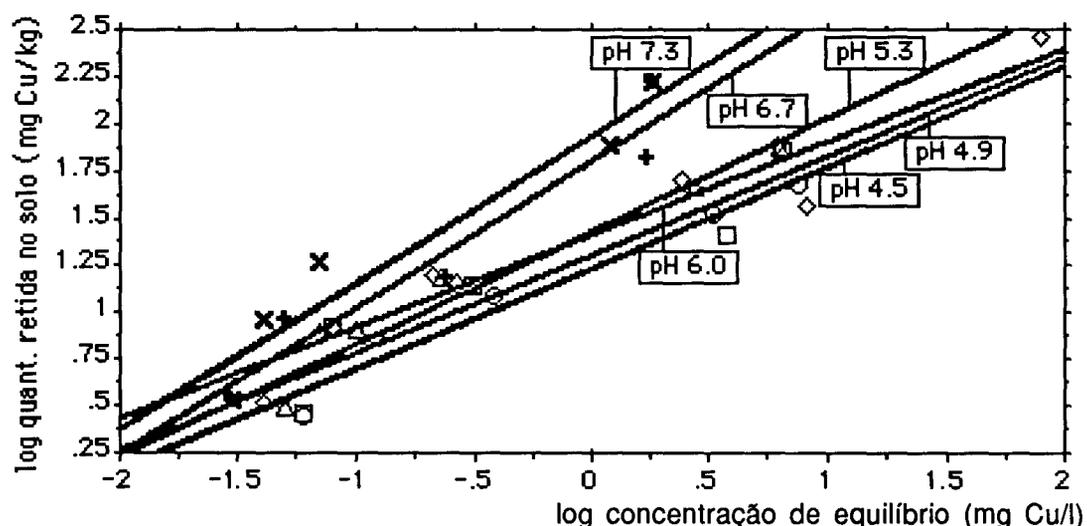


Figura 6.4 - Gráfico de Freundlich

Quadro 6.8
Equações de Freundlich: constantes e parâmetros estatísticos

Parâmetros	pH					
	4.5	4.9	5.3	6.0	6.7	7.3
A	17.74	20.37	26.79	30.83	63.53	88.92
β	0.54	0.52	0.60	0.57	0.78	0.77
r^2	0.955	0.872	0.957	0.962	0.929	0.927
p(1)	***	*	***	***	**	**

(1) Significativo para uma probabilidade * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.005$

Apesar de diversos autores terem chegado à conclusão que a retenção de cobre por vários solos seguia a equação de Freundlich (BUCHTER et al., 1989; JARVIS, 1981; HARMSSEN, 1977), outros conseguiram melhores ajustamentos com a equação de Langmuir (CAVALLARO e McBRIDE, 1978; McLAREN e CRAWFORD, 1973b). Tem-se contudo presente que um bom ajustamento de dados quer a uma, quer a outra equação, não constitui prova de se verificar adsorção (BUCHTER et al., 1989; SPOSITO, 1984; VIETH e SPOSITO, 1977).

Assim, na equação de Freundlich, as constantes A e β devem ser vistas como parâmetros descritivos, em que β , parâmetro adimensional, toma tipicamente valores inferiores à unidade. Pode pois verificar-se que os valores referentes a esta constante, apresentados no Quadro 6.8, estão de acordo com o que se esperava. Por sua vez, a constante A, também chamada coeficiente de distribuição, é semelhante à constante de equilíbrio de uma reacção química, tendo as unidades de, por exemplo, l/kg. Verifica-se que os valores desta constante tomam valores crescentes à medida que a retenção aumenta.

É de referir que se utilizou a forma logarítmica da equação de Freundlich, forma esta que geralmente se utiliza, apesar de haver autores que preferem a forma exponencial (BUCHTER et al., 1989; KINNIBURGH, 1986), o que apenas conduz à obtenção de valores diferentes para as constantes. Também se enfatiza que, apesar de em grande parte dos casos se verificar um bom ajustamento a este tipo de isotérmica, esta é uma equação empírica. Assim, a flexibilidade das duas constantes permite um ajustamento fácil, mas não garante precisão se se extrapolarem os dados para além dos pontos experimentais. Esta equação não prevê uma quantidade máxima de adsorção, o que tem sido considerado por muitos autores como uma limitação (TRAVIS e ETNIER, 1981; ELLIS e KNEZEK, 1972).

Apesar de não ter sido possível realizar os ensaios em condições de temperatura controlada, tem-se presente que este é um parâmetro de extrema importância, condicionando os resultados obtidos. Sabe-se, por exemplo, que aumentos de temperatura de 10-20 °C têm um efeito significativo nas quantidades de cobre extraídas por alguns reagentes (ADAMS e ALLOWAY, 1988; WILLIAMS e McLAREN, 1982; LINDSAY e NORVELL, 1978), aceitando-se hoje as condições de 20 °C como padronizadas (B.C.R., 1990). Contudo, durante o período de realização dos ensaios, a temperatura variou apenas entre os 22.5 e os 27.5 °C, pelo que se considera a sua interferência como pouco relevante.

6.2.2.2 - Extração química sequencial

Durante a extração química sequencial não se consideraram as fases "carbonatos" e "sulfuretos", uma vez que estes não existem no solo. Os resultados completos obtidos com a extração química sequencial apresentam-se em anexo, no Quadro A.4, podendo os mesmos ser visualizados nas Fig. 6.5, 6.6 e 6.7.

Na Fig. 6.5 apresentam-se, em gráfico, os valores médios do cobre extraído sequencialmente das diferentes fracções do solo, após atingido equilíbrio com soluções de concentração inicial 5 mg Cu/l. Verifica-se que, quanto mais elevado o pH da solução adicionada, maior o aumento do cobre em quase todas as fracções do solo, especialmente na fracção "óxidos e hidróxidos amorfos".

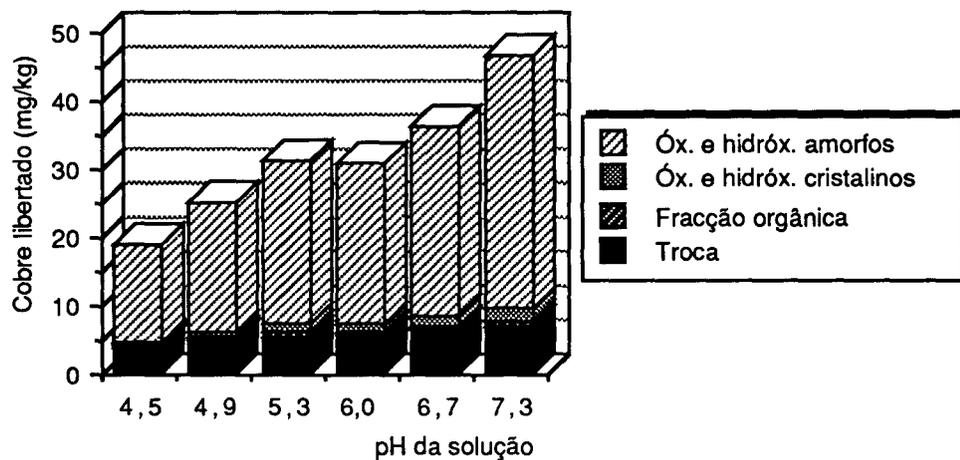


Figura 6.5 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio com soluções de concentração inicial 5 mg Cu/l

Nas Fig. 6.6 e 6.7 apresentam-se em gráfico, respectivamente, os valores médios do cobre extraído sequencialmente das diferentes fracções do solo, após atingido equilíbrio com soluções a pH 6.0 e 6.7, para diferentes concentrações de metal adicionadas. Destas figuras pode verificar-se que, à medida que se aumenta a quantidade de cobre veiculada para um mesmo pH, maiores são as quantidades de cobre ligadas a quase todas as fracções do solo, especialmente à fracção "óxidos e hidróxidos amorfos".

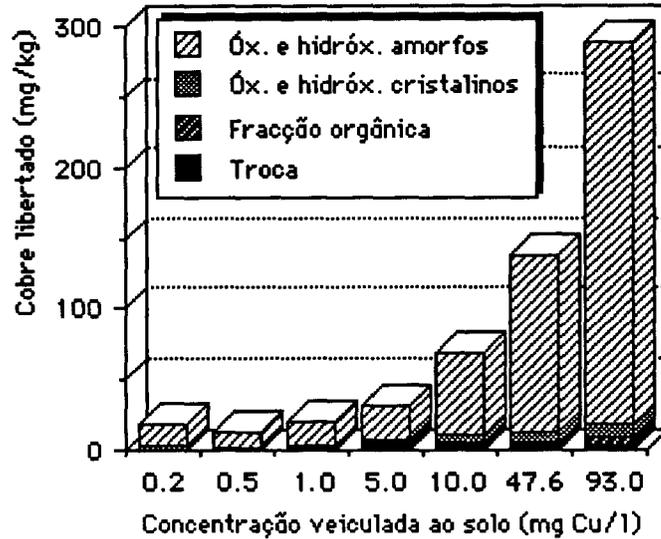


Figura 6.6 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio com soluções de pH 6.0

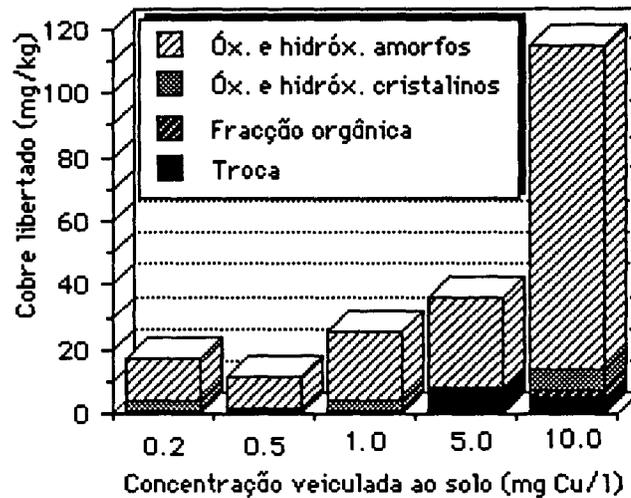


Figura 6.7 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio com soluções de pH 6.7

A especiação do cobre no solo determina a sua eventual biodisponibilidade e mobilidade no perfil, com eventuais riscos de contaminação das águas subterrâneas. A extracção química sequencial, sendo uma técnica que permite o conhecimento da localização do elemento em estudo nos diversos compartimentos do solo, permite também prever a probabilidade da sua transferência no sentido dos compartimentos de menor energia de retenção (JUSTE, 1988). Assim, os resultados por nós obtidos levam à verificação de que a maior concentração em cobre fica retida em fracções do solo de grande energia de retenção ("óxidos e hidróxidos amorfos"). De facto, tal como já referido anteriormente,

os óxidos, hidróxidos e as formas hidratadas de alumínio, ferro e manganês fornecem a principal matriz, na qual os metais podem sofrer adsorção, coprecipitar ou estarem oclusos (KINNIBURGH et al., 1976; JENNE, 1968). Os óxidos de Fe e Al, dada a presença de grupos OH⁻ nas suas superfícies, permitem estabelecer ligações Cu-O-Fe ou CU-O-Al, responsáveis pela adsorção específica do cobre. Este tipo de adsorção, nestes óxidos e nos de Mn, deve ter sido relevante no solo em estudo, especialmente nos óxidos e hidróxidos que se encontravam no estado amorfo ou microcristalino (correspondentes a uma maior superfície específica).

Saliente-se que, os resultados apresentados como pertencentes à fracção "óxidos e hidróxidos amorfos", correspondem ao somatório das concentrações de metal extraídas nas fases "óxidos de manganês" (fase 3) e "óxidos de ferro amorfos" (fase 4). Esta opção de apresentar os resultados agregados deveu-se à verificação de que os extractantes utilizados não são específicos. De facto, tal como apresentado no Quadro A.4, em anexo, em algumas das amostras procedeu-se à extracção sequencial sem realizar a fase 3. Exemplificado para as condições pH=6.0 e c₀=1.0 mg Cu/l (Quadro A.4): para a última amostra referida, a fase 3 não foi realizada e a fase 4 extraíu 16.25 mg Cu/kg, logo os resultados agregados, expressos como "óxidos e hidróxidos amorfos", vêm iguais a este valor; para a penúltima amostra, a fase 3 extraíu 15.40 mg Cu/kg e a fase 4, 1.13 mg Cu/kg. Assim, a sua soma é igual a 16.53 mg Cu/kg. O facto de o solo conter pequenas quantidade de manganês e o reagente utilizado na fase 3, NH₂OH.HCl, extrair grandes quantidades de cobre, leva a pensar que este extractante, para além de atacar os óxidos de manganês, deve também atacar os óxidos de ferro amorfos presentes no solo. Por sua vez, o mesmo se deve passar com os extractantes utilizados na fase 4, (NH₄)₂C₂O₄.H₂O e H₂C₂O₄, que sózinhos conseguem extrair quantidades semelhantes às obtidas pelas fases 3 + 4.

Tal como referido anteriormente, os constituintes orgânicos influenciam profundamente a mobilidade/biodisponibilidade do cobre no solo, podendo verificar-se o seu transporte ao longo e para fora do perfil, como complexos orgânicos solúveis (STEVENSON e FITCH, 1981; NORVELL, 1972). O transporte depende da força de ligação entre o cobre e os componentes do solo e, também, da mobilidade dos complexos então formados. Esta última é determinada pelo tamanho dos constituintes orgânicos envolvidos, verificando-se que, ligações fortes do cobre a material orgânico de baixo peso molecular promovem uma maior mobilidade (BRUGGENWERT e KAMPHORST, 1982). A sua importância aumenta substancialmente com a elevação do pH, devido à maior solubilidade da matéria orgânica nestas condições (McBRIDE, 1981), permitindo que, embora a quantidade total de cobre na solução do solo diminua com o aumento de pH, essa

diminuição não seja tão acentuada como seria de esperar na ausência destes complexos solúveis (DIAS, 1991).

Os resultados obtidos na fase 2 da extracção sequencial, cobre ligado à matéria orgânica, levam à verificação de que, grosso modo, para uma mesma concentração de adição, à medida que o pH aumenta, maior a concentração de metal. O mesmo se verifica para a fracção "troca" (fase 1). Contudo, estes valores são comparativamente muito inferiores aos obtidos para a fracção "óxidos e hidróxidos amorfos" (Fig. 6.5). Esta verificação é concordante com os resultados esperados, uma vez que a quantidade de matéria orgânica existente no solo é reduzida (0.4 %), bem como o valor de capacidade de troca catiónica (1.47 m.e./100 g). Apesar do estudo detalhado da matéria orgânica do solo não ter sido efectuado, supõe-se que esta seja do tipo mull sub-ácido, com domínio de ácidos húmicos e de humina sobre os ácidos fúlvicos. Assim, a formação de complexos entre a matéria orgânica e o cobre é muito provável, mas estes complexos não são passíveis de grande mobilidade. Na Fig. 6.8 apresentam-se, a título de exemplo, os resultados médios obtidos nas fracções "troca" e "orgânica", para o caso de soluções adicionadas de concentração inicial 5 mg Cu/l.

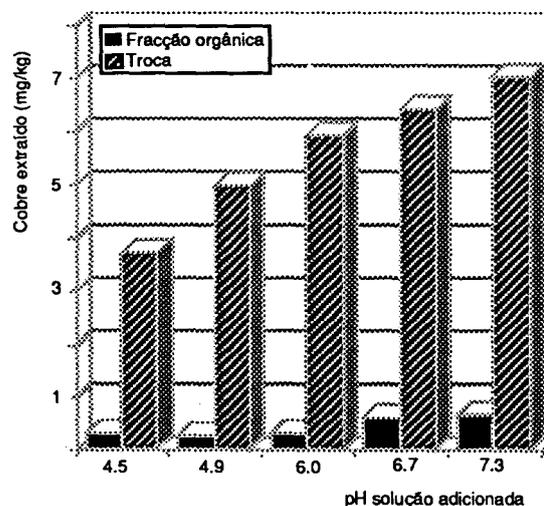


Figura 6.8 - Cobre extraído das fracções troca e orgânica do solo após atingido equilíbrio com soluções de concentração inicial 5 mg Cu/l

Quanto à fase 5 da extracção química sequencial, os extractantes utilizados são apontados por SHUMAN (1985) como atacando os óxidos de ferro cristalinos. Contudo, uma vez que é pouco provável a sua especificidade para este tipo de óxidos, optou-se por referir os valores por eles extraídos como pertencentes à fracção "óxidos e hidróxidos cristalinos" (Fig. 6.5, 6.6 e 6.7). Os valores obtidos, apesar de aumentarem com a

elevação de pH e com a concentração adicionada, são contudo muito inferiores aos extraídos da fracção "óxidos e hidróxidos amorfos". Esta verificação é concordante com o esperado, uma vez que são estes últimos que têm uma maior superfície específica disponível para a ocorrência de reacções de superfície. De facto, os materiais amorfos têm superfícies específicas da ordem dos 300 a 400 m²/g, enquanto as formas cristalinas apresentam superfícies cerca de dez vezes menores (SEGALEN, 1971).

Tal como referido anteriormente, não existe ainda um esquema de extracção química sequencial universalmente aceite. Assim, apesar de esta técnica ser muito utilizada, existe o problema da dificuldade de comparação de resultados obtidos a partir de esquemas de extracção diferentes. Segundo URE e GRIEPINK (1990), esta comparação de resultados é mesmo virtualmente impossível. De facto, inclusivé quando se utiliza o mesmo extractante, verifica-se que a taxa e eficiência da lixiviação é influenciada pelo tipo de amostra (dimensão das partículas), pela duração da extracção, juntamente com o valor de pH, temperatura, força do extractante e proporção material sólido-volume de extractante. Os próprios reagentes químicos podem também alterar a especiação inicial do metal na amostra (STERRITT e LESTER, 1980). Postas estas limitações, optou-se por não fazer qualquer comparação de resultados com os obtidos por outros autores.

No Quadro A.4 em anexo apresentam-se, ainda, as percentagens de cobre recuperado. Estas percentagens foram calculadas a partir do somatório do cobre extraído nas 5 fases da extracção sequencial, tendo-se assumido que a concentração total em cobre existente nas amostras corresponde ao cobre retido quando dos ensaios de adsorção, adicionado do existente no solo em condições naturais (q_t). Verifica-se que as percentagens de recuperação obtidas se afastam, algumas vezes, dos 100%, quer por defeito, quer por excesso:

- por defeito, especialmente para as concentrações de adição de 5 mg Cu/l. Como explicações para este facto apontam-se os eventuais erros experimentais cometidos, tanto mais que estas amostras foram as primeiras a ser submetidas a esta análise, bem como a utilização de um conjunto de reagentes diferente dos posteriormente utilizados.
- Por excesso, principalmente para as concentrações de adição de 0.2 mg Cu/l. A fase 3 (reagente hidroxilamina hidrocloreídrica) parece ter sido a principal responsável pela obtenção destes valores, extraíndo bastante mais cobre do que o total retido no solo. Este reagente ataca os óxidos facilmente redutíveis (óxidos muito mal cristalizados), fracção do solo que retem a maior parte do cobre. Assim, esta fase de extracção merece voltar a ser estudada, uma vez que pode ter ocorrido

contaminação. Contudo, outra explicação plausível é a de os valores utilizados para o cálculo das percentagens de recuperação -cobre total do solo (q_t)- não serem os correctos. De facto, teria sido melhor se os valores de q_t tivessem sido obtidos após extracção com água régia.

Saliente-se que se tem presente que a fracção residual é parte integrante do balanço de cobre das amostras. No Quadro A.5, em anexo, apresentam-se os resultados obtidos para esta fracção, de amostras previamente sujeitas às 5 fases da extracção química sequencial. A fracção residual foi obtida através da submissão das amostras a ataque triácido ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$) e/ou a ataque pela água régia (HCl-HNO_3). De facto, dado que a primeira técnica é bastante morosa (Fig. A.2, em anexo) e que se verificou que os resultados obtidos por um e outro procedimento apresentaram semelhanças, optou-se por não realizar estas extracções para todas as amostras. Outra verificação a partir dos resultados é a de que, independentemente do tipo de amostra (pH e concentração da solução adicionada), os valores em cobre extraídos se situam numa gama estreita. Assim, tendo-se verificado que estes resultados não permitiam a correcção dos valores do balanço de cobre nas amostras (percentagens de recuperação para valores próximos dos 100 %), optou-se por os referir desagregadamente.

Na Fig. 6.9 apresentam-se os intervalos de confiança, a 90 % e a 95 %, referentes ao cobre retido nas diferentes fracções do solo.

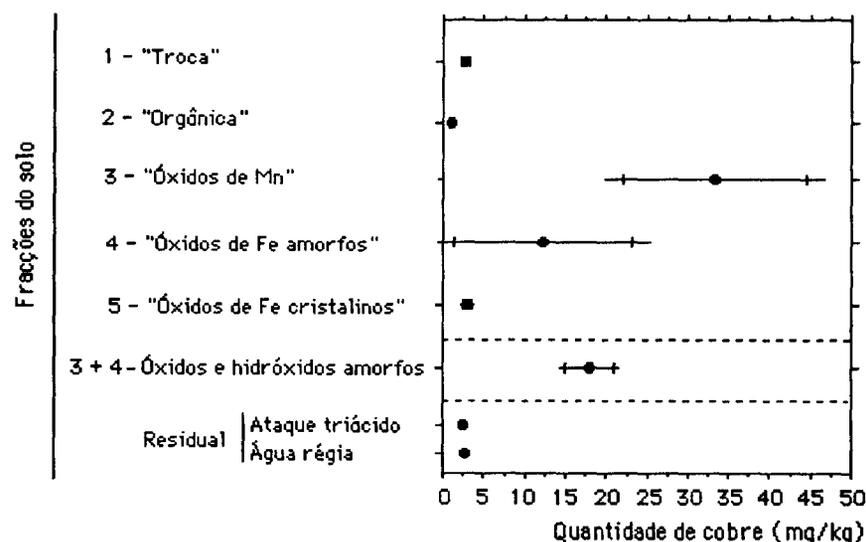


Figura 6.9 - Intervalos de confiança a 90 % e 95 % nos quais o cobre mostrou ficar retido para as diferentes fracções do solo

Em presença dos resultados dos ensaios de dessorção em descontínuo sumarizados na Fig. 6.9, pode verificar-se que a maior dispersão de resultados foi obtida nas fases 3 e 4. Contudo, a agregação destes valores (3 + 4) leva à obtenção de intervalos de confiança muito mais estreitos. Pode ainda dizer-se que, para estas condições, não é de esperar que surjam problemas de contaminação de aquíferos ou de fitotoxicidade devidos ao cobre. De facto, a sua fraca mobilidade e biodisponibilidade podem ser ilustradas pelas reduzidas quantidades retidas na fracção "troca" (compartimento de menor energia de retenção).

6.2.3 - ENSAIOS EM CONTÍNUO

6.2.3.1 - Adsorção

Os ensaios em contínuo decorreram durante um período de cerca de um mês de contacto entre cada solução de alimentação e o solo. Os resultados obtidos, registados nos Quadros A.6 a A.11 em anexo, permitiram traçar curvas de ruptura relativas às concentrações de alimentação 0.2 e 0.4 mg Cu/l na Fig. 6.10, à concentração 0.5 mg Cu/l na Fig. 6.11 e às concentrações 1.0, 5.0 e 9.0 mg Cu/l na Fig. 6.12.

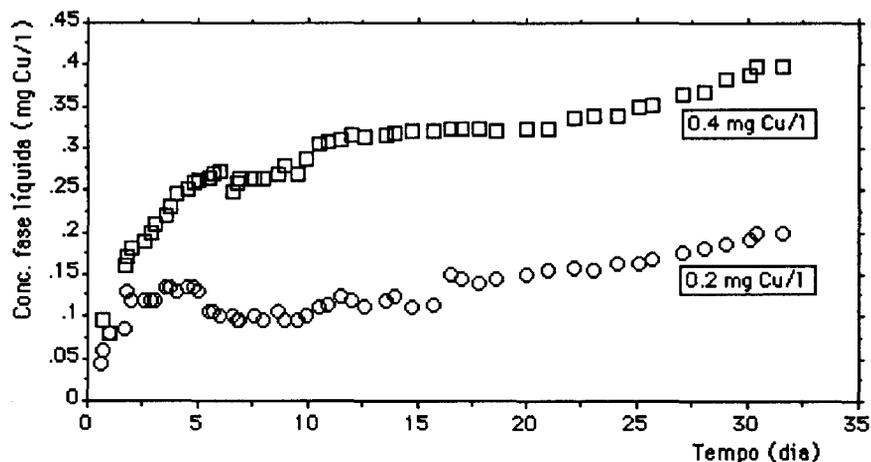


Figura 6.10 - Curvas de ruptura obtidas experimentalmente a pH 6.0 e para concentrações de alimentação de 0.2 e 0.4 mg Cu/l

As referidas curvas de ruptura permitiram calcular as concentrações em cobre retido no solo (q), que se apresentam no Quadro 6.9. Estes resultados encontram-se calculados em anexo, nos Quadros A.6 a A.11, e foram obtidos por intermédio da expressão 5.5 ($q = [c_o \times T - \sum(c_i \times \Delta t_i)] Q/M$), tomando para concentrações de

alimentação (c_0) crescentes, os tempos de equilíbrio com essa concentração (T), respectivamente, de cerca de 32, 32, 26, 26, 21 e 17 dias.

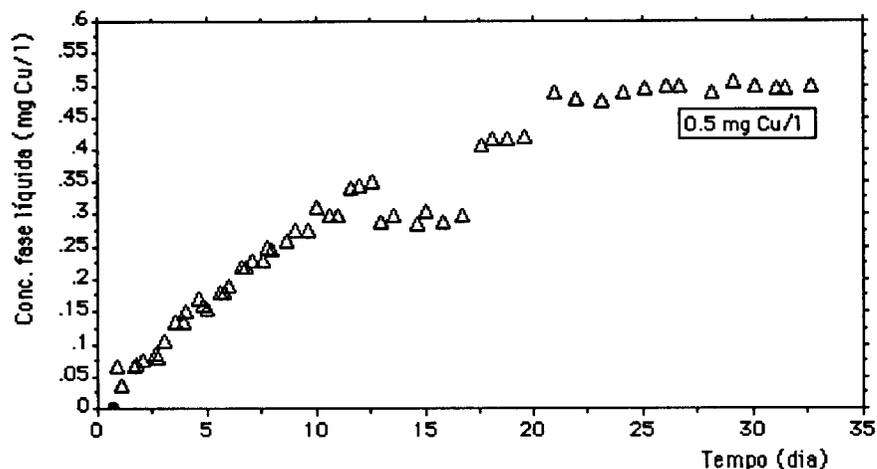


Figura 6.11 - Curva de ruptura obtida experimentalmente a pH 6.0 e para concentração de alimentação 0.5 mg Cu/l

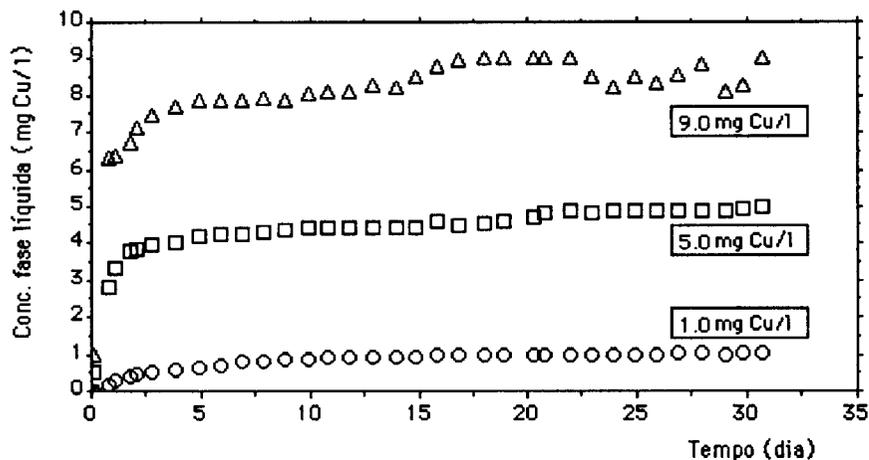


Figura 6.12 - Curvas de ruptura obtidas experimentalmente a pH 6.0 e para concentrações de alimentação 1.0, 5.0 e 9.0 mg Cu/l

No Quadro 6.9 apresentam-se também os valores médios das quantidades de metal retidas no solo, para as diversas concentrações de adição, após atingido equilíbrio. Estes resultados foram obtidos sujeitando as amostras a extração pela água régia, tendo, em simultâneo, submetido amostras do material de referência BCR nº 142 a igual procedimento. Os resultados completos encontram-se em anexo, no Quadro A.12 (q_t), podendo verificar-se que, uma vez que se aceitam os resultados obtidos com as amostras de referência, todos os outros valores podem ser aceites sem reservas.

No Quadro 6.9 apresentam-se ainda as concentrações em cobre, calculadas a partir das constantes da equação de Freundlich obtidas nos ensaios em descontínuo, para o valor de pH 6.0.

Quadro 6.9
Quantidades de cobre retidas no solo a pH 6.0

Concentrações da fase líquida (mg Cu/l)	Concentrações da fase sólida (mg Cu/kg)		
	Ensaio em descontínuo utilizando constantes da eq. Freundlich	Ensaio em contínuo	
		obtidas por análise dos solos após equilíbrio	obtidas a partir das curvas de ruptura
0.2	12.3	21.5*	26.1
0.4	18.3	39.5*	39.9
0.5	20.7	46.0*	66.0
1.0	30.8	53.5*	55.7
5.0	77.4	103.5*	197.8
9.0	108.4	143.0*	249.8

* valor médio de duas amostras

Da análise do Quadro verifica-se que as quantidades de cobre retidas no solo nos ensaios em contínuo são, comparativamente, bastante superiores às calculadas nos ensaios em descontínuo. Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos por outros autores (BAJRACHARYA e VIGNESWARAN, 1990) e como explicações para o facto apontam-se, para além dos efeitos metal-ligando ou precipitação como hidróxidos ou sais insolúveis referidos anteriormente, o efeito das variações de pH e a possibilidade de ocorrência de reacções químicas.

De facto, é bem conhecido que na adsorção com reacção catalítica, a curva de ruptura atinge um patamar inferior à concentração de alimentação. No caso de se verificar a desactivação do catalizador, a concentração à saída tende a aumentar, aproximando-se da concentração de entrada. Este retardamento pode também ocorrer nos casos de reacção não catalítica, verificando-se um alongamento do tempo necessário para a curva de ruptura atingir a concentração de alimentação e portanto um aparente aumento das quantidades adsorvidas, comparativamente ao caso em que não existe reacção. A título ilustrativo refere-se o exemplo das máscaras de gás onde, por impregnação do carvão activado com metais, se verifica uma reacção gás-sólido e o aumento de tempo de serviço das mesmas. Assim, o andamento das curvas obtidas experimentalmente (Fig. 6.10, 6.11 e 6.12) permite visualizar, notoriamente para as concentrações de alimentação 0.2 e 0.4 mg Cu/l, a existência de um patamar inferior à concentração de entrada, que só progressivamente se aproxima da concentração de

alimentação, o que leva a supor a ocorrência de reacção química. Para além desta explicação, para as concentrações de alimentação 0.5 e 9.0 mg Cu/l, respectivamente para os tempos de contacto de cerca de 13 a 17 dias (Fig. 6.11) e de 7 a 16 dias (Fig. 6.12), parece ter havido erros de operação que se saldaram por leituras de concentração na fase líquida inferiores às esperadas. No caso da concentração de alimentação 9.0 mg Cu/l, isto é tanto mais provável uma vez que foi necessário recorrer a diluições elevadas antes da realização das leituras espectrofotométricas.

Saliente-se, ainda, que as soluções contendo cobre com que se trabalhou não foram tamponizadas. Assim, e tendo presente a relevância do pH nos processos que ocorrem no solo, este parâmetro merece ser controlado de uma forma mais cuidada. Torna-se pois necessário prosseguir com os ensaios, no sentido de confirmar os resultados experimentais já obtidos, controlando, em particular, o pH.

Ainda por análise do Quadro 6.9, constata-se que, nos ensaios em contínuo com concentrações de alimentação baixas, as quantidades de cobre no solo obtidas por análise são sensivelmente idênticas às estimadas a partir das curvas de ruptura. No entanto, para as concentrações de 5.0 e 9.0 mg Cu/l, as quantidades de cobre estimadas são inesperadamente muito mais elevadas do que as quantidades efectivamente retidas, obtidas por análise do solo. Estes resultados podem explicar-se, para além das diferenças relacionadas com erros experimentais, pela sensibilidade da expressão 5.5 ($q = [c_o \times T - \sum(c_i \times \Delta t_i)] Q/M$). De facto, tal como se exemplifica em seguida, recorrendo a resultados do Quadro A.9 em anexo, pequenas variações de débito (Q) e/ou de concentração de alimentação (c_o) implicam grandes variações na concentração de metal retida no solo (q):

• para $c_o = 1.0$ mg Cu/l, $Q = 0.22$ ml/min e $T = 25.8$ dias, onde $q = 55.7$ mg Cu/kg,

se $Q = 0.19$ ml/min, então $q = 48.1$ mg Cu/kg ou

se $Q = 0.25$ ml/min, então $q = 63.3$ mg Cu/kg;

se $c_o = 0.98$ mg Cu/l, então $q = 48.8$ mg Cu/kg ou

se $c_o = 1.02$ mg Cu/l, então $q = 62.6$ mg Cu/kg;

se $Q = 0.19$ ml/min e $c_o = 0.98$ mg Cu/l, então $q = 42.2$ mg Cu/kg ou

se $Q = 0.25$ ml/min e $c_o = 1.02$ mg Cu/l, então $q = 71.1$ mg Cu/kg.

A partir das concentrações em cobre no solo obtidas nos ensaios em contínuo (resultados retirados das curvas de ruptura e resultados provenientes das

determinações analíticas) procedeu-se ao ajustamento da isotérmica de Freundlich, à semelhança do realizado com os resultados dos ensaios em descontínuo. No Quadro 6.10 apresentam-se os valores obtidos para as constantes das equações de Freundlich, a pH 6.0, assim como os parâmetros estatísticos destas regressões lineares.

Quadro 6.10
Equações de Freundlich: constantes e parâmetros estatísticos, pH 6.0

Parâmetros	Ensaio em descontínuo	Ensaio em contínuo	
		Experimental*	Curvas de ruptura**
A	30.83	53.58	71.61
β	0.57	0.45	0.58
r^2	0.962	0.966	0.954
p(1)	***	***	***

Constantes baseadas em concentrações da fase sólida *obtidas analiticamente; ** calculadas a partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente

(1) Significativo para uma probabilidade * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.005$

O Quadro 6.10 permite verificar que, estatisticamente, qualquer das regressões efectuadas é altamente significativa.

6.2.3.2 - Extração química sequencial

Os resultados obtidos após extração química sequencial das amostras de solo sujeitas a ensaio em contínuo encontram-se apresentados em anexo, no Quadro A.12 e podem ser visualizados na Fig. 6.13. Saliente-se que a maior parte do cobre existente encontra-se na fracção "óxidos e hidróxidos amorfos" do solo, que corresponde à soma das concentrações de metal extraídas nas fases "óxidos de manganês" (fase 3) e "óxidos de ferro amorfos" (fase 4). Esta verificação é semelhante à obtida com as amostras sujeitas a extração química sequencial após ensaios em descontínuo, e está de acordo com o esperado, uma vez que esta fracção apresenta elevada superfície específica, disponível para fenómenos de superfície.

A Fig. 6.14 permite comparar os resultados obtidos com a extração química sequencial das amostras de solo previamente sujeitas a ensaios em contínuo e a ensaios em descontínuo, a pH 6.0. Verifica-se que as concentrações em cobre retidas nas fracções "troca" (a) e "óxidos e hidróxidos amorfos" (c) são muito superiores em condições dinâmicas (ensaios em contínuo), do que nos ensaios em descontínuo. Quanto aos

resultados referentes às fracções "orgânica" (b) e "óxidos e hidróxidos cristalinos" (d), dada a sua dispersão, estes não permitem extrair uma unidade de comportamento.

Saliente-se que, nas condições dinâmicas em que se trabalhou (equilíbrio atingido em aproximadamente um mês), os processos adsorção-dessorção devem ocorrer em muito maior extensão comparativamente aos que se dão em descontínuo (24 h). Contudo, tendo como válida a discussão realizada quando da apresentação dos resultados correspondentes obtidos nos ensaios em descontínuo, discutem-se em seguida apenas as diferenças observadas no que respeita as implicações na mobilidade/biodisponibilidade do metal no solo.

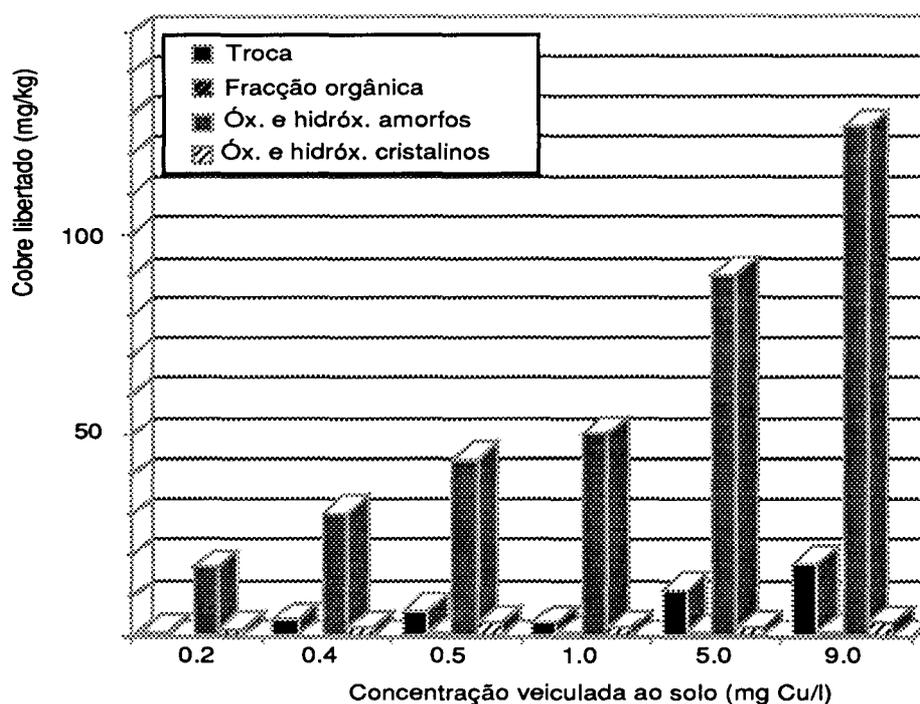


Figura 6.13 - Cobre extraído sequencialmente do solo após atingido equilíbrio, em contínuo, com soluções a pH 6.0

Assim, em condições dinâmicas, verifica-se a existência de maiores concentrações de cobre passíveis de mobilidade no perfil (retidas na fracção "troca", que apresenta menor energia de retenção), estando pois disponíveis para eventual contaminação de águas. Quanto à biodisponibilidade de cobre, para além da cedência devida à fracção "troca", é importante considerar os aumentos verificados na concentração em cobre ligada à fracção "óxidos e hidróxidos amorfos". Particularizando para o caso das plantas, cuja rizosfera consegue ir buscar o cobre (entre outros nutrientes) retido nesta fracção (pela promoção da diminuição do pH e do potencial redox), este aumento

pode não significar abundância de cobre. De facto, os ciclos de humedecimento e secagem são de particular relevância, uma vez que podem levar à imobilização do cobre; em condições de défice hídrico, pode ocorrer a recristalização do ferro e o cobre ficar retido na malha cristalina, o que implica o seu bloqueamento e concomitantemente, a probabilidade de ocorrência de condições de deficiência (em condições de superavit hídrico há dissolução do ferro).

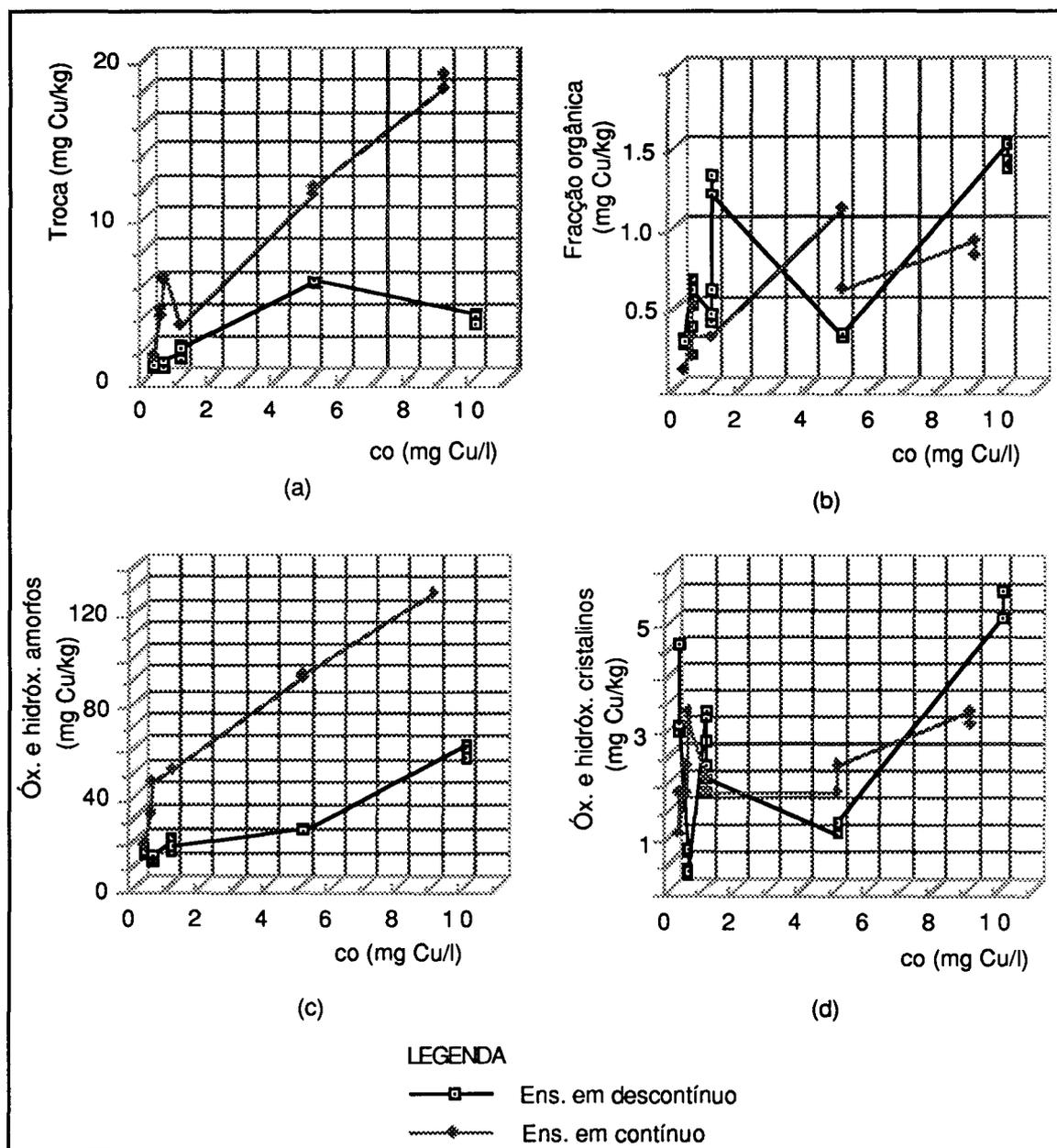


Figura 6.14 - Resultados da extração química sequencial das amostras de solo previamente sujeitas a adição de diferentes concentrações em cobre (c_0) em ensaios em contínuo e em ensaios em descontinuo, a pH 6.0. Cobre retido nas fracções do solo: (a) "troca"; (b) "orgânica"; (c) "óxidos e hidróxidos amorfos" e (d) "óxidos e hidróxidos cristalinos"

Na Fig. 6.15 apresentam-se os valores médios obtidos através do somatório do cobre determinado nas diferentes fases da extracção química sequencial, bem como os valores médios totais de cobre nas amostras de solo submetidas a diferentes concentrações de adição (c_0) em contínuo e a pH 6.0. Na mesma figura apresenta-se ainda o valor médio em cobre obtido com o material de referência BCR nº 142, após extracção com água régia e, entre parênteses, referem-se as percentagens de recuperação de metal obtidas. Tal como referido anteriormente, todos estes valores são apresentados em anexo, no Quadro A.12.

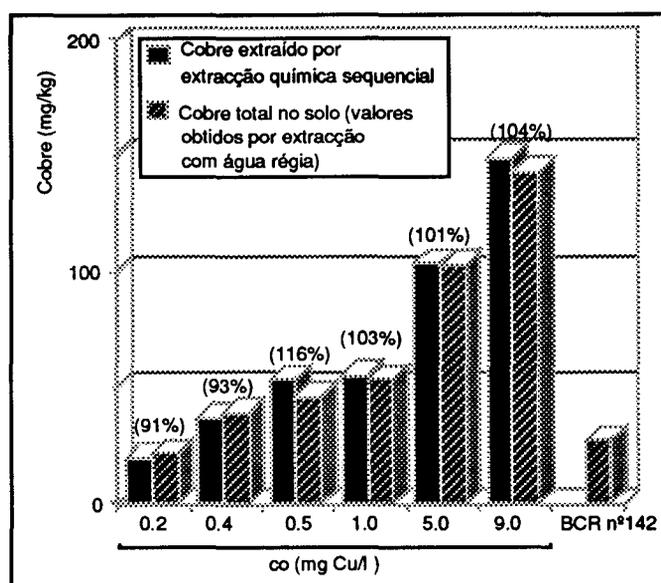


Figura 6.15 - Valores médios de cobre no solo obtidos por extracção com água régia e pelo somatório do determinado nas diferentes fases da extracção química sequencial, para concentrações de adição (c_0) em contínuo e a pH 6.0. Entre parênteses apresentam-se as percentagens de recuperação em cobre obtidas com a extracção química sequencial.

As referidas percentagens de recuperação em cobre foram calculadas a partir do somatório do cobre extraído nas 5 fases da extracção sequencial e a concentração total em cobre existente nas amostras (q_T), valores estes obtidos pela água régia. Verifica-se que as percentagens de recuperação obtidas se aproximam do valor 100, constituindo pois melhores resultados, comparativamente aos conseguidos com as amostras advindas dos ensaios em descontínuo. De facto, considera-se que a prática analítica permitiu ir melhorando os resultados obtidos com as extracções sequenciais, e que a utilização de lotes de reagentes diferentes também podem ter interferido nestes mesmos resultados.

Saliente-se que a fracção residual, apesar de ser parte integrante do balanço de cobre das amostras, não foi realizada. Esta fracção, correspondente ao cobre presente dentro

da malha cristalina dos minerais, mostrou ser reduzida quando dos ensaios em descontínuo (Quadro A.5, em anexo). Assim, e tendo presente que para as condições dinâmicas com que se trabalhou (aproximadamente um mês de contacto entre a solução contendo cobre e o solo) não é de esperar que o metal tenha entrado em substituições isomórficas, tanto mais que a argila predominante no solo é a caulinite, optou-se por não proceder a estas determinações.

7 - CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Os resultados obtidos nos ensaios realizados de adsorção em descontínuo, permitem concluir que a concentração de cobre na solução de equilíbrio (c) depende da concentração de metal na solução adicionada (c_0) e do valor de pH da solução adicionada, verificando-se que, para a mesma concentração de adição, quando o pH aumenta, maior é a concentração em cobre retida no solo (q).

De uma forma geral pode dizer-se que os factores concentração em cobre adicionada ao solo (c_0) e pH interferem nas concentrações de equilíbrio (c), logo nas concentrações em cobre retidas no solo (q). Contudo, para concentrações de adição baixas (c_0 até 0.5 mg Cu/l), o pH (de 4.5 a 7.3) não tem influência na retenção. Pelo contrário, para c_0 mais elevadas, o pH joga um papel essencial, podendo demarcar-se a gama compreendida entre os valores 4.5 e 6.0 da dos valores superiores a 6.0.

A equação de Freundlich descreve satisfatoriamente a relação entre a quantidade de metal retida pelo solo e a concentração de metal na solução.

Os resultados obtidos com a extracção química sequencial de amostras de solo previamente submetidas a ensaios em descontínuo permitem concluir que à medida que aumentam a concentração em cobre adicionada ao solo e o pH, há um aumento do metal em quase todas as fracções do solo, especialmente na fracção "óxidos e hidróxidos amorfos". Assim, ficando a maior concentração em cobre retida em fracções do solo de grande energia de retenção ("óxidos e hidróxidos amorfos"), não é de esperar que, nestas condições, surjam problemas de contaminação de aquíferos ou de fitotoxicidade devidos a este metal. De facto, a sua fraca mobilidade e biodisponibilidade podem ser ilustradas pelas reduzidas quantidades retidas nas fracções "troca" e "orgânica" do solo (compartimentos de menor energia de retenção).

As quantidades de cobre retidas no solo nos ensaios em contínuo mostraram ser superiores às calculadas nos ensaios em descontínuo. Estes resultados aparentemente inesperados e de difícil explicação são, no entanto, concordantes com os resultados obtidos por outros autores, que admitem que esta maior retenção de metal em condições dinâmicas seja, em parte, devida à entrada do soluto para o interior dos microagregados do solo e menor resistência à transferência através do filme líquido (BAJRACHARYA e VIGNESWARAN, 1990).

Os resultados da extração química sequencial do solo, trabalhado em condições de ensaio dinâmicas, permitiram verificar que, comparativamente às condições de ensaio em descontinuo, se obtêm maiores concentrações de cobre nas fracções do solo "troca" e "óxidos e hidróxidos amorfos". Assim, naquelas condições, é mais elevada a probabilidade de ocorrência de contaminação de águas, uma vez que o cobre retido na fracção "troca" é o que apresenta menor energia de retenção. Também se conclui que, dada a maior concentração de cobre se apresentar nos "óxidos e hidróxidos amorfos", podem vir a ocorrer situações de indisponibilidade do metal no solo, bastando para tanto verificar-se a recristalização do ferro.

Torna-se pois necessário prosseguir com os ensaios, no sentido de confirmar os resultados experimentais já obtidos e identificar as causas do referido comportamento, controlando em particular o pH e tendo em consideração a possibilidade de reacção química, no desenvolvimento de um modelo para o processo em coluna.

8 - AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor António Réfega, com quem iniciei a minha actividade profissional, expresso o meu profundo reconhecimento pelo apoio, estímulo e amizade com que sempre contei. Ao Professor Doutor Rui Ganho agradeço a confiança que demonstrou depositar em mim. A ambos estou grata pela direcção dos trabalhos conducentes à elaboração desta dissertação, nomeadamente pela vasta experiência e conhecimentos que colocaram à minha disposição, bem patente em todas as sugestões e críticas efectuadas.

Ao Professor Doutor Fernando Santana agradeço a disponibilização de meios e sugestões que me fez.

O apoio logístico e técnico que o Departamento de Pedologia da Estação Agronómica Nacional me proporcionou revelou-se da maior importância para a realização deste estudo. Ao seu Director, Eng^o Eugénio Sequeira, e Doutor Vieira e Silva, agradeço os meios facultados, as sugestões que me fizeram, bem como a forma disponível, amiga e desinteressada com que sempre me receberam. Sem querer ser exaustiva, dirijo ainda o meu agradecimento às Dr^a Eulália Mesquita e Eng^a Hermínia Domingues pela bibliografia facultada e à Dr^a Júlia Santos, à Eng^a Téc. Odete Monteiro, às Técnicas de laboratório M^a Isabel Coimbra, M^a Celeste Campos, M^a Ema Faustino, M^a Augusta Pinto, Rosa Rocha, Ana Maria Carvalho e, especialmente, à Ana Maria Santos pela colaboração prestada nas determinações analíticas efectuadas no solo.

À Presidência do Instituto de Investigação Científica Tropical e ao Centro de Estudos de Pedologia, na pessoa do seu Director, Professor Catedrático Pinto Ricardo, expresso o meu agradecimento pela colaboração dispensada na caracterização do solo.

Ao Professor Doutor Armando Duarte e à Dr^a Teresa Caldeira, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, agradeço o apoio analítico disponibilizado.

À Presidência do Instituto Nacional de Investigação Científica os meus agradecimentos pela bolsa concedida a qual me permitiu maior mobilidade e algum material laboratorial de uso corrente, que facilitaram as minhas tarefas para preparação desta dissertação.

À Escola Superior Agrária de Santarém, a que pertenci enquanto do início da parte escolar deste Mestrado, os meus sinceros agradecimentos.

Às Eng^{as} Fátima Calão e Helena Muelle estou grata pelo apoio analítico prestado ao longo de todo o trabalho.

Às Eng^{as} Ana Amaro e Júlia Seixas agradeço a preciosa ajuda no tratamento estatístico dos resultados experimentais e ao Professor Doutor Tiago Mexia as suas muito úteis sugestões.

Aos meus colegas do Departamento agradeço o estímulo que me transmitiram. Especialmente à Eng^a Isabel Sepúlveda quero expressar o meu sincero reconhecimento pelo apoio incondicional e encorajamento à realização deste trabalho.

À Eng^a Cristina Rocha e ao Eng^o Luís Oliveira agradeço a solidariedade e o empenhamento amigo demonstrado durante a parte escolar deste Mestrado.

Aos meus pais estou reconhecida pelo apoio estimulante e reconfortante que sempre tive à minha disposição e à Filomena, à Maria João e ao Rui devo a força amiga que nunca falhou.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-ELFATTAH, A. & WADA, K. (1981) - Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *J. Soil Sci.*, **32**:271-283.
- ADAMS, S. J. & ALLOWAY, B. J. (1988) - The effects of variations in temperature on the extraction of trace metals from soils by selected reagents. *Environ. Technol. Letters*, **9**:695-702.
- ALAM, I. A. & SADIQ, M. (1989) - Metal contamination of drinking water from corrosion of distribution pipes. *Environ. Pollution*, **57**:167-178.
- ALBUQUERQUE, J. P. M. (1954) - *Carta ecológica de Portugal*. Direcção Geral dos Serviços Agrícolas, Ministério da Economia, Lisboa.
- ALBUQUERQUE, J. P. M. (1978) - *Carta analítica pluviométrica de Portugal pelo método da zonagem (1:250 000)*. Estação Agronómica Nacional, Instituto Nacional de Investigação Agrária, Lisboa.
- ALBUQUERQUE, J. P. M. (1985) - *Regiões naturais. Subregiões e agrotipos de Portugal (1:500000)*. Estação Agronómica Nacional, Secretaria de Estado da Agricultura, Lisboa.
- ALLOWAY, B. J. & JACKSON, A. P. (1991) - The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *The Sci. of the Total Environ.*, **100**: 151-176.
- ALLOWAY, B. J. (Ed.) (1990) - *Heavy Metals in Soils*. Blackie and Son Ltd. Glasgow and London, 331 pp.
- AMACHER, M. C.; KOTUBY-AMACHER, J.; SELIM, H. M. & ISKANDAR, I. K. (1986) - Retention and release of metals by soils-evaluation of several models. *Geoderma*, **38**:131-154.
- AMACHER, M. C.; SELIM, H. M. & ISKANDAR, I. K. (1988) - Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils: a nonlinear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**:398-408.
- AMARAL, L. M. M. (1987) - *O solo como sistema depurador. Depuração de um efluente doméstico sintético num Regossolo Psamítico*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 200 pp.
- AMARO, A. (1991) - *Delineamento experimental. Tópicos teórico-práticos*. Centro de Investigação Florestal, Direcção Florestal, Soporcel, 45 pp.
- ARNOLD, P. W. (1978) - Surface-electrolyte interactions. In: *The Chemistry of Soil Constituents*. D. J. Greenland & M.H. B. Hayes (Eds.), Wiley Interscience, pp. 355-404.
- ARNON, D. I. & STOUT, P. R. (1939) - The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper. *Plant Physiology*, **14**(2):371-375.
- AZEVEDO, A. L. (1970) - *Caracterização sumária das condições ambientais de Portugal Continental*. Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.
- BÄÄTH, E. (1989) - Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water, Air, and Soil Pollut.*, **47**:335-379.
- B.C.R. (1990) - *Scheme for interlaboratory speciation soil & sediment trial*. BCR Procedure for Soil and Sediments Analysis, 14 pp.

- BAJRACHARYA, K. & VIGNESWARAN, S. (1990) - Adsorption of cadmium and zinc in saturated soil columns: mathematical models and experiments. *Environ. Technol.*, **11**:9-24.
- BAKER, D. E. (1990) - Copper. In: *Heavy Metals in Soils*. B. J. Alloway (Ed.), Blackie and Son Ltd. Glasgow and London, pp.151-176.
- BARBER, S. A. (1984) - *Soil Nutrient Bioavailability. A Mechanistic Approach*. Chap. 15 e 19. John Wiley & Sons. pp. 313-323, 346-363.
- BARROW, N. J. (1985) - Reactions of anions and cations with variable-charge soils. *Advances in Agronomy*, **38**:183-230.
- BARROW, N. J.; BOWDEN, J. W.; POSNER, A. M. & QUIRK, J. P. (1980) - An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surfaces. *Aust. J. Soil Res.*, **18**(1):37-47.
- BENJAMIN, M. M. & BLOOM, N. S. (1981) - Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide. In: *Adsorption from aqueous solutions*. P. H. Tewari (Ed.), Plenum, New York.
- BENJAMIN, M. M. & LECKIE, J. O. (1981) - Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, **15**:1050-1056.
- BERGLUND, S.; DAVIS, R. D. & L'HERMITE, P. (Eds.) (1984) - *Utilisation of Sewage Sludge on Land: rates of application and long-term effects of metals*. Proc. Seminar, Uppsala, 7-9 June, 1983. D. Reidel Publishing Company, 229 pp.
- BINGHAM, F. T.; PAGE, A. L. & SIMS, J. R. (1964) - Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **28**(3):351-354.
- BOISCHOT, P. & QUILLON, P. (1952) - Fixation du cuivre dans les sols calcaires. Institut National de la Recherche Agronomique. Centre National de la Recherche Agronomique, Paris, *Ann. Agron.*, III:359-363.
- BOLLAND, M. D. A.; POSNER, A. M. & QUIRK, J. P. (1977) - Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate, *Aust. Soil Res.*, **15**(3):279-287.
- BOLT, G. H. & BRUGGENWERT, M. G. M. (1978) - Composition of the soil. In: *Soil Chemistry. A. Basic Elements*. G. H. Bolt & M. G. M. Bruggenwert (Eds.). Developments in soil science, Vol. 5A, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp. 1-12.
- BOLT, G. H. (1978) - Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution. In: *Soil Chemistry. A. Basic Elements*. G. H. Bolt & M. G. M. Bruggenwert (Eds.). Developments in soil science, Vol. 5A, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp. 43-53.
- BOVAY, E. (1983) - II. Hygienische aspekte des klärschlammes. Le problème des métaux lourds pour le sol et les plantes. *Separatdruck aus Schweiz. Arch. Tierheilk.*, **125**:607-619. (Em français).
- BOWEN, H. J. M. (1979) - *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press Inc., London. 333 pp.
- BRAMWELL, R. D. (1977) - *Towns and cities: yesterday, today and tomorrow*. Gage Educational Publishing Ltd., Ontario, Canada.

- BRUGGENWERT, M. G. M. & KAMPHORST, A. (1982) - Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In: *Soil Chemistry. B. Physico-chemical models*. G. H. Bolt (Ed.). Developments in soil science, Vol. 5B, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp. 141-203.
- BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M. C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I. K. & SELIM, H. M. (1989) - Correlation of freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. *Soil Sci.*, 148(5):370-379.
- C.N.A. (1975a) - *Temperatura* (Portugal. Atlas do ambiente). Comissão Nacional do Ambiente, Secretaria de Estado do Ambiente, Lisboa.
- C.N.A. (1975b) - *Precipitação* (Portugal. Atlas do ambiente). Comissão Nacional do Ambiente, Secretaria de Estado do Ambiente, Lisboa.
- C.N.A. (1982) - *Carta litológica*. (Portugal. Atlas do ambiente). Comissão Nacional do Ambiente, Secretaria de Estado do Ambiente, Lisboa.
- C.N.R.O.A. (1983) - *Carta de capacidade de uso do solo de Portugal. Bases e normas adaptadas na sua elaboração*. Centro Nacional de Reconhecimento e Ordenamento Agrário, Instituto Nacional de Investigação Agrária e de Extensão Rural, Ministério da Agricultura, Florestas e Alimentação, 7ª edição, Lisboa, 195 pp.
- CAMERYNCK, R. & KIEKENS, L. (1982) - Speciation of heavy metals in soils based on charge separation. *Plant and Soil*, 68:331-339.
- CARDOSO, J. C. (1965) - *Os solos de Portugal. Sua classificação, caracterização e génese. I - A sul do Tejo*. Direcção Geral dos Serviços Agrícolas, Secretaria de Estado da Agricultura, Lisboa, 310 pp.
- CARDOSO, J. C.; BESSA, M. T. & MARADO, M. B. (1973) - Carta de solos de Portugal (1:1000000). *Separata da Agronomia Lusitana*, Lisboa - vol. XXXIII, tomos I-IV, pp. 481-602.
- CATROUX, G., L'HERMITE, P. & SUESS, E. (Eds.) (1982) - *The influence of sewage sludge application on physical and biological properties of soils*. Proc. Seminar, Munich, 23-24 June, 1981. D. Reidel Publishing Company, London, 253 pp.
- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M. B. (1978) - Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:550-556.
- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M. B. (1980) - Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in soil solutions as affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:729-732.
- COIC, Y. & COPPENET, M. (1989) - *Les oligo-éléments en agriculture et élevage*. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris, 114 pp.
- COLINET, E.; GONSKA, H.; GRIEPINK, B. & MUNTAU, H. (1983) - *BCR information. The certification of contents of Cd, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn in a Light Sandy Soil. B.C.R. N°142*. Community Bureau of Reference, Report EUR 8834 EN, 60 pp.
- COREY, R. B. (1981) - Adsorption versus precipitation. In: *Adsorption of solid/liquid interfaces*. Ann Arbor Science.
- COSTA, J. B. (1979) - *Caracterização e constituição do solo*. 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 527 pp.

- COX, D. P. (1979) - The distribution of copper in common rocks and ore deposits. In: *Copper in the environment, Part I, Ecological cycling*. J. O. Nriagu (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 19-41.
- DAM KOFOED, A. (1980) - Copper and its utilization in Danish agriculture. *Fertilizer Research*, 1:63-71.
- DAVEAU, S. et al., (1980) - *Dois mapas climáticos de Portugal*. Linha de acção da geografia física. Relatório nº 8. Centro de Estudos Geográficos, Lisboa.
- DAVIS, J. A. & LECKIE, J. O. (1979) - Speciation of adsorbed ions at the oxide/water interface. In: *Chemical modelling in aqueous systems*. Am. Chem. Soc. Washington D. C.
- DAVIS, R. D.; HAENI, H. & L'HERMITE, P. (Eds.) (1986) - *Factors influencing sludge utilisation practices in Europe*. Proc. Round-table Seminar, Liebfeld, 8-10 May 1985, Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, 117 pp.
- DAWSON, C. R. (1950) - The copper protein, ascorbic acid oxidase. In: *Symposium of Copper Metabolism*.
- DELAS, J. & DARTIGUES, A. (1970) - Exemples de problèmes régionaux. II. Le Sud-Ouest. *Ann. Agron.*, 21(5):603-615.
- DeMUMBRUM, L. E. & JACKSON, M. L. (1957) - Formation of basic cations of copper, zinc, iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:662.
- DHILLON, S. K.; SIDHU, P. S. & SINHA, M. K. (1981) - Copper adsorption by alkaline soils. *J. Soil Sci.*, 32:571-578.
- DIAS, R. M. S. (1991) - *Toxicidade de cobre num solo litólico não húmico derivado de granito. Contribuição para o seu estudo*. Relatório de Estágio de Engenheiro Agrónomo. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 120 pp.
- DIN 38414 Part 7 (1983) - Deutsche Norm German Standard methods for examination of water, waste water and sludge. Sludge and sediments (Group S). Digestion using aqua regia for subsequent determination of the acid-soluble portion of metals (S 7):1-4.
- Directiva da CEE (secondary legislation), (1972) - Aditivos em rações para animais. Parte 18, 7 pp.
- DONER, H. E. (1978) - Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:882-885.
- DROUINEAU, G. & MAZOYER, R. (1953) - Toxicité du cuivre et évolution des sols sous l'influence des antiparasitaires. *C. R. Acad. Agr.*, 39:390-392.
- DROUINEAU, G. & MAZOYER, R. (1962) - Contribution à l'étude de la toxicité du cuivre dans les sols. Institut National de la Recherche Agronomique. Centre National de la Recherche Agronomique, Paris, *Ann. Agron.*, 13:31-53.
- ELLIS, B. G. & KNEZEK, B. D. (1972) - Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: *Micronutrients in Agriculture*. J. J. Mortvedt; P. M. Giordano & W. L. Lindsay, (Eds.). Soil Sci. Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA, pp. 59-78.
- ELLIS, R. H. (1985) - *Factors affecting the behaviour of cadmium, nickel, and lead in soils amended with sewage sludge*. Ph D Thesis, Department of Geography and Earth Science, Queen Mary College, London E1, 476 pp.

- ELRASHIDI, M. A. & O'CONNOR, G. A. (1982) - Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **46**(6):1153-1158.
- EVERETT, D. H. (1972) - *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units*. Butterworths, London.
- F.A.O./U.N.E.S.C.O. (1974) - *Soil maps of the world*. Vol. 1, Legend, Paris.
- FARRAH, H. & PICKERING, W. F. (1976a) - The sorption of copper species by clays. I: Kaolinite. *Aust. J. Chem.*, **29**(6):1167-1176.
- FARRAH, H. & PICKERING, W. F. (1976b) - The sorption of copper species by clays. II: Illite and montmorillonite. *Aust. J. Chem.*, **29**(6):1177-1184.
- FERNANDEZ, T. C.; MACIAS, F.; DIAZ-FIERROS, F. & URRUTRIA, J. (1981) - *Clave para la clasificación de los suelos (utilizada en el mapa de suelos del mundo de la F.A.O./U.N.E.S.C.O., a escala 1:5000000 (volumen 1, Legrand)*. Sociedad Española de la Ciencia del Suelo, Madrid.
- FERREIRA, J. P. G. (1988) - *Mercúrio em algas macrófitas do estuário do Tejo*. Dissertação de Doutoramento em Ciências do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 288 pp.
- FÖRSTNER, U. (1988) - Analysis and prognosis of metal mobility in soils and wastes. In: *Contaminated Soil' 88.*, K. Wolf; W. J. van der Brink & F. J. Colon (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Vol. I:1-10.
- GANGAIYA, P. & BACHE, B. W. (1988) - The effect of pH and speciation on levels of Cd, Cu and Zn in sewage sludge - soil extracts. In: *Heavy Metals in the Hydrological Cycle*. M. Astruc & J. N. Lester (Eds.), pp. 75-82.
- GILES, C. H.; MacEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N. & SMITH, D. (1960) - Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, London, 3973-3993.
- GILES, C. H.; SMITH, D. & HUITSON, A. (1974a) - A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, **47**: 755-765.
- GILES, C. H.; D' SILVA, A. P. & EASTON, I. A. (1974b) - A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II: Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.*, **47**:766-778.
- GODIN, P. (1983) - Les sources de pollution des sols: essai de quantification des risques dus aux éléments traces. *Science du Sol*, **2**:73-87.
- GOMES, M. P. & SILVA, A. A. (1962) - Um novo diagrama triangular para a determinação básica da textura do solo. *Est. Agron.*, **3**(1):1-9.
- GRAHAME, D. C. (1947) - The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* (London), **41**:441-501.
- HARMSSEN, K. (1977) - *Behaviour of heavy metals in soils*. Agricultural Research Report 866, ISBN, Wageningen.

- HARRISON'S (1980) - *Principles of internal medicine*. K. J. Isselbacher; R. D. Adams; E. Braunwald; R. G. Petersdorf & J. D. Wilson (Eds.), 9th edition, International Student Edition, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., pp. 433-434, 473, 491.
- HARTER, R. D. (1983) - Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **47**(1):47-51.
- HAUSENBULLER, R. L. (1985) - *Soil science. Principles & practices*. 3rd edition, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, Iowa, 610 pp.
- HODGSON, J. F.; LINDSAY, W. L. & TRIERWEILER, J. F. (1966) - Micronutrient cation complexing in soil solution: II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30**(6):723-726.
- HOLFORD, I. R.; WEDDERBURN, R. M. & MATTINGLY, G. G. (1974) - A Langmuir two-surface Equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.*, **25**(2):242-255.
- HOVMAND, M. F. (1984) - *Cycling of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni in Danish agriculture. In: Utilisation of Sewage Sludge on Land: rates of application and long-term effects of metals*. S. Berglund, R. D. Davis & P. L'Hermite (Eds.), Proc. Seminar, Uppsala, 7-9 June, 1983. D. Reidel Publishing Company., pp.166-185.
- JAPENGA, J. & HARMSSEN, K. (1990) - Determination of mass balances and ionic balances in animal manure. *Netherlands J. Agric. Sci.*, **38**:353-367.
- JAPENGA, J.; DALENBERG, J. W.; WIERSMA, D.; SCHELTENS, S. D.; HESTERBERG, D. & SALOMONS, W. (1991) - Effect of liquid animal manure application on the solubilization of heavy metals from soil. (unpublished), 29 pp.
- JARVIS, S. C. (1981) - Copper sorption by soils at low concentrations and relation to uptake by plants. *J. Soil Sci.*, **32**:257-269.
- JENNE, E. A. (1968) - Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: *Trace inorganics in water*. R. F. Gould (Ed.). Advan. Chem. Ser., 73:337-387, Am. Chem. Soc., Washington, D. C..
- JUSTE, C. (1970) - Actions toxiques des oligo-éléments. *Ann. Agron.*, **21**(5):549-571.
- JUSTE, C. (1988) - Appreciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du Sol*, **26**(2):103-112.
- KATYAL, J. C. & RANDHAWA, N. S. (1983) - Micronutrients. *FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bull.*, **7**, Food and Agriculture Organization, Rome, 82 pp.
- KELLEY, W. D. et al. (1984) - Agricultural use of sewage sludge: a literature review. Virginia Water Resources Research Center, *Virginia Polytechnic Institute and State Univ. Bull.*, **143**, 46 pp.
- KERNDORF, H. & SCHNITZER, M. (1980) - Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**:1701-1711.
- KINCAID, C. T.; MORREY, J. R. & ROGERS, J. E. (1984) - *Geochemical models for solute migration, Vol. 1: Process description and computer code selection*. Report EA-3417, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.

- KINNIBURGH, D. G. (1986) - General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, **20**:895-904.
- KINNIBURGH, D. G.; JACKSON, M. L. & SYERS, J. K. (1976) - Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**(5):796-799.
- KLOKE, A.; SAUERBECK, D. R. & VETTER, H. (1984) - The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: *Changing Metal Cycles and Human Health*. J. O. Nriagu (Ed.), Springer-Verlag, pp. 113-141.
- KRAUSKOPF, K. B. (1972) - Geochemistry of micronutrients. In: *Micronutrients in Agriculture*. J. J. Mortvedt; P. M. Giordano & W. L. Lindsay, (Eds.). Soil Sci. Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA, pp. 7-40.
- KUO, S. & BAKER, A. S. (1980) - Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**(5):969-974.
- LAKE, D. L.; KIRK, P. W. W. & LESTER, J. N. (1984) - Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sludge and sludge-amended soils: a review. *J. Environ. Qual.*, **13**(2):175-183.
- LAMAND, M. (1975) - Symptômes de carences et rôles des oligo-éléments chez l'animal; diagnostic clinique. N° spécial *Bull. Tech. CRZV de Theix*, 1:5-13.
- LARSON, W. E. (1986) - The adequacy of world soil resources. *Agron. J.*, **78**(2):221-225.
- LESTER, J. N. (1983) - Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes. I. Sewage treatment and effluent discharge. *Sci. Total Environ.*, **30**:1-44.
- LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A. (1978) - Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**:421-428.
- LINDSAY, W. L. (1972) - Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: *Micronutrients in Agriculture*. J. J. Mortvedt; P. M. Giordano & W. L. Lindsay, (Eds.). Soil Sci. Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA, pp. 41-58.
- LIPMAN, C. B. & MACKINNEY, G. (1931) - Proof of the essential nature of copper for higher green plants. *Plant Physiol.*, **6**:593-599.
- LOUÉ, A. (1987) - *Les oligo-éléments en agriculture*. 2^{ème} édition, SCPA, Agri-Nathan International, Paris, 339 pp.
- LUTMAN, B. F. (1911) - Citado em PIPER (1942).
- L'HERMITE, P. & OTT, H. (Eds.) (1981) - *Characterization, treatment and use of sewage sludge*. Proc. Symposium, Vienna, 21-23 Oct. 1980, D. Reidel Publishing Company, 801pp.
- L'HERMITE, P. (Ed.) (1991) - *Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes*. Proc. Symposium, Athens, 1-4 Oct. 1990, Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, 559 pp.
- MAGALHÃES, M. J.; SEQUEIRA, E. M. & LUCAS, M. D. (1985) - Copper and zinc in vineyards of central Portugal. *Water, Air, and Soil Pollution*, **26**:1-17.

- MARTIN, J. M. (1984) - *Avant-projet d'étude de la pollution de l'estuaire du Tage par le mercure et les métaux lourds*. Publicação interna da Direcção Geral da Qualidade do Ambiente, Secretaria de Estado do Ambiente e dos Recursos Naturais, Lisboa, Portugal, 20 pp.
- MARTINS, A. - *Estudo de uma climosequência de solos de granito do norte de Portugal*. Em publicação.
- MATTHESS, G. (1984) - Unsaturated zone pollution by heavy metals. In: *Pollutants in porous media*. B. Yaron, G. Dagan & J. Goldshmid (Eds.), Ecological Studies 47, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Tokyo, New York, pp. 79-93.
- McBRIDE, M. B. & MORTLAND, M. M. (1974) - Copper(II) interactions with montmorillonite: evidence from physical methods. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **38**:408-415.
- McBRIDE, M. B. (1981) - Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. In: *Copper in soils and plants*. J. F. Loneragan; A. Robson & R. Graham (Eds.), Proc. Int. Symp. on Copper, Perth, Australia, Academic Press, New York, Sydney, pp. 25-46.
- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. (1973a) - Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, **24**(2):172-181.
- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. (1973b) - Studies on soil copper. II. The Specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.*, **24**(4):443-452.
- McLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. & WILLIAMS, J. G. (1981) - The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentrations. *J. Soil Sci.*, **32**:247-256.
- MEHLICH, A. (1953) - Rapid determination of cation and anion exchange properties and pH of soils. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **36**:445-457.
- MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. (1960) - Iron oxides removal from soils and clays by dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, **7**:317-327.
- MENGEL, K. & KIRKBY, E. A. (1982) - *Principles of plant nutrition*. Intern. Potash Inst. Bern, 655 pp.
- MESQUITA, M. E. (1988) - Isotérmicas de adsorção e sua interpretação segundo a teoria molecular de troca iónica. Determinação dos coeficientes de Vanselow e Gaines-Thomas com base no cálculo estatístico destas isotérmicas. *Pedologia, Oeiras*, **23**(1):51-93.
- MILLER, D. M.; SUMNER, M. E. & MILLER, W. P. (1989) - A comparison of batch- and flow-generated anion adsorption isotherms. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**(2):373-380.
- MITCHELL, R. L. (1972) - Trace elements in soils and factors that affect their availability. *Geological Soc. Am. Bull.*, **83**:1069-1076.
- MOORE, J. W. & RAMAMOORTHY, S. (1984) - Copper. In: *Heavy metals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment*. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, pp. 77-99.
- MORISHIMA, H. & OKA, H-I (1977) - Elsevier, Amsterdam, *Agro-Ecosystems*, **3**:131.
- MOTTA, M. M. (1987) - *Adsorção de molibdato por minerais de argila*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Évora, 157 pp.

- MOTTA, M. M. & MIRANDA, C. F. (1989) - Molybdate adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite: constant capacitance modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**(2):380-385.
- MULLER, J. (1960) - Echange de ions cuivriques sur les colloides minéraux. I: Phénomènes d'absorption. Institut National de la Recherche Agronomique. Centre National de la Recherche Agronomique, Paris, *Ann. Agron.*, **1**:75.
- NAND RAM & VERLOO, M. (1985) - Influence of organic materials on the uptake of heavy metals by corn in a polluted Belgian soil. *Pedologie*, **XXXV**-2:147-153.
- NIELSEN, D. R. (1987) - Emerging frontiers in soil science. *Geoderma*, **40**(3,4):267-273.
- NORDBERG, G. F. (1990) - Human health effects of metals in drinking water: relationship to cultural acidification. *Environ. Toxicol. and Chem.*, **9**: 887-894.
- NORVELL, W. A. & LINDSAY, W. L. (1969) - Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**(1):86-91.
- NORVELL, W. A. (1972) - Equilibria of metal chelates in soil solution. In: *Micronutrients in Agriculture*. J. J. Mortvedt; P. M. Giordano & W. L. Lindsay, (Eds.). Soil Sci. Soc. Am., Inc., Madison, Wisconsin, USA, pp. 115-138.
- NRIAGU, J. O. (1979a) - Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, **279**:409-411.
- NRIAGU, J. O. (1979b) - The global copper cycle. In: *Copper in the environment, Part I, Ecological cycling*. J. O. Nriagu (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 1-17.
- NRIAGU, J. O. & PACYNA, J. M. (1988) - Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**(6169):134-139.
- NRIAGU, J. O. (1989) - Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. In: *Control and fate of atmospheric trace metals*. J. M. Pacyna & B. Ottar (Eds.), NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 268, Kluwer Academic Publishers, pp. 3-13.
- PARKER, A. J. (1981) - The chemistry of copper. In: *Copper in Soils and Plants*. J. Loneragan; A. D. Robson & R. D. Graham, (Eds.). Sydney, Australia, pp. 1-22.
- PÉRIGAUD, S.; BELLANGER, J. & LAMAND, M. (1972) - Les oligo-éléments dans les foins en France. *Fourrages*, **52**:11-37.
- PIPER, C. (1942) - Investigation on copper deficiency in plants. *J. Agric. Sci.*, **32**:143-178.
- POSNER, A. M. & BARROW, N. J. (1982) - Simplification of a model for ion adsorption on oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, **33**(2):211-217.
- PRATT, P. F. (1965) - Digestion with hydrofluoric and perchloric acids for total potassium and sodium. In: *Methods of soil analysis, Part 2*. C. A. Black (Ed.), American Society of Agronomy Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, pp. 1019-1021.
- PURVES, D. (1985) - Sources of trace-element contamination of soils. In: *Trace-Element Contamination of the Environment*, Chap. 4. Fundamental Aspects of Pollution Control and Environmental Science; 7. Elsevier Science Publishers B.V., pp. 66-98.

- QUINCHE, J. P. (1985) - Teneurs en Cu, Zn, Pb, Cd et Hg des sols de quelques vignes de la Suisse romande et du Tessin. *Revue Suisse Vitic. Arboric. Hortic.*, **17**(6):341-344.
- RAHN, K. A. & LOWENTHAL, D. H. (1984) - Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science*, **223**(4632):132-139.
- RÉFEGA, A. G. (1967) - *Acerca da evolução do conceito de solo*. Estudos Gerais Universitários de Angola, Luanda, 14 pp.
- ROVIRA, A. D. (1969) - Plant root exudates. *Bot. Rev.*, **35**:35-37.
- S.G.P. (1968) - *Carta geológica de Portugal (1:1000000)*. Serviços Geológicos de Portugal, Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa.
- S.R.O.A. (1969) - *Carta de solos de Portugal, Folha 34-D (1:50000)*. Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário, Secretaria de Estado da Agricultura, Ministério da Economia, Lisboa.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1984) - *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Germany, 349 pp.
- SANDERS, J. R. & ADAMS, T. McM. (1987) - The effects of pH and soil type on concentrations of zinc, copper and nickel extracted by calcium chloride from sewage sludge-treated soils. *Environ. Pollution (Series B)*, **43**:219-228.
- SANDERS, J. R. & EL KHERBAWY, M. I. (1987) - The effect of pH on zinc adsorption equilibria and exchangeable zinc pools in soils. *Environ. Pollution*, **44**:165-176.
- SANDERS, J. R. (1982) - The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. *J. Soil Science*, **33**:679-689.
- SCHEFFÉ, H. (1959) - *The analysis of variance*. John Wiley & Sons, New York.
- SCHINDLER, P. W. (1981) - Surface complexes at oxide/water interfaces. In: *Adsorption of inorganics at solid-liquid surfaces*. M. A. Anderson & A. J. Rubin (Eds.), Ann Arbor Science.
- SCHINDLER, P. W.; FÜRST, B.; DICK, R. & WOLF, P.U. (1976) - Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. *J. Colloid Interface Sci.*, **55**:469-475.
- SCHNITZER, M. & SKINNER, S. I. M. (1966) - Organo-metallic interaction in soils: 5. Stability constants of Cu²⁺, Fe²⁺, and Zn²⁺ fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, **102**:361-365.
- SCHNITZER, M. & SKINNER, S. I. M. (1967) - Organo-metallic interaction in soils: 7. Stability constants of Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, **103**:247-252.
- SCHULTHESS, C. P. & SPARKS, D. L. (1989) - Competitive ion exchange behavior on oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**(2):366-373.
- SEGALEN, P. (1971) - Metallic oxides and hydroxides in soils of warm and humid areas of the world: formation, identification, evolution. In: *Soil and tropical weathering*. UNESCO, Natural Resources Research XI, Paris, pp. 25-38.

- SHUMAN, L. (1985) - Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, **140**(1):11-22.
- SILLANPAA, M. (1972) - Trace elements in soils and agriculture. *FAO Soils Bull.*, **17**, Food and Agriculture Organization, Rome, 67 pp.
- SILLANPAA, M. (1982) - Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study. *FAO Soils Bull.*, **48**, Food and Agriculture Organization, Rome, 444 pp.
- SILVA, A. A. (1966) - Determinação da condutividade hidráulica. *Pedologia, Oeiras* **1**:65-71.
- SILVA, A. A. (1967) - Determinação da textura do solo. *Pedologia, Oeiras* **2**:129-139.
- SILVA, A. M. C. (1988) - *Efeitos da deficiência em cobre em plantas de trigo (Triticum aestivum L.)*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa para obtenção do grau de Doutor em Biologia (Fisiologia Vegetal), Lisboa.
- SOMMER, A. (1931) - Copper as an essential for plant growth. *Plant Physiol.*, **6**(2):339-345.
- SOUSA, E. C. (1990) - O solo e o seu uso. *Pedon*, **8**:3-10.
- SPOSITO, G. (1981) - *The thermodynamics of soil solution*. Oxford Clarendon Press, New York, 223 pp.
- SPOSITO, G. (1982) - On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**(6):1147-1152.
- SPOSITO, G. (1984) - *Surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 234pp.
- STERRITT, R. M. & LESTER, J. N. (1980) - The value of sewage sludge to agriculture and effects of the agricultural use of sludges contaminated with toxic elements: a review. *Sci. Total Environ.*, **16**:55-90.
- STEVENSON, F. J. & FITCH, A. (1981) - Reactions with organic matter. In: *Copper in Soils and Plants*. J. F. Loneragan; A. D. Robson & R. D. Graham, (Eds.). Academic Press, Sydney, Australia, pp. 69-95.
- STEVENSON, F. J. (1982) - *Humus chemistry. Genesis, composition reactions*. Wiley Interscience.
- THORNTON, I. (1979) - Copper in soils and sediments. In: *Copper in the environment, Part I, Ecological cycling*. J. O. Nriagu (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 171-216.
- TILLER, K. G. & MERRY, R. H. (1981) - Copper pollution of agricultural soils. In: *Copper in soils and plants*. J. F. Loneragan, A. D. Robson & R. D. Graham (Eds.) Academic Press, Sydney, pp. 119-137.
- TORRIE, G. M. & VALLEAU, J. P. (1982) - Limitations to the Gouy-Chapman theory. *J. Phys. Chem.*, **86**:3251-3257.
- TRAVIS, C. C. & ETNIER, E. L. (1981) - A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *J. Env. Qual.*, **10**:8-17.
- TYLER, G. (1974) - Heavy metal pollution and soil enzymatic activity. *Plant Soil*, **41**(2): 303-311.

- TYLER, G. (1976) - Heavy metal pollution, phosphatase activity, and mineralization of organic phosphorus in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, **8**(4): 327-332.
- U.S.E.P.A. (1986) - *Test Methods for Evaluating Solid Waste*, 3rd edition, United States Environmental Protection Agency, Washington.
- URE, A. M. & GRIEPINK, B. (1990) - *Trace element speciation in soils and sediments*. BCR (draft), 38 pp.
- VAN RIEMSDIJK, W. H. & VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. (1989) - Multicomponent transport modelling of enhanced metal leaching using synthetic ligands. *Geoderma*, **44**:143-158.
- VERLOO, M. & COTTENIE, A. (1972) - Stability and behaviour of complexes of Cu, Zn, Fe, Mn and Pb with humic substances of soils. *Pedologie*, **22**(2):174-184.
- VIETH, J. A. & SPOSITO, G. (1977) - On the use of the Langmuir Equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**(4):697-702.
- VILLEGAS-NAVARRO, A. & VILLARREAL-TREVINO, C. M. (1989) - Differential uptake of zinc, copper, and lead in Texas cichlid (*Cichlasoma cyanoguttatum*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**:761-768.
- WILLIAMS, J. G. & McLAREN, R. G. (1982) - Effects of dry and moist incubation of soils on the extractability of native and applied soil copper. *Plant and Soil*, **64**:215-224.
- WOLFF, E. W. & PEEL, D. A. (1985) - The record of global pollution in polar snow and ice. *Nature*, **313**(6003):535-540.
- WRIGHT, H. J. L. & HUNTER, R. J. (1973) - Adsorption at solid-liquid interfaces. I Thermodynamics and the adsorption potential. *Australian J. Chem.*, **26**:1183-1189.
- YOUNTS, S. E. & PATTERSON, R. P. (1964) - Copper-lime interactions in field experiments with wheat: yield and chemical composition. *Agron. J.*, **56**:229-232.

ANEXOS

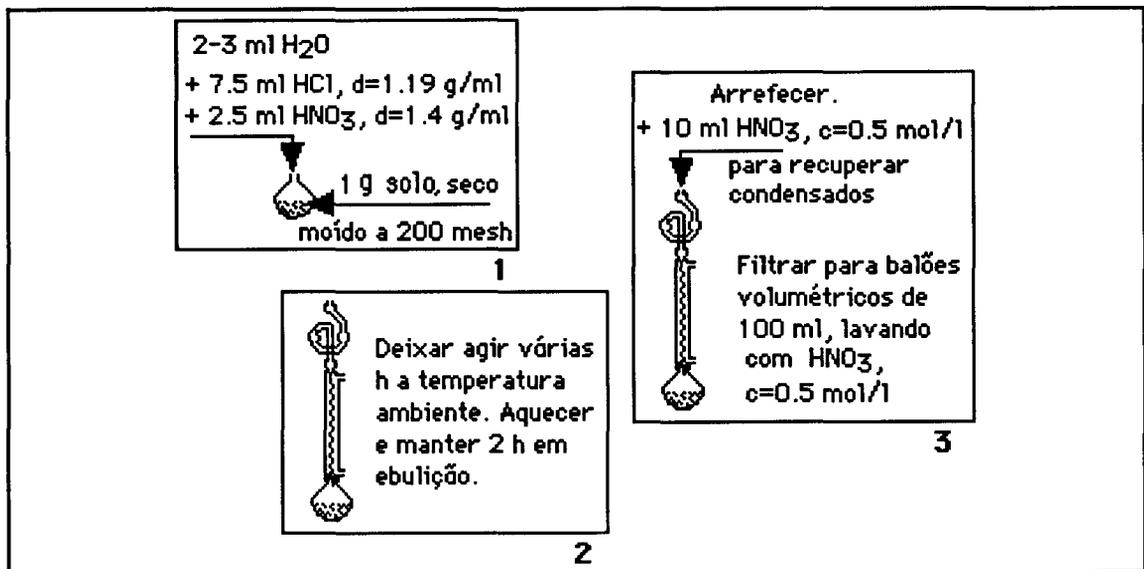


Figura A.1 - Método da água régia (DIN 38414, 1983)

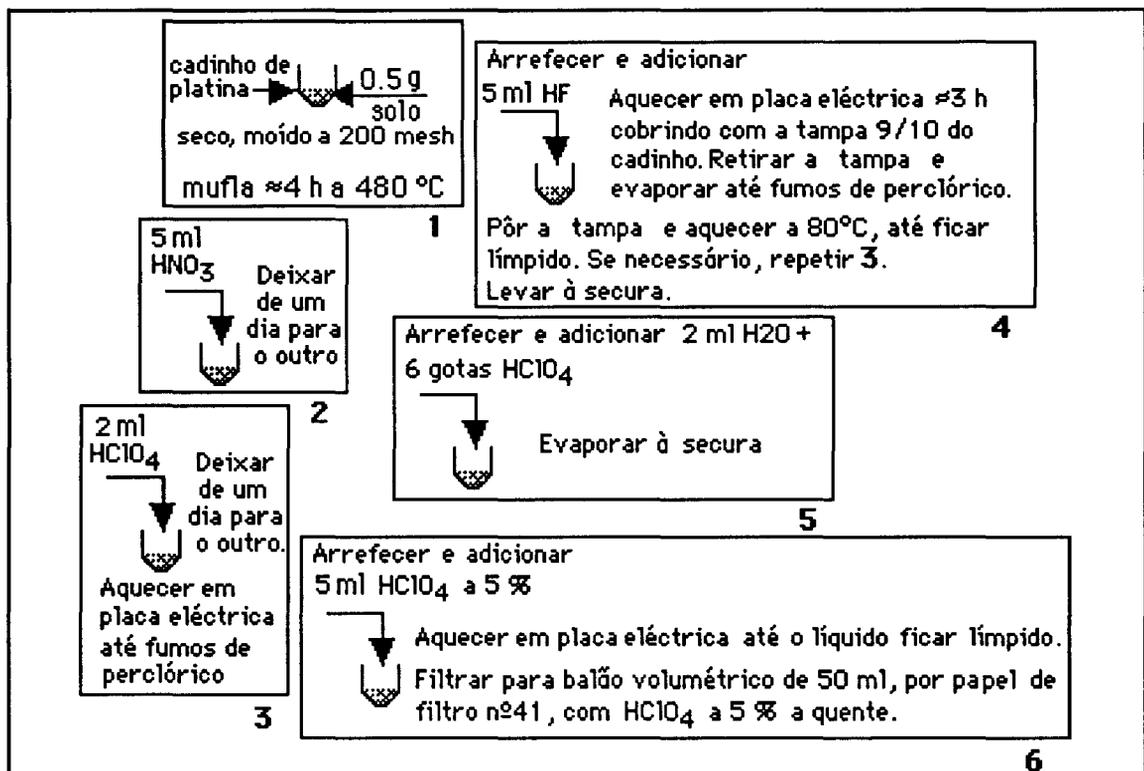


Figura A.2 - Método do ataque triácido (PRATT, 1965)

Quadro A.1

Determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) do espectrofotómetro de absorção atómica S11 (Instrumentation Laboratory)

		Valor (mg Cu/l)
Branco		0.015
		0.010
		0.015
		0.015
		0.020
		0.008
		0.010
Média (mg Cu/l)		0.013
Desvio padrão (mg Cu/l)		0.004

LD = 0.012 mg Cu/l

LQ = 0.040 mg Cu/l

Quadro A.2

Determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) do espectrofotómetro de absorção atómica 5000 (Perkin Elmer)

		Valor (mg Cu/l)
Branco		0.010
		0.015
		0.010
		0.010
		0.015
		0.010
		0.010
Média (mg Cu/l)		0.011
Desvio padrão (mg Cu/l)		0.002

LD = 0.006 mg Cu/l

LQ = 0.020 mg Cu/l

Quadro A.3
Resultados obtidos nos ensaios em descontínuo-adsorção

pH solução	∞ (mg Cu/l)	c (mg Cu/l)	q (mg Cu/kg)	q total (mg Cu/kg)
4.5	0.2	0.060	2.8	8.8
		0.060	2.8	8.8
		0.065	2.7	8.7
	0.5	0.135	7.3	13.3
		0.110	7.8	13.8
		0.120	7.6	13.6
	1.0	0.405	11.9	17.9
		0.400	12.0	18.0
		0.330	13.4	19.4
	5.0	3.280	34.4	40.4
3.340		33.2	39.2	
3.320		33.6	39.6	
10.0	7.800	44.0	50.0	
	7.240	55.2	61.2	
	7.800	44.0	50.0	
4.9	0.2	0.055	2.9	8.9
		0.055	2.9	8.9
		0.055	2.9	8.9
	0.5	0.075	8.5	14.5
		0.095	8.1	14.1
		0.070	8.6	14.6
	1.0	0.310	13.8	19.8
		0.312	13.8	19.76
		0.310	13.8	19.8
	5.0	3.720	25.6	31.6
3.780		24.4	30.4	
3.610		27.8	33.8	
10.0	6.520	69.6	75.6	
	6.360	72.8	78.8	
	6.440	71.2	77.2	
5.3	0.2	0.050	3.0	9.0
		0.045	3.1	9.1
		0.045	3.1	9.1
	0.5	0.095	8.1	14.1
		0.100	8.0	14.0
		0.110	7.8	13.8
	1.0	0.280	14.4	20.4
		0.150	17.0	23.0
		0.250	15.0	21.0
	5.0	2.770	44.6	50.6
2.580		48.4	54.4	
2.800		44.0	50.0	
10.0	6.180	76.4	82.4	
	6.120	77.6	83.6	
	6.480	70.4	76.4	

∞ - Concentração em cobre na solução adicionada ao solo

c - Concentração em cobre na solução de equilíbrio

q - Quantidade em cobre retida no solo

q total - Cobre total no solo (q + Cu existente em condições naturais)

Quadro A.3
Resultados obtidos nos ensaios em descontínuo-adsorção (cont.)

pH solução	∞ (mg Cu/l)	c (mg Cu/l)	q (mg Cu/kg)	q total (mg Cu/kg)
6.0	0.2	0.040	3.2	9.2
		0.040	3.2	9.2
		0.035	3.3	9.3
	0.5	0.080	8.4	14.4
		0.090	8.2	14.2
		0.070	8.6	14.6
		0.075	7.7	13.7
		0.065	7.9	13.9
		0.070	7.8	13.8
	1.0	0.290	14.2	20.2
		0.270	14.6	20.6
		0.250	15.0	21.0
		0.210	15.8	21.8
		0.220	15.6	21.6
		0.205	15.9	21.9
	5.0	2.440	51.2	57.2
		2.340	53.2	59.2
		2.520	49.6	55.6
	10.0	5.900	82.0	88.0
		6.080	78.4	84.4
		6.400	72.0	78.0
47.6	41.100	130.0	136.0	
	40.300	146.0	152.0	
	41.600	120.0	126.0	
93.0	74.000	380.0	386.0	
	80.500	250.0	256.0	
	82.000	220.0	226.0	
6.7	0.2	0.030	3.4	9.4
		0.030	3.4	9.4
		0.030	3.4	9.4
	0.5	0.040	9.2	15.2
		0.045	9.1	15.1
		0.050	9.0	15.0
	1.0	0.270	14.6	20.6
		0.235	15.3	21.3
		0.220	15.6	21.6
	5.0	1.810	63.8	69.8
		1.610	67.8	73.8
		1.720	65.6	71.6
10.0	1.790	164.2	170.2	
	1.890	162.2	168.2	
	1.700	166.0	172.0	
7.3	0.2	0.030	3.4	9.4
		0.025	3.5	9.5
		0.035	3.3	9.3
	0.5	0.030	9.4	15.4
		0.035	9.3	15.3
		0.040	9.2	15.2
	1.0	0.080	18.4	24.4
		0.070	18.6	24.6
		0.070	18.6	24.6
	5.0	1.190	76.2	82.2
		1.220	75.6	81.6
		1.230	75.4	81.4
10.0	1.770	164.6	170.6	
	1.770	164.6	170.6	
	1.820	163.6	169.6	

∞ - Concentração em cobre na solução adicionada ao solo

c - Concentração em cobre na solução de equilíbrio

q - Quantidade em cobre retida no solo

q total - Cobre total no solo (q + Cu existente em condições naturais)

Quadro A.4
Resultados dos ensaios em descontinuo-extracção química sequencial

pH solução	∞ (mg Cu/l)	qt (mg Cu/kg)	Extracção química sequencial (mg Cu/kg)					Ox. e hidróx. amorfos * (mg Cu/kg)	Total extraído** (mg Cu/kg)	% Cu recuperado***
			1	2	3	4	5			
4.5	5.0	39.2	3.51	0.37	12.00	1.63	0.73	13.63	18.24	46.53
		39.6	3.92	0.30	12.60	2.05	0.75	14.65	19.62	49.54
4.9	5.0	31.6	4.08	0.42	16.80	2.33	0.70	19.13	24.33	76.99
		30.4	5.85	0.12	16.60	2.50	0.85	19.10	25.92	85.26
5.3	5.0	50.6	4.95	0.87	21.60	2.63	0.98	24.23	31.03	61.32
		50.0	5.93	0.52	21.20	2.88	1.05	24.08	31.58	63.16
6.0	0.2	9.2	0.59	0.26	14.80	1.00	4.50	15.80	21.15	229.89
		9.2	0.60	0.30	13.80	0.25	2.88	14.05	17.83	193.80
		9.3	0.65	0.28	13.80	0.30	3.00	14.10	18.03	193.87
	0.5	14.4	0.86	0.67	7.92	2.00	0.65	9.92	12.10	84.03
		14.6	0.72	0.37	8.80	1.88	0.70	10.68	12.47	85.41
		13.7	0.78	0.20	7.60	2.00	0.23	9.60	10.81	78.90
		13.9	0.62	0.50	8.30	2.25	0.33	10.55	12.00	86.33
	13.8	1.00	0.60	-	12.25	0.28	-	12.25	14.13	102.39
	1.0	20.2	1.46	0.45	17.00	1.50	3.25	18.50	23.66	117.13
		20.6	1.40	0.40	17.00	1.63	2.70	18.63	23.13	112.28
		21.0	1.08	0.45	17.80	2.25	3.13	20.05	24.71	117.67
		21.8	1.88	0.60	14.20	0.75	1.75	14.95	19.18	87.98
21.6		1.73	1.30	15.40	1.13	2.25	16.53	21.81	100.97	
21.9	1.80	1.20	-	16.25	2.00	-	16.25	21.25	97.03	
5.0	57.2	5.87	0.30	20.60	3.58	1.00	24.18	31.35	54.81	
	55.6	5.93	0.34	19.80	3.10	1.20	22.90	30.37	54.62	
10.0	88.0	3.90	1.50	57.40	2.75	5.00	60.15	70.55	80.17	
	84.4	3.75	1.35	54.40	4.00	5.50	58.40	69.00	81.75	
47.6	78.0	3.38	1.40	50.60	4.00	5.50	54.60	64.88	83.18	
	136.0	2.85	3.70	107.80	6.75	6.00	114.55	127.10	93.46	
93.0	152.0	2.93	3.00	119.80	9.50	7.38	129.30	142.61	93.82	
	126.0	3.00	3.50	-	129.50	9.00	129.50	145.00	115.08	
226.0	3.53	5.70	35.80	10.50	9.25	246.30	264.78	103.43		
226.0	3.98	6.10	-	294.50	10.25	-	294.50	314.83	139.30	
6.7	0.2	9.4	0.68	0.35	13.00	0.50	3.50	13.50	18.03	191.81
		9.4	0.45	0.40	12.20	0.25	3.13	12.45	16.43	174.79
		9.4	0.45	0.40	13.20	0.28	3.50	13.48	17.83	189.68
	0.5	15.1	0.53	0.21	8.90	2.15	0.60	11.05	12.39	82.05
		15.0	0.45	0.21	8.40	1.68	0.63	10.08	11.37	75.80
	1.0	20.6	0.38	0.50	18.80	2.63	3.18	21.43	25.49	123.74
		21.3	0.15	0.35	17.90	2.75	3.20	20.65	24.35	114.32
		21.6	0.23	0.15	19.00	2.50	4.00	21.50	25.88	119.81
	5.0	69.8	5.25	0.37	22.00	3.38	1.25	25.38	32.25	46.20
		73.8	7.58	0.87	25.60	5.00	1.35	30.60	40.40	54.74
	10.0	170.2	5.25	2.90	95.60	7.75	6.25	103.35	117.75	69.18
		168.2	4.58	2.90	92.00	7.75	7.00	99.75	114.23	67.91
172.0		4.35	3.10	93.20	5.75	6.50	98.95	112.90	65.64	
7.3	5.0	82.2	6.56	0.46	31.80	4.33	2.30	36.13	45.45	55.29
		81.6	7.43	0.82	32.00	5.28	1.75	37.28	47.28	57.94
Solo em con- dições naturais		6.0	0.27	0.10	1.60	1.13	0.33	2.73	3.43	57.17
		6.0	0.26	0.85	1.70	1.00	0.15	2.70	3.96	66.00

co - Concentração de cobre na solução adicionada ao solo

qt - Cobre total (retido nos ens. descontinuo + existente em condições naturais)

Extracção química sequencial:

1-"troca"; 2-"matéria orgânica"; 3-"óxidos de Mn";

4-"óxidos de Fe amorfos"; 5-"óxidos de Fe cristalinos"

* Valores calculados = 3 + 4

** Valores calculados = 1 + 2 + 3 + 4 + 5

*** Valores calculados = (Total Cu extraído x 100) / qt

Quadro A.5
Resultados dos ensaios em descontinuo-fracção residual

pH solução	co (mg Cu/l)	qt (mg Cu/kg)	Fracção residual *	
			Ataque triác. ** (mg Cu/kg)	Água régia *** (mg Cu/kg)
4.5	5.0	39.2	3.00	3.00
		39.6	2.00	3.00
4.9	5.0	31.6	2.00	3.00
		30.4	3.00	3.00
5.3	5.0	50.6	2.00	3.00
		50.0	3.00	3.00
6.0	0.2	9.2		4.00
		9.2		3.00
		9.3		3.00
	0.5	14.4	2.00	
		14.6	3.00	
		13.7		
		13.9		
		13.8		
	1.0	20.2		4.00
		20.6		3.00
21.0			3.00	
21.8				
21.6				
5.0	57.2	1.00		
	55.6	2.00		
10.0	88.0		6.00	
	84.4		4.00	
	78.0		4.00	
47.6	136.0	3.00		
	152.0			
93.0	126.0			
	256.0	4.00		
		226.0		
6.7	0.2	9.4		4.00
		9.4		4.00
		9.4		4.00
	0.5	15.1	3.00	3.00
		15.0	3.00	3.00
	1.0	20.6		3.00
		21.3		4.00
		21.6		4.00
	5.0	69.8	2.00	
		73.8	2.00	
10.0	170.2		5.00	
	168.2		5.00	
	172.0		5.00	
7.3	5.0	82.2	2.00	
		81.6	2.00	

co - Concentração de cobre na solução adicionada ao solo

qt - Cobre total no solo (retido ensaios descont.+existente em condições naturais)

* Fracção residual em amostras previamente sujeitas a extracção sequencial (resultados em mg Cu/l obtidos no EAA 5000 (Perkin Elmer))

** Ataque triácido (HNO₃-HClO₄-HF)

*** Extracção pela água régia (HCl-HNO₃)

Quadro A.6
Ensaio em contínuo-concentração de alimentação 0.2 mg Cu/l

Tempo (dia)	Concent. fase líquida (mg Cu/l)	Ci.Δti
0.583	0.045	0.026
0.708	0.060	0.008
1.000	0.080	0.023
1.625	0.085	0.053
1.750	0.130	0.016
2.000	0.120	0.030
2.542	0.120	0.065
2.875	0.120	0.040
3.000	0.120	0.015
3.542	0.135	0.073
3.750	0.135	0.028
4.000	0.130	0.033
4.542	0.135	0.073
4.792	0.135	0.034
5.000	0.130	0.027
5.542	0.105	0.057
5.750	0.105	0.022
6.000	0.100	0.025
6.542	0.100	0.054
6.750	0.095	0.020
6.917	0.095	0.019
7.583	0.100	0.067
7.958	0.095	0.036
8.625	0.105	0.070
8.958	0.095	0.032
9.542	0.095	0.055
9.958	0.100	0.042
10.542	0.110	0.064
10.958	0.115	0.048
11.542	0.125	0.073
11.958	0.120	0.050
12.542	0.110	0.064
13.583	0.120	0.125
14.000	0.125	0.052
14.750	0.110	0.083
15.708	0.115	0.110
16.542	0.150	0.125
17.000	0.145	0.066
17.750	0.140	0.105
18.542	0.145	0.115
19.917	0.150	0.206
20.917	0.155	0.155
22.083	0.157	0.183
23.042	0.155	0.149
24.042	0.163	0.163
25.042	0.163	0.163
25.625	0.169	0.099
27.042	0.175	0.248
28.042	0.182	0.182
29.042	0.185	0.185
30.042	0.192	0.192
30.375	0.198	0.066
31.583	0.199	0.240

Para: Tempo = 31.583 dias, $\sum(Ci.\Delta ti) = 4.350$

$$q = Q/M [Co.T - \sum(Ci.\Delta ti)] = 0.3168/0.023852*(0.2*31.583-4.350) = 26.12 \text{ mg Cu/kg}$$

Quadro A.7
Ensaio em contínuo-concentração de alimentação 0.4 mg Cu/l

Tempo (dia)	Concent. fase líquida (mg Cu/l)	Ci.Δti
0.708	0.095	0.067
1.000	0.080	0.023
1.625	0.160	0.100
1.750	0.170	0.021
2.000	0.180	0.045
2.542	0.190	0.103
2.875	0.200	0.067
3.000	0.210	0.026
3.542	0.220	0.119
3.750	0.230	0.048
4.000	0.245	0.061
4.542	0.250	0.136
4.792	0.258	0.065
5.000	0.262	0.054
5.542	0.265	0.144
5.750	0.269	0.056
6.000	0.271	0.068
6.542	0.248	0.134
6.750	0.259	0.054
6.917	0.264	0.044
7.583	0.264	0.176
7.958	0.265	0.099
8.625	0.270	0.180
8.958	0.280	0.093
9.542	0.270	0.158
9.958	0.287	0.119
10.542	0.304	0.178
10.958	0.307	0.128
11.542	0.310	0.181
11.958	0.315	0.131
12.542	0.314	0.183
13.583	0.316	0.329
14.000	0.318	0.133
14.750	0.320	0.240
15.708	0.320	0.307
16.542	0.323	0.269
17.000	0.322	0.147
17.750	0.324	0.243
18.542	0.320	0.253
19.917	0.323	0.444
20.917	0.323	0.323
22.083	0.335	0.391
23.042	0.339	0.325
24.042	0.339	0.339
25.042	0.348	0.348
25.625	0.352	0.205
27.042	0.365	0.517
28.042	0.368	0.368
29.042	0.383	0.383
30.042	0.387	0.387
30.375	0.398	0.133
31.583	0.398	0.481

Para: Tempo = 31.583 dias, $\sum(C_i \Delta t_i) = 9.627$

$$q = Q/M [C_o \cdot T - \sum(C_i \Delta t_i)] = 0.3168/0.023852(0.4 \cdot 31.583 - 9.627)$$

$$= 39.93 \text{ mg Cu/kg}$$

Quadro A.8
Ensaio em contínuo-concentração de alimentação 0.5 mg Cu/l

Tempo (dia)	Concent. fase líquida (mg Cu/l)	Ci.Δti
0.583	0.000	0.000
0.667	0.000	0.000
0.792	0.000	0.000
0.917	0.065	0.008
1.083	0.035	0.006
1.625	0.065	0.035
1.750	0.070	0.009
2.042	0.075	0.022
2.667	0.085	0.053
2.792	0.080	0.010
3.042	0.105	0.026
3.583	0.133	0.072
3.917	0.135	0.045
4.042	0.150	0.019
4.583	0.170	0.092
4.792	0.160	0.033
5.042	0.155	0.039
5.583	0.180	0.097
5.833	0.180	0.045
6.042	0.190	0.040
6.583	0.220	0.119
6.792	0.220	0.046
7.042	0.230	0.058
7.583	0.230	0.124
7.792	0.250	0.052
7.958	0.245	0.041
8.625	0.260	0.173
9.000	0.275	0.103
9.667	0.275	0.183
10.000	0.310	0.103
10.583	0.300	0.175
11.000	0.300	0.125
11.583	0.340	0.198
12.000	0.345	0.144
12.583	0.350	0.204
13.000	0.290	0.121
13.583	0.300	0.175
14.625	0.285	0.297
15.042	0.305	0.127
15.792	0.290	0.218
16.750	0.300	0.287
17.583	0.405	0.337
18.042	0.415	0.190
18.792	0.415	0.311
19.583	0.420	0.332
20.958	0.490	0.674
21.958	0.480	0.480
23.125	0.475	0.554
24.083	0.490	0.469
25.083	0.495	0.495
26.083	0.500	0.500
26.667	0.498	0.291
28.083	0.490	0.694
29.083	0.505	0.505
30.083	0.500	0.500
31.083	0.495	0.495
31.417	0.495	0.165
32.625	0.499	0.603

Para: Tempo = 26.083 dias, $\Sigma(Ci.\Delta ti) = 8.069$

$$q = Q/M [Co.T - \Sigma(Ci.\Delta ti)] = 0.3168/0.023852 * (0.5*26.083-8.069) = 66.04 \text{ mg Cu/kg}$$

Quadro A.9
Ensaio em contínuo-concentração de alimentação de 1.0 mg Cu/l

Tempo (dia)	Concent. fase líquida (mg Cu/l)	Ci.Δti
0.042	0.000	0.000
0.125	0.000	0.000
0.750	0.180	0.113
1.083	0.260	0.087
1.792	0.400	0.283
2.083	0.450	0.131
2.792	0.500	0.354
3.875	0.580	0.628
4.875	0.630	0.630
5.875	0.710	0.710
6.875	0.780	0.780
7.875	0.830	0.830
8.875	0.880	0.880
9.917	0.890	0.927
10.833	0.910	0.834
11.833	0.900	0.900
12.833	0.920	0.920
13.958	0.940	1.058
14.833	0.945	0.827
15.875	0.980	1.021
16.792	0.980	0.899
18.000	0.960	1.160
18.833	0.980	0.816
20.208	0.960	1.320
20.750	0.965	0.523
21.958	0.975	1.178
22.917	0.985	0.945
23.875	0.990	0.948
24.833	0.980	0.939
25.833	1.000	1.000
26.833	1.020	1.020
27.917	1.010	1.095
29.000	1.000	1.083
29.833	1.020	0.850
30.708	1.020	0.892

Para: Tempo = 25.833 dias, $\Sigma(Ci.\Delta ti) = 21.640$

$$q = Q/M [C_o.T - \Sigma(C_i.\Delta t_i)] = 0.3168/0.023852 * (1.0*25.833-21.640)$$

$$= 55.69 \text{ mg Cu/kg}$$

Quadro A.10
Ensaio em contínuo-concentração de alimentação 5.0 mg Cu/l

Tempo (dia)	Concent. fase líquida (mg Cu/l)	Ci.Δti
0.042	0.000	0.000
0.125	0.540	0.045
0.750	2.790	1.744
1.083	3.325	1.107
1.792	3.770	2.673
2.083	3.850	1.120
2.792	3.940	2.793
3.875	4.000	4.332
4.875	4.195	4.195
5.875	4.250	4.250
6.875	4.270	4.270
7.875	4.290	4.290
8.875	4.360	4.360
9.917	4.400	4.585
10.833	4.450	4.076
11.833	4.430	4.430
12.833	4.420	4.420
13.958	4.440	4.995
14.833	4.450	3.894
15.875	4.580	4.772
16.792	4.500	4.126
18.000	4.540	5.484
18.833	4.600	3.832
20.208	4.700	6.462
20.750	4.800	2.602
21.958	4.900	5.919
22.917	4.820	4.622
23.875	4.900	4.694
24.833	4.900	4.694
25.833	4.870	4.870
26.833	4.900	4.900
27.917	4.900	5.312
29.000	4.900	5.307
29.833	4.950	4.123
30.708	5.020	4.392

Para: Tempo = 20.750 dias, $\Sigma(Ci.\Delta ti) = 88.858$

$$q = Q/M [C_o.T - \Sigma(C_i.\Delta t_i)] = 0.3168/0.023852 * (5.0*20.750-88.858)$$

$$= 197.79 \text{ mg Cu/kg}$$

Quadro A.11
Ensaio em contínuo-concentração de alimentação 9.0 mg Cu/l

Tempo (dia)	Concent. fase líquida (mg Cu/l)	Ci.Δti
0.042	0.000	0.000
0.125	1.000	0.083
0.750	6.300	3.938
1.083	6.400	2.131
1.792	6.700	4.750
2.083	7.100	2.066
2.792	7.500	5.317
3.875	7.700	8.339
4.875	7.850	7.850
5.875	7.900	7.900
6.875	7.900	7.900
7.875	7.950	7.950
8.875	7.900	7.900
9.917	8.050	8.388
10.833	8.100	7.420
11.833	8.100	8.100
12.833	8.250	8.250
13.958	8.200	9.225
14.833	8.500	7.438
15.875	8.800	9.170
16.792	8.950	8.207
18.000	9.050	10.932
18.833	9.000	7.497
20.208	9.050	12.444
20.750	9.000	4.878
21.958	9.050	10.932
22.917	8.500	8.152
23.875	8.200	7.856
24.833	8.500	8.143
25.833	8.350	8.350
26.833	8.550	8.550
27.917	8.850	9.593
29.000	8.100	8.772
29.833	8.250	6.872
30.708	9.000	7.875

Para: Tempo = 16.792 dias, $\Sigma(Ci.\Delta ti) = 132.322$

$$q = Q/M [C_o.T - \Sigma(Ci.\Delta ti)] = 0.3168/0.023852 * (9.0*16.792-132.322)$$

$$= 249.78 \text{ mg Cu/kg}$$

Quadro A.12
Resultados dos ensaios em contínuo-extração química sequencial

c (mg Cu/l)	qt (mg Cu/kg)	Extração química sequencial (mg Cu/kg)					Óx. e hidróx. amorfos * (mg Cu/kg)	Total extraído** (mg Cu/kg)	% Cu recuperado ***
		1	2	3	4	5			
0.2	22.00	1.35	0.10	15.80	1.50	1.75	17.30	20.50	93.18
	21.00	1.05	0.10	14.80	1.75	1.00	16.55	18.70	89.05
0.4	40.00	4.20	0.30	27.80	2.50	2.25	30.30	37.05	92.63
	39.00	3.75	0.20	28.20	2.75	1.75	30.95	36.65	93.97
0.5	47.00	6.00	0.50	39.80	4.00	3.25	43.80	53.55	113.94
	45.00	6.15	0.30	39.60	4.25	3.00	43.85	53.30	118.44
-	6.00								
	6.00								
amostra ref. BCR nº 142	26.00								
	28.00								
1.0	54.00	3.15	0.30	41.80	8.25	2.00	50.05	55.50	102.78
	53.00	3.15	0.30	43.00	6.75	1.75	49.75	54.95	103.68
5.0	103.00	11.40	1.10	79.80	9.25	1.75	89.05	103.30	100.29
	104.00	11.85	0.60	82.00	8.25	2.25	90.25	104.95	100.91
9.0	141.00	17.85	0.90	114.20	12.00	3.25	126.20	148.20	105.11
	145.00	18.90	0.80	112.40	14.00	3.00	126.40	149.10	102.83
-	6.00								
	6.00								
amostra ref. BCR nº 142	27.00								
	28.00								

co - Concentração de cobre na solução adicionada ao solo

qt - Cobre total no solo (extraído por água régia)

Extração química sequencial:

1-"troca"; 2-"matéria orgânica"; 3-"óxidos de Mn";

4-"óxidos de Fe amorfos"; 5-"óxidos de Fe cristalinos"

* Valores calculados = 3 + 4

** Valores calculados = 1 + 2 + 3 + 4 + 5

*** Valores calculados = (Total Cu extraído x 100) / qt