

TEOR TOTAL E CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE CHUMBO EM LATOSSOLOS BRASILEIROS⁽¹⁾

M. A. P. PIERANGELI⁽²⁾, L. R. G. GUILHERME⁽³⁾,
N. CURI⁽³⁾, M. L. N. SILVA⁽³⁾, L. R. OLIVEIRA⁽⁴⁾ & J. M. LIMA⁽³⁾

RESUMO

O teor total e a capacidade máxima de adsorção de chumbo (Pb) dos solos são influenciados pelos seus atributos físicos, químicos e mineralógicos e o seu conhecimento é de fundamental importância para estudos da dinâmica do Pb no meio ambiente. Neste estudo, determinaram-se o teor total e a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) de Latossolos de várias regiões geográficas do Brasil e correlacionaram-se os valores de CMAPb com os seus atributos físicos, químicos e mineralógicos. O teor total variou de 6,14 a 30,55 mg kg⁻¹, com média de 18,00 mg kg⁻¹, verificando-se os maiores teores em solos das regiões sul e sudeste. A CMAPb variou de 2.115 a 19.465 mg kg⁻¹, com média de 11.296 mg kg⁻¹, apresentando correlação negativa com as relações Al₂O₃/Fe₂O₃ e Gt/(Gt + Hm) e correlação positiva com Si e Fe, extraídos por ataque sulfúrico, Fe, extraído pelo oxalato ácido de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, caulinita e hematita, bem como com os valores de CTC e superfície específica. Os solos estudados apresentaram grande capacidade de retenção de Pb, tendo os Latossolos Roxos e Latossolos Vermelho-Escuros apresentado maiores CMAPb que os Latossolos Vermelho-Amarelos e Latossolo Amarelo. Adicionalmente, a maioria dos solos apresentou CMAPb maior que a CTC a pH 7,0, o que pode ser um indicativo de que parte do Pb é adsorvido como complexo de esfera interna.

Termos de indexação: metal pesado, solos tropicais, mineralogia do solo.

⁽¹⁾ Extraído da Tese de Mestrado apresentada pelo primeiro autor à Universidade Federal de Lavras – UFLA. Financiada por FAPEMIG e CNPq. Recebido para publicação em março de 2000 e aprovado em dezembro de 2000.

⁽²⁾ Doutoranda em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). Bolsista da FAPEMIG. E-mail: mapp@ufla.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. Bolsista do CNPq. E-mails: guilherm@ufla.br; niltcuri@ufla.br; marx@ufla.br; jmlima@ufla.br

⁽⁴⁾ Estudante de Engenharia Agrícola da UFLA - Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. E-mail: leyser@ufla.br

SUMMARY: *TOTAL LEAD CONTENT AND MAXIMUM ADSORPTION CAPACITY IN BRAZILIAN OXISOLS*

Total soil lead (Pb) content along with the sorption capacity of Pb in soils are important parameters for risk assessment studies of Pb in the environment. This experiment used A-horizon samples of 17 Oxisols from all Brazilian regions to evaluate their total Pb content as well as their Pb maximum adsorption capacities (PbMAC). The total soil Pb content varied from 6.14 to 30.55 mg kg⁻¹, averaging 18.00 mg kg⁻¹. The highest total soil Pb contents were found for soils of the southern and southeastern regions, followed by the soils from the western Central and northern/Northeast regions. Values of the PbMAC varied from 2,215 to 19,465 mg kg⁻¹, averaging 11,296 mg kg⁻¹. Lead maximum adsorption capacity was positively correlated with sulfuric acid digestion-Si and -Fe, oxalate- and DCB-Fe, hematite, kaolinite and clay contents, CEC and specific surface area values and negatively correlated with Al₂O₃/Fe₂O₃ and Gt/(Gt + Hm). The results indicated that Oxisols can adsorb a great amount of Pb. In addition, it was observed that most Oxisols adsorbed more Pb than the amount expected from CEC values, which indicates the occurrence of inner-sphere complexation.

Index terms: heavy metal, tropical soils, soil mineralogy.

INTRODUÇÃO

O chumbo é um metal pesado potencialmente tóxico para homens e animais. Por isso, o seu uso tende a ser restringido como forma de minimizar os riscos decorrentes do seu acúmulo em solos, água e ar. Algumas fontes e suas respectivas concentrações (base seca) de chumbo são: inseticidas (PbHAsO₄) = 600.000 mg kg⁻¹; biossólidos = 29 a 3.600 mg kg⁻¹; calcários = 20 a 2.827 mg kg⁻¹; compostos orgânicos = 1,3 a 2.240 mg kg⁻¹; fertilizantes = 2 a 275 mg kg⁻¹ (Alloway, 1990; Amaral Sobrinho et al., 1992; Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

No Brasil, teores de chumbo superiores aos reportados na literatura mundial têm sido observados em alguns fertilizantes e calcários (Amaral Sobrinho et al., 1992), biossólidos (Langenbach et al., 1994) e compostos de lixo urbano (Cravo et al., 1998). Embora existam normas regulamentares relativas à concentração máxima permitida de Pb para que um resíduo ou corretivo possa ser adicionado aos solos, elas são muito genéricas, uma vez que não levam em conta os atributos dos solos.

Horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular Pb proveniente de deposições atmosféricas ou de fontes industriais e agrícolas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Abreu et al., 1998), graças, principalmente, à baixa solubilidade do elemento e à forte adsorção ao solo (Chaney, 1991). Como consequência, teores tão altos quanto 3.916 mg kg⁻¹ de Pb, em regiões agrícolas, ou 135.000 mg kg⁻¹ de Pb, em regiões industriais, têm sido reportados (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O entendimento dos processos de adsorção e dessorção de metais é fundamental na remediação

de áreas contaminadas, bem como na prevenção de futuras contaminações. Metais pesados presentes em baixas concentrações tendem a ser retidos no solo via adsorção, principalmente na forma não-trocável (McBride, 1989). As reações de adsorção entre íons metálicos e superfícies envolvem tanto a formação de complexos de esfera externa, através de troca de cátions, cujas ligações são relativamente fracas, quanto a formação de complexos de esfera interna, através de troca de ligantes ou ligações covalentes, com ligações extremamente fortes (McBride, 1994).

O chumbo, como outros elementos catiônicos, é retido primeiramente nas cargas negativas das superfícies dos colóides do solo, formando, posteriormente, ligações mais estáveis. Neste último caso, ele passa a fazer parte da superfície dos colóides e torna-se pouco disponível para as plantas. Sua liberação para a solução do solo é governada por princípios de produtos de solubilidade, sendo afetada por mudanças nas condições do meio, tais como: pH, propriedades de superfície dos constituintes do solo e força iônica da solução.

Estudos realizados com materiais puros têm mostrado que o chumbo é o metal pesado mais fortemente adsorvido pela hematita (McKenzie, 1980). Já pela goethita (McKenzie, 1980) e ácidos húmicos (Stevenson, 1976), somente o cobre é mais fortemente retido que o chumbo. Zimdahl & Skogerboe (1977), investigando a capacidade máxima de adsorção de Pb por 17 solos minerais e um solo orgânico de região de clima temperado, encontraram que esta poderia ser predita pela CTC e pH.

A importância dos óxidos de ferro na adsorção de metais tem sido relatada em literatura (Jenne, 1998; Axe & Anderson, 1998). Guy & Chakrabarti (1976),

citados por Axe & Anderson (1998), indicam a seguinte ordem de capacidade adsorptiva para metais: óxidos/hidróxidos > substâncias húmicas > argilas silicatadas.

A grande capacidade dos solos em adsorver Pb, avaliada por meio de isotermas de Langmuir, tem sido bem documentada em solos de clima temperado. Basta & Tabatabai (1992) encontraram valores de CMAPb de até 20.720 mg kg⁻¹ em solos localizados em Iowa (EUA). Harter (1979), estudando a capacidade de adsorção de Pb de vários solos dos EUA, encontrou valores variando de 1.450 a 52.629 mg kg⁻¹. Zimdahl & Skogerboe (1977), trabalhando com 18 solos de várias regiões dos EUA, verificaram que a CMAPb variou de 3.108 a 29.008 mg kg⁻¹.

Em solos tropicais, mais intemperizados, maior ênfase sempre foi dada para a capacidade máxima de adsorção de ânions, como o fosfato (Souza et al., 1991). Matos (1995), medindo a adsorção de vários

metais pesados em três solos com Bt e Latossolos da região de Viçosa (MG), verificou uma grande capacidade adsorptiva destes solos para Pb e Zn.

O objetivo deste trabalho foi determinar o teor total e a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) de Latossolos brasileiros, considerando um mesmo valor de pH e força iônica da solução de equilíbrio, bem como correlacionar os valores de CMAPb com os seus atributos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-0,20 m) de 17 Latossolos localizados em áreas experimentais de várias regiões geográficas do Brasil. A classificação dos solos, sua localização e respectivos materiais de origem encontram-se no quadro 1.

Quadro 1. Classificação e localização dos solos estudados

Solo	Classificação	Localização	Material de origem
1	Latossolo Roxo distrófico textura argilosa fase floresta subtropical	Ijuí-RS	Basalto
2	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase floresta subtropical	Passo Fundo-RS	Basalto e arenito (mistura)
3	Latossolo Roxo distrófico textura argilosa fase floresta subtropical alta mista com araucária	Chapecó-SC	Basalto
4	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase floresta tropical perenifólia	Ponta Grossa-PR	Rochas diversas do Pré-cambriano
5	Latossolo Roxo eutrófico textura argilosa fase floresta tropical subperenifólia	Londrina-PR	Basalto, meláfiro e diabásio
6	Latossolo Vermelho-Escuro álico textura média fase floresta tropical subperenifólia	Paranavaí-PR	Arenito Caiuá
7	Latossolo Roxo eutrófico textura muito argilosa fase floresta subperenifólia	Dourados-MS	Rochas eruptivas básicas
8	Latossolo Roxo eutrófico textura muito argilosa fase floresta tropical subcaducifólia	Campinas-SP	Diabásio
9	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase floresta latifoliada tropical	Jaboticabal-SP	Basalto, com influência de arenito
10	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura muito argilosa fase cerrado	Lavras-MG	Gnaiss granítico mesocrático
11	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura muito argilosa fase cerrado	Lavras-MG	Gnaiss granítico leucocrático
12	Latossolo Vermelho-Escuro álico textura muito argilosa fase cerrado tropical subcaducifólio	Sete Lagoas-MG	Rochas pelíticas do Grupo Bambuí
13	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico textura argilosa fase cerrado tropical subcaducifólio	Goiânia-GO	Sedimentos argilosos retrabalhados
14	Latossolo Vermelho-Escuro álico textura argilosa fase cerrado subcaducifólio	Planaltina-DF	Sedimentos argilosos de cobertura
15	Latossolo Vermelho-Amarelo álico textura média fase floresta subperenifólia	Areia-PB	Sedimentos areno-argilosos
16	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média fase floresta subperenifólia	Ubajara-CE	Arenito
17	Latossolo Amarelo álico textura argilosa fase floresta equatorial subperenifólia	Tomé Açu-PA	Sedimentos do Terciário

Na fração terra fina seca ao ar, foram determinados óxidos de Si, Al e Fe extraídos pelo ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997).

Na fração argila, foi feita determinação de Fe extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fe-DCB) (Mehra & Jackson, 1960) e oxalato ácido de amônio (Fe-Ox) (Schwertmann, 1964), obtendo-se os teores de óxidos livres totais e de óxidos menos cristalinos, respectivamente. A determinação do Fe foi feita por espectrofotometria de absorção atômica.

Na fração argila desferrificada, foram identificadas caulinita (Ct), gibbsita (Gb) e vermiculita com hidróxi entre-camadas (Vm-OH) por meio de difração de raios-X (algumas amostras são mostradas na Figura 1), sendo a Ct e a Gb semiquantificadas pela análise térmica diferencial e a Vm-OH pela intensidade relativa de seus reflexos.

A identificação e a semiquantificação da hematita (Hm), goethita (Gt) e maghemita (Mh) foram feitas por meio da difratometria de raios-X (algumas amostras são mostradas na Figura 2), após concentração dos óxidos de ferro na fração argila, conforme Kämpf & Schwertmann (1982). Todos os valores determinados na fração argila foram corrigidos para terra fina seca em estufa e todas as análises foram feitas com quatro repetições.

A matéria orgânica e a CTC a pH 7,0 foram determinadas segundo Vettori (1969) e EMBRAPA (1997).

A análise granulométrica dos solos foi realizada pelo método da pipeta (Day, 1965), empregando-se NaOH 0,01 mol L⁻¹ como dispersante e agitação (12.000 rpm) durante 10 min. A superfície específica foi determinada na terra fina seca ao ar, segundo o método proposto por Heilman et al. (1965), que utiliza o éter monoetílico do etileno glicol (EMEG), como fase adsortiva.

A caracterização química, física e mineralógica dos solos é apresentada nos quadros 2 e 3.

A determinação do teor total de Pb nos solos foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, após extração com água régia (Ure, 1990), utilizando-se 3 g de terra fina seca ao ar, os quais foram colocados em erlenmeyer com capacidade de 100 mL, adicionando-se 2 mL de água destilada e 28 mL de solução de água régia. Após fervura branda por duas horas, o material contido no erlenmeyer foi filtrado, lavando-se o resíduo do frasco e do filtro com 15 mL de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ e água destilada até completar o volume do filtrado para 100 mL. Para minimizar a perda do material durante a fervura, os frascos foram tampados com funil.

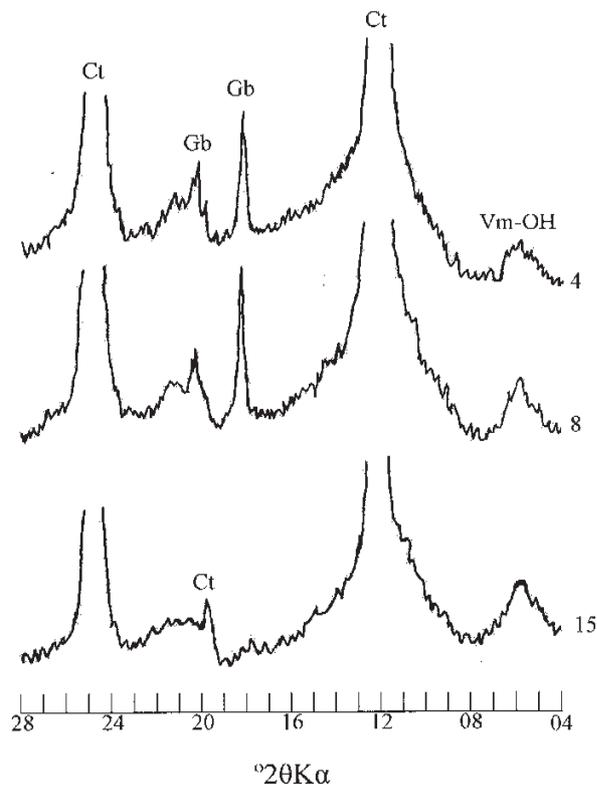


Figura 1. Difratogramas de raios-X de lâminas orientadas da fração argila desferrificada dos solos 15, 8 e 4. Vm-OH = vermiculita com hidróxi entre-camadas; Ct = caulinita; Gb = gibbsita.

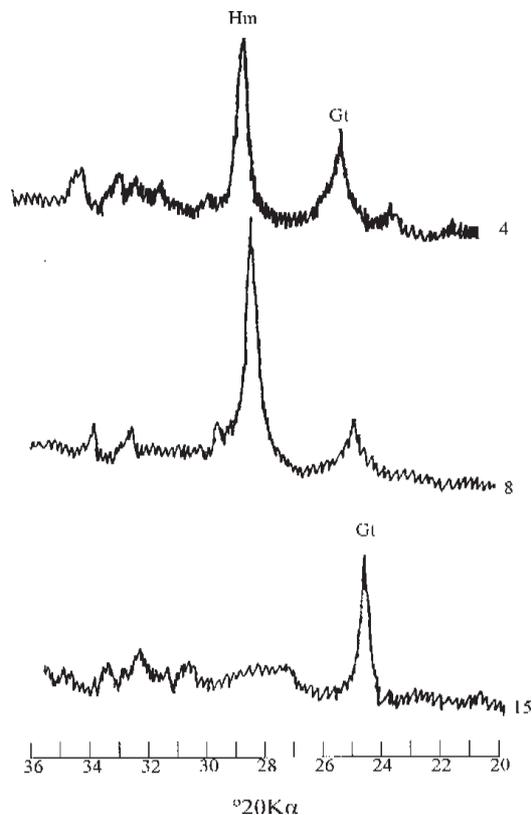


Figura 2. Difratogramas de raios-X, pelo método do pó, da fração argila ferro-concentrada dos solos 15, 8 e 4. Gt = goethita; Hm = hematita.

Quadro 2. Atributos químicos, físicos e mineralógicos e relações destes para os Latossolos estudados⁽¹⁾

Solo	Mineralogia						Ataque sulfúrico			Fe ₂ O ₃		Fe _d /Fe _s	Fe _o /Fe _d	Ki	Kr	T	SE	MO
	Vm-OH	Ct	Gb	Gt	Hm	Mh	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	DCB	Ox							
	g kg ⁻¹																	
															mmolc kg ⁻¹	m ² g ⁻¹	g kg ⁻¹	
1	66	421	58	10	107	8	199	182	210	80	3,7	0,38	0,05	1,9	0,9	148	187,6	26
2	26	254	95	6	89	0	149	143	63	38	2,8	0,60	0,07	1,8	1,2	181	139,7	31
3	121	526	61	4	71	7	246	217	139	62	2,7	0,44	0,08	1,9	1,2	158	196,6	45
4	14	344	172	42	58	0	172	220	178	87	2,5	0,49	0,03	1,3	0,7	79	166,1	22
5	75	420	225	11	122	8	253	270	268	119	6,0	0,44	0,05	1,6	0,8	104	182,3	14
6	13	103	11	2	9	0	42	66	27	11	0,7	0,41	0,06	1,1	0,8	41	90,4	9
7	36	402	112	11	79	10	203	213	301	76	3,2	0,25	0,04	1,6	0,7	117	169,9	13
8	13	312	180	34	61	0	161	208	178	78	3,0	0,44	0,04	1,3	0,7	86	166,6	26
9	9	171	141	3	15	0	114	192	100	51	2,1	0,51	0,04	1,0	0,7	66	147,0	29
10	11	190	484	16	19	0	159	270	125	46	2,2	0,37	0,05	1,0	0,7	60	156,1	33
11	19	305	374	22	0	0	141	330	110	60	0,3	0,54	0,05	0,7	0,5	64	182,6	48
12	18	491	254	14	73	0	234	319	120	73	3,4	0,61	0,05	1,2	0,9	41	171,6	38
13	2	19	448	26	45	0	95	241	108	59	2,2	0,55	0,04	0,7	0,5	74	145,3	30
14	40	360	75	17	29	0	150	187	88	52	3,1	0,59	0,06	1,4	0,9	103	159,8	41
15	17	420	0	3	0	0	135	149	39	15	1,8	0,38	0,12	1,5	1,2	110	162,9	43
16	2	69	69	10	0	0	46	75	15	09	0,9	0,60	0,10	1,0	0,9	88	91,0	26
17	27	327	0	6	0	0	124	135	33	10	0,7	0,30	0,07	1,6	1,2	88	103,1	16

⁽¹⁾ Vm-OH = vermiculita com hidróxi entre-camadas; Ct = caulinita; Gb = gibbsita; Gt = goethita; Hm = hematita; Mh = maghemita; ki = relação molecular SiO₂/Al₂O₃; kr = relação molecular SiO₂/(Al₂O₃ + Fe₂O₃); Fe_d = Fe₂O₃ extraído pelo ditionito citrato bicarbonato (DCB); Fe_o = Fe₂O₃ extraído pelo oxalato ácido de amônio (Ox); Fe_s = Fe₂O₃ extraído pelo ataque sulfúrico; T = CTC a pH 7,0; SE = superfície específica; MO = matéria orgânica.

Quadro 3. Granulometria, atributos mineralógicos e relações destes para os Latossolos estudados⁽¹⁾

Solo	Granulometria			Relações	
	Areia	Silte	Argila	Gb (Gb + Ct)	Gt (Gt + Hm)
	g kg ⁻¹				
1	170	160	670	0,12	0,09
2	470	60	470	0,27	0,07
3	60	150	790	0,10	0,05
4	290	80	630	0,33	0,42
5	60	80	860	0,35	0,08
6	860	1	139	0,10	0,20
7	240	110	650	0,22	0,12
8	300	100	600	0,37	0,36
9	660	1	339	0,45	0,17
10	180	100	720	0,74	0,46
11	170	110	720	0,55	1,00
12	120	30	850	0,34	0,16
13	360	100	540	0,96	0,37
14	370	110	520	0,17	0,37
15	550	10	440	0,06	1,00
16	800	50	150	0,50	1,00
17	600	40	360	0,07	1,00

⁽¹⁾ Ct = caulinita; Gb = gibbsita; Gt = goethita; Hm = hematita.

Para medir as quantidades de ácido ou base necessárias para ajustar o pH dos solos ao valor estabelecido na determinação da CMAPb, 0,3 g da fração terra fina seca ao ar de cada solo, em suspensão com Ca(NO₃)₂ 0,005 mol L⁻¹ (relação solo:solução 1:67), foram colocados para reagir com 0,0; 1,0; 2,0 e 4,0 mL de solução saturada de Ca(OH)₂ (concentração final de Ca(OH)₂ igual a 0,01112 mol L⁻¹) e com 0,0; 1,0 e 2,0 mL de HNO₃ 0,007 mol L⁻¹, durante 72 h, alternando-se 12 h de agitação e 12 h de repouso. O pH das amostras foi medido de 12 em 12 h, sendo considerado estável quando a variação entre as medições foi menor que 0,1 unidade, o que ocorreu entre 60 e 72 h.

Estabeleceram-se equações de regressão, calculando-se, assim, as quantidades necessárias de ácido ou base para o ajuste do pH. O sal usado foi o Ca(NO₃)₂, por ser o Ca²⁺ o principal cátion no complexo sortivo de Latossolos brasileiros e o NO₃⁻ apresentar pequena capacidade de formar par iônico com metais em solução (Lindsay, 1979).

Para determinar a capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb), foram pesados 0,3 g de amostras de cada solo em tubos de centrifuga de 50 mL aos quais foram adicionados 20 mL de Ca(NO₃)₂ 0,005 mol L⁻¹. Em seguida, colocaram-se as quantidades necessárias de solução saturada de Ca(OH)₂ ou HNO₃ 0,007 mol L⁻¹ para ajustar o pH

das suspensões a 5,5. Adicionaram-se, então, a cada tubo, 10 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,45 mmol L^{-1} em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,005 mol L^{-1} (pH 5,5, força iônica 0,015 mol L^{-1} , relação solo:solução final 1:100).

As amostras assim permaneceram por 72 h, alternando-se 12 h de repouso e 12 h sob agitação. Após este período, as soluções foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para leitura de Pb e o resíduo pesado para determinação da massa de solução retida. Ao resíduo remanescente adicionaram-se 30 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,45 mmol L^{-1} em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Após um período de reação de 72 h, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para leitura de Pb. Este procedimento foi repetido até que o incremento na adsorção fosse, em média, inferior a 2%, o que foi conseguido com 11 séries de reações. Todas as operações foram realizadas com três repetições.

No total, foram adicionados aos solos aproximadamente 0,465 mol kg^{-1} de Pb de solo. Esta mesma quantidade adicionada de uma só vez numa solução relação solo:solução 1:100 requereria uma solução 4,6 mmol L^{-1} de Pb, o que poderia resultar em precipitação de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ na solução a pH 5,5 (Allison et al., 1990).

Este procedimento, usando reações repetidas e concentrações mais baixas, tem sido preferido em relação àquele que emprega uma reação única com soluções mais concentradas (por exemplo, determinação da capacidade máxima de adsorção, empregando-se isoterma de Langmuir), para evitar a formação de precipitados em solução (Guilherme & Anderson, 1998). A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre o Pb adicionado e o remanescente na solução de equilíbrio após cada série de reação, sendo a adsorção máxima o resultado do somatório das quantidades adsorvidas a cada série. Após a 11ª bateria de reações, foram adicionados, a cada tubo, 30 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,005 mol L^{-1} (pH 5,5) para determinação da dessorção do Pb retido. Após 72 h de reação, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para leitura. O Pb dessorvido foi calculado, descontando-se aquele proveniente da solução retida após a retirada do sobrenadante do experimento de adsorção. Correlações de Pearson foram estabelecidas entre os resultados da CMAPb e os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos Latossolos estudados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor total

Os teores totais de Pb (Quadro 4), após extração com água régia, encontram-se dentro dos teores médios relatados para solos não contaminados. Entretanto, deve-se considerar que a água régia

remove de 70-90% do elemento presente no solo (Ure, 1990). Relatos na literatura citam teores de Pb em solos de 10 a 67 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) com média de 16 mg kg^{-1} (Alloway, 1990). No Brasil, são relatados teores de 20,4 a 58,9 mg kg^{-1} (Jordão et al., 1996), 24 a 184 mg kg^{-1} de Pb (Ker et al., 1993) e 614 mg kg^{-1} de Pb (Ribeiro Filho et al., 1999).

De maneira geral, os solos das regiões sul e sudeste do Brasil (solos 1 a 12, excetuando-se o solo 7) apresentaram maiores teores de Pb que os solos das regiões norte e nordeste, indicando maior enriquecimento com este elemento nos solos dessas regiões. Segundo Alloway (1990) e Kabata Pendias & Pendias (1992), o teor de chumbo em solos não contaminados varia muito, dependendo do material de origem. Dentre os solos que apresentaram teores de Pb acima da média, apenas o solo 6 é originado de arenito, enquanto os demais são originados de rochas máficas. Já os solos que apresentaram teores abaixo da média são originados de diferentes materiais, desde gnaisse-granítico até sedimentos de constituição diversa. Nota-se, então, maior contribuição da rocha máfica para elevação dos teores de Pb nos solos estudados.

Outro fato que provavelmente contribui para aumentar os teores de chumbo nos solos da região sul e sudeste está relacionado com a deposição atmosférica, uma vez que, nestas regiões, há maior concentração de indústrias e maior tráfego de veículos que, previamente à década de 80, utilizavam gasolina com Pb.

Capacidade máxima de adsorção de chumbo

Os Latossolos estudados apresentaram grande capacidade para reter o Pb (Quadro 4), conforme já verificado para solos de regiões de clima temperado (Zimdahl & Skogerboe, 1977; Harter, 1979). Os solos que apresentaram menor capacidade adsorptiva foram o solo 16 (Latossolo Vermelho-Amarelo) e o 17 (Latossolo Amarelo), sendo as maiores capacidades obtidas para os solos 15 (Latossolo Vermelho-Amarelo) e 3 (Latossolo Roxo) (Quadro 4). A diferença mais marcante entre os dois Latossolos Vermelho-Amarelos (solos 15 e 16) é que o de menor CMAPb (solo 16) é originado de arenito e contém menor quantidade de caulinita (Quadro 3). Dentre os solos que apresentaram CMAPb acima da média geral, estão todos os Latossolos Roxos e a maioria dos Latossolos Vermelho-Escuros. Esse fato indica que a classe do solo em associação ao seu material de origem exerce marcante influência sobre o seu potencial adsorvedor, o que é demonstrado pelas correlações significativas obtidas da CMAPb e alguns atributos dos solos (Quadro 5).

Foi feita análise de regressão múltipla entre a CMAPb e os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos estudados, não tendo sido detectado atributo que pudesse, isoladamente ou em conjunto,

Quadro 4. Teores totais, capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb), quantidade de Pb desorvido e fração de Pb desorvido ($Pb_{\text{desorvido}}/CMAPb$) dos Latossolos estudados⁽¹⁾

Solo	Pb total	CMAPb	CMAPb	Pb desorvido	Fração desorvida
	mg kg ⁻¹		mmol kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
1	21,9	15.409,0 bc	74,4	33,9 bc	0,0022
2	19,3	12.842,0 cde	62,0	33,8 bc	0,0026
3	22,0	17.154,0 ab	82,8	45,9 a	0,0027
4	22,9	15.107,0 bcd	72,9	36,7 b	0,0017
5	19,0	12.179,0 de	58,8	29,6 bcd	0,0024
6	18,2	6.911,0 g	33,4	1,9 g	0,0009
7	20,1	14.953,0 bcd	72,2	29,2 bcd	0,0020
8	20,4	12.139,0 de	58,6	26,5 cdef	0,0022
9	15,9	7.056,0 g	34,1	18,8 f	0,0027
10	17,4	10.892,0 ef	52,6	21,8 def	0,0020
11	14,1	9.947,0 efg	48,0	26,2 cdef	0,0026
12	30,5	8.852,0 fg	42,7	32,1 bc	0,0036
13	15,0	12.647,0 cde	61,0	20,7 ef	0,0016
14	15,1	12.030,0 de	58,1	28,9 bcde	0,0024
15	13,9	19.465,0 a	93,9	28,6 bcde	0,0015
16	14,1	2.327,0 h	11,2	1,8 g	0,0006
17	6,1	2.115,0 h	10,2	6,4 g	0,0027
Média	18,0	11.295,6	54,5	24,9	0,0021

Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si (Tukey 5%).

⁽¹⁾ Valores de CMAPb em mmol kg⁻¹ estão incluídos visando à comparação com os valores de CTC a pH 7,0 do quadro 2, lembrando-se que 1 mmol kg⁻¹ de Pb = 2 mmol_c kg⁻¹ de Pb.

Quadro 5. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre alguns atributos dos solos e a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb)

Atributo	r	Atributo	r
Mat. Orgânica	0,33	Silte	0,46*
Sup. Específica	0,75**	Argila	0,43*
Vm-OH ¹	0,43*	Kr	0,08
Caulinita (Ct)	0,46*	Ki	0,44*
Gibbsita (Gb)	0,11	CTC a pH 7,0	0,51*
Goethita (Gt)	0,15	Fe _D CB	0,45*
Hematita (Hm)	0,46*	Fe _{ox}	0,53*
Maghemita	0,42*	Fe _{ox} /Fe _D CB	0,01
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	-0,57*	Fe _D CB/Fe _{ataque sulfúrico}	0,18
Gt/(Gt + Hm)	-0,31		
Gb/(Gb + Ct)	-0,17		
Fe ₂ O ₃ ²	0,48*		
SiO ₂ ²	0,55*		
Al ₂ O ₃ ²	0,29		

* ** : Significativos a 5 e 1%, respectivamente.

⁽¹⁾ Vermiculita com hidróxi entre-camadas. ⁽²⁾ Provenientes do ataque sulfúrico.

predizer a capacidade adsorviva dos solos para Pb. Isto se deve, provavelmente, ao fato de os atributos dos solos interagirem entre si, não sendo possível distinguir isoladamente a contribuição dos atributos estudados. Entretanto, este fato não invalida as

correlações simples, tais como as de Pearson, uma vez que elas apenas refletem a extensão de uma relação linear entre dois conjuntos de dados.

Embora a matéria orgânica presente nos solos contribua grandemente para reduzir o seu ponto de carga zero (PCZ) e, conseqüentemente, aumentar a densidade superficial de cargas negativas (Silva et al., 1996), não houve correlação entre seu teor e a CMAPb dos solos estudados. Segundo Zimdahl & Skogerboe (1977), a maior parte do chumbo imobilizado pelos solos está associada à matéria orgânica, ao passo que Harter (1979) não encontrou correlação entre a CMAPb de 15 solos (horizontes A e B) dos EUA e a matéria orgânica. Uma vez que a natureza da matéria orgânica presente nos solos é muito variável, torna-se difícil qualquer consideração a respeito da falta de correlação observada neste trabalho. De acordo com Lopes & Cox (1977), é possível que Al³⁺ (e talvez Fe³⁺) forme complexos com ligantes orgânicos bloqueando os sítios de troca de cátions e a complexação de metais.

A presença de vermiculita com hidróxi entre-camadas contribui para o aumento das cargas negativas e CTC dos solos e correlaciona-se positivamente com a CMAPb. As correlações positivas verificadas entre a CMAPb e os teores de Fe₂O₃(ataque sulfúrico), maghemita e hematita, ao lado da sua falta de correlação com goethita, justificam as maiores capacidades de adsorção obtidas para os Latossolos Roxos e Latossolos Vermelho-Escuros,

quando comparados com os Latossolos Vermelho-Amarelos e Amarelos. A correlação positiva com hematita está de acordo com a alta afinidade deste óxido por Pb, conforme relatado por McKenzie (1980).

Ainda com relação aos óxidos, verifica-se que as menores capacidades adsorptivas foram encontradas nos solos com menor teor de Fe-Ox. Shuman (1977) observou que a adsorção de Zn em óxidos de Fe e Al mal cristalizados é cerca de 10 vezes maior do que em óxidos cristalinos. Entretanto, Yong & MacDonald (1997), estudando a adsorção de Pb por um solo com altos teores de ilita, observaram que a remoção de óxidos mal cristalizados resultou em aumento na capacidade de retenção de Pb dos solos. Maiores concentrações de Pb em frações oxídicas têm sido documentadas em vários trabalhos (Matos et al., 1996; Arona & Romero, 1996).

A ausência de correlação entre a CMAPb e o teor de goethita, que, na forma sintética, é um dos óxidos de ferro mais usados em experimentos de adsorção de metais (McKenzie, 1980; Padmanabham, 1983; Coughlin & Stone, 1995), está provavelmente relacionada com o fato de os solos aqui estudados apresentarem menores quantidades deste material em relação à hematita, excetuando-se os solos 11, 15, 16 e 17 (Quadro 3).

A correlação positiva obtida com a CTC a pH 7,0 era esperada, uma vez que o íon Pb, sendo um cátion, é adsorvido nos sítios de cargas negativas dos colóides do solo. Observa-se, entretanto, que a maioria dos solos apresentou CMAPb maior que a CTC a pH 7,0 (Quadros 2 e 4). Considerando que um mmol de Pb corresponde a dois mmol_c, então somente os solos 2, 16 e 17 têm CTC a pH 7,0 maior que a CMAPb. Abd-Elfattah & Wada (1981) verificaram esta adsorção extra (maior que a CTC) de Pb e outros metais para solos que continham alofana, imogolita ou óxidos de ferro.

Este fato evidencia que a adsorção de Pb não constitui unicamente um processo de atração eletrostática e indica que ele é adsorvido de forma específica, uma vez que a adsorção de íons via formação de complexos de esfera interna pode ocorrer independentemente da carga superficial (Sparks, 1995). Evidências adicionais de adsorção específica de Pb em Latossolos são relatadas por Pierangeli et al. (2001), em experimento com variação da força iônica da solução de equilíbrio.

Em solos de cargas variáveis, é difícil distinguir a contribuição de cada um de seus componentes na adsorção de cátions metálicos (Sposito, 1984). Mesmo em se tratando de minerais puros, a capacidade de adsorção de determinado óxido ou argilomineral depende do seu grau de cristalinidade, que é extremamente variável com a idade e condições ambientais de sua formação. Influem, ainda neste processo, o tamanho e a morfologia dos cristais.

Dessorção

De maneira geral, os solos que adsorveram menos dessorveram também menor quantidade de Pb (Quadro 4). A fração dessorvida decresceu de 0,0036 (solo 12-Latossolo Vermelho-Escuro) para 0,0006 (solo 16-Latossolo Vermelho-Amarelo): ou seja, em média, cerca de 99,7% do Pb adsorvido permaneceu retido no solo após a dessorção com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,015 mol L⁻¹ por 72 h.

Trabalhos realizados com materiais puros apresentaram resultados contraditórios com relação à dessorção de Pb (Padmanabham, 1983; Coughlin & Stone, 1995), tendo sido creditados os maiores valores dessorvidos para Pb, com relação a outros metais, ao seu grande raio iônico (124 pm) comparado àquele de outros cátions metálicos.

Fica difícil comparar os trabalhos, uma vez que os resultados aqui obtidos referem-se à dessorção de Pb após a adsorção máxima desse elemento pelo solo. O fato de considerável quantidade de Pb ter permanecido adsorvida após os solos terem sido submetidos à dessorção por 72 h parece confirmar que parte do chumbo adsorvido é retida por forças específicas (quimiosorção) em vez de simples atração eletrostática, ou, então, como o tempo de contato das amostras com o chumbo durante o período de adsorção foi relativamente longo (mais de 30 dias), parte do contaminante pode ter-se vagarosamente difundido para o interior da matriz dos solos através de microporos, permanecendo em formas não-lábeis (Barrow, 1989; Axe & Anderson, 1998). Evidências de que o maior tempo de contato durante a adsorção pode causar uma redução na dessorção percentual de metais são apresentadas por Guilherme (1997) e Guilherme & Anderson (1997), em experimento com cobre em amostras de Latossolos.

CONCLUSÕES

1. Os teores totais de Pb nos solos estudados mostraram-se relacionados com seu material de origem, sendo mais elevados nas regiões sul e sudeste, reflexo da maior contribuição de rochas máficas.

2. Os Latossolos estudados neste trabalho apresentaram alta capacidade de retenção de Pb (2.115 a 19.465 mg kg⁻¹, com média de 11.296 mg kg⁻¹), contrariando o que seria esperado para solos intemperizados, com mineralogia dominada por caulinita e, em menores proporções, por óxidos de Fe e Al.

3. Dos 17 Latossolos estudados, 14 apresentaram CMAPb superior à CTC a pH 7,0, indicando que a adsorção de Pb não ocorreu apenas por meio de atração eletrostática.

LITERATURA CITADA

- ABD-ELFATTAH, A. & WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *J. Soil Sci.*, 32:271-283, 1981.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F. & ANDRADE, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. *Bragantia*, 57:185-192, 1998.
- ALLISON, J.D.; BROWN, D.S. & NOVO-GRADAC, K.J. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems. Version 3.00 user's manual. EPA-600/3-91-021. Athens, USEPA, 1990.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, 1990. 339p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. & VELOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns solos e corretivos. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:271-276, 1992.
- ARONA, A.B. & ROMERO, F. Fractionation of lead in soils and its influence on the extractive cleaning with EDTA. *Environ. Technol.*, 17:63-70, 1996.
- AXE, L. & ANDERSON, P.R. Intraparticle diffusion of metal contaminants in amorphous oxide minerals. In: JENNE, E.A., ed. Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, 1998. p.193- 200.
- BARROW, N.J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soils: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, 153:195-204, 1989.
- BASTA, N.T. & TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, 153:195-204, 1992.
- CHANEY, R.L. Sludge utilization, land application and food chain impact. In: *The biocycle to the art and science of composting*. Pennsylvania, G.J. Press, 1991. p.240-253.
- COUGHLIN, B.R. & STONE, A.T. Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} and Pb^{II}) onto goethite: Effects of acidification, Fe^{II} addition, and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29:2445-2455, 1995.
- CRAVO, M.S.; MURAOKA, T. & GINÉ, M.F. Caracterização química de compostos de lixo urbano de algumas usinas brasileiras. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:547-553, 1998.
- DAY, P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. v.1. p.545-566.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- GUILHERME, L.R.G. Copper adsorption/desorption in phosphate- and sludge-treated Oxisols: kinetics and effects of aging and pH. East Lansing, Michigan State University, 1997. 92p. (Tese de Doutorado)
- GUILHERME, L.R.G. & ANDERSON, S.J. Cinética de dessorção de Cu em Latossolos: efeito do tempo de contato durante a adsorção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Rio de Janeiro, 1997. Anais. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. (CD ROM)
- GUILHERME, L.R.G. & ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed. Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, 1998. p.209-228.
- HARTER, R.D. Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several Northeastern United States Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:679-683, 1979.
- HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L. & GONZALEZ, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil surface area. *Soil Sci.*, 100:409-413, 1965.
- JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomeia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A., ed. Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, 1998. p.1-73.
- JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.C.; BRUNE, W.; PEREIRA, J.L. & BRAATHEN, P.C. Heavy metal dispersion from industrial wastes in the Vale do Aço, Minas Gerais, Brazil. *Environ. Technol.*, 17:489-500, 1996.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2.ed. Boca Raton, CRC Press, 1992. 365p.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- KER, J.C.; MOTTA, P.E.F.; RESENDE, M.; CARVALHO FILHO, A. & ARAÚJO, W.S. Elementos traços em Latossolos Roxos desenvolvidos de diferentes materiais de origem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., Goiânia, 1993. Resumo. Goiânia, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. p.319-320.
- LANGENBACH, T.; PFEIFER, W.; FREIRE, L.R.; SARPA, M. & PAIM, S. Heavy metals in sludge from the sewage treatment plant of Rio de Janeiro. *Environ. Technol.*, 15:997-1000, 1994.
- LINDSAY, W.L. Lead. In: LINDSAY, W. L. Chemical equilibria in soils. New York, Wiley-Interscience, 1979. p.328-342
- LOPES, A.S. & COX, F.R. A survey of the fertility status of surface soils under "Cerrado" vegetation in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:742-747, 1977.
- MATOS, A.T. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 110p. (Tese de Doutorado)
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P. & COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:379-386, 1996.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10:1-56, 1989.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, 18:61-73, 1980.

- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- PADMANABHAM, M. Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper(II), zinc(II), cobalt(II) and lead(II) at the goethite-solution interface, *Aust. J. Soil Res.*, 21:515-525, 1983.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 2001. (aceito para publicação)
- RIBEIRO-FILHO, M.R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O. & MOTTA, P.E.F. Metais pesados em solos de áreas de rejeitos de indústria de processamento de zinco. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:453-464, 1999.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, 105:194-202, 1964.
- SHUMAN, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:703-706, 1977.
- SILVA, M.L.N.; CURI, N.; MARQUES, J.J.G.S.M.; GUILHERME, L.R.G. & LIMA, J.M. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 31:663-671, 1996.
- SOUZA, J.A.; CURI, N. & GUEDES, G.A.A. Relação entre mineralogia e adsorção-dessorção de fósforo em alguns Latossolos sob cerrado do Planalto Central. *Ci. Prat.*, 15:103-111, 1991.
- SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press, 1995. 237p.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1984. 234p.
- STEVENSON, F.J. Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} complexes with humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:665-672, 1976.
- URE, A.M. Methods of analysis of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. p.40-80.
- VETTORI, L. *Métodos de análise de solos*. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura-Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)
- YONG, R.N. & MACDONALD, E. Influence of pH, metal concentration, and soil components removal on retention of Pb and Cu by an illitic soil. In: JENNE, E.A., ed. *Adsorption of metals by geomediation: variables, mechanisms, and model applications*. San Diego, Academic Press, 1998. p.229-253.
- ZIMDAHL, R.L. & SKOGERBOE, R.D. Behavior of lead in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 11:1200-1207, 1977.