

INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE SOLOS INTEMPERIZADOS NA ADSORÇÃO DE CHUMBO, COBRE E ZINCO

WILSON SANT'ANNA DE ARAÚJO
Mestre, Pesquisador da EMBRAPA -Solos
NELSON MOURA BRASIL DO A. SOBRINHO
Dr., Prof. Titular, DS - IA - UFRRJ

R E S U M O

Este trabalho teve por objetivos avaliar que parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmüir melhor refletem a adsorção de Pb, Cu e Zn em solos intemperizados e identificar a relação entre os parâmetros selecionados e os atributos químicos e físicos das doze classes de solos mais representativas do Brasil. Os locais de coleta foram os mais abrangentes possíveis, englobando "pedons" das regiões Sul, Sudeste e Norte do país. Avaliou-se, através da análise de trilha o desdobramento do coeficiente de correlação entre variáveis dependentes obtidas através das isotermas de adsorção (parâmetros de adsorção) e variáveis independentes (atributos químicos e físicos do solo), em efeitos diretos e indiretos para os elementos Pb, Cu e Zn. Os atributos do solo: argila (ARG); carbono orgânico (Corg.); capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_e); ferro citrato ditionito-bicarbonato (FeD); teor de alumínio total (Al_2O_3), foram os que apresentaram maiores coeficientes de correlação simples com os parâmetros de adsorção e foram utilizados no modelo da análise de trilha para explicar adsorção de metais pesados. As principais conclusões deste trabalho foram: a análise de trilha mostrou-se como uma ferramenta importante no estudo do comportamento dos metais pesados no solo; a constante K_f (constante da equação de Freundlich) para todos os elementos apresentou o coeficiente de determinação mais elevado e o menor valor do efeito da variável residual e, as variáveis que mais contribuíram com a adsorção de metais pesados foram Corg., CTC_e , pH, ARG e Al_2O_3 .

Palavras-chaves: Metais pesados, Isotermas, Freundlich,, Langmüir

ABSTRACT

RELATIONSHIP BETWEEN THE SELECTED CHEMICALS AND PHYSICALS ATTRIBUTES OF WETHERED SOILS AND ADSORPTION OF LEAD, COPPER AND ZINC

This work had the objectives of the evaluation of parameters of the models of isotherms of Freundlich and Langmüir that best reflect the adsorption of Pb, Cu and Zn in weathered soils and to identify the relationship between the selected

parameters and the chemical and physical attributes of the twelve more representative classes of soils in Brazil. Were the collection places including "pedons" of the areas South, Southeast and North of the country. It was evaluated, through the trail analysis, the unfolding of the correlation coefficient among variables dependent obtained through the isotherms of adsorption (parameters of adsorption) and variables independent (chemical and physical attributes), in coming direct and indirect effects for the elements Pb, Cu and Zn. The attributes of the soil: clay; organic carbon; effective cation exchange capacity; iron citrate dithionite-bicarbonate; total aluminum, in were presented in larger coefficients of simple correlation with the parameters of adsorption and they were used in the model of the trail analysis to explain adsorption of heavy metals. The main conclusions of this work were: the trail analysis was shown as an important tool in the study of the behavior of the heavy metals in the soil; constant K_f for all the elements presented the higher determination coefficient and the small value of the effect of the residual variable and, the variables that more contributed with the adsorption of heavy metals were Corg., CTC_E, pH, ARG and Al₂O₃.

Key words: heavy metal, isotherms of Freundlich and Langmüir

INTRODUÇÃO

A expressão "metais pesados" de definição ambígua baseada na densidade atômica $> 6g\text{ cm}^{-3}$ (ADRIANO, 1994) e no peso atômico (ALLOWAY, 1995) vem sendo utilizada na literatura científica. Esse termo engloba um grupo de metais, semi-metais e até não metais (Se) que, normalmente, encontram-se associados à poluição, à contaminação e toxicidade, e inclui também, alguns elementos essenciais aos seres vivos (Cu, Mn, Zn, Co, Mo), e não essenciais (Cd, Pb, Hg, As, Ti, V).

A origem do aumento das concentrações de metais pesados nos solos de regiões agrícolas é resultado da deposição atmosférica, da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânico e inorgânico, fertilizantes e corretivos (Amaral SOBRINHO et al., 1992; ADRIANO, 1994; ALLOWAY, 1995). A adição desses tem provocado aumento contínuo no nível de poluição por metais pesados no meio ambiente proveniente, em alguns casos, da matéria prima utilizada na produção destes insumos, implicando em danos consideráveis à agricultura, principalmente aos solos tropicais (latossolos e podzólicos).

No solo os metais pesados podem estar

adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não específica), incorporados na superfície da fase inorgânica através de ligações covalentes ou semicovalentes (adsorção específica), participando de reações de precipitação e dissolução, ligados a compostos orgânicos e na solução do solo (McBRIDE, 1994). Variações pequenas de pH e/ou Eh podem causar grandes modificações nesse sistema (McBRIDE, 1989).

A importância do estudo de isoterma de adsorção de metais pesados está no conhecimento que pode ser obtido sobre o comportamento adsorptivo desses elementos. Cada modelo de isoterma parte de diferente pressuposto que, nem sempre, se adequa a uma determinada situação. Dessa forma, é importante conhecer acerca da construção de diferentes modelos de isoterma e de suas limitações (ARAÚJO, 1998).

Entre os modelos utilizados para descrever adsorção, a equação de Freundlich é a que vem sendo empregada há mais tempo, tendo sido primeiramente utilizada por RUSSEL & PRESCOTT (1916). Embora utilizada há mais de três décadas (OLSEN & WATANABE, 1957), ela tem sido criticada pelo seu aspecto empírico e por não se basear em modelo físico

(GUNARY, 1970 e BARROW, 1978). O modelo baseia-se em dados de adsorção para soluções muito diluídas e podem ser assim representados:

$$X/M = K_F C_e^{1/N} F$$

onde:

I) X/M é a massa de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg kg⁻¹);

II) K_F e N_F são constantes empíricas;

III) C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L⁻¹).

A forma linear da equação de Freundlich é:

$$\log \frac{X}{M} = \log K_F + \frac{1}{N_F} \log C_e$$

A equação mais utilizada é a de Langmüir e é a que tem merecido maior atenção e, portanto, maior controvérsia sobre sua utilização. A forma mais comum da equação de Langmüir:

$$\frac{X}{M} = \frac{K_L C_e b}{1 + K_L C_e}$$

onde:

I) K_L é a constante relacionada a energia de ligação adsorbato-adsorvente, e

II) b é a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida, (mg kg⁻¹).

Essa equação é freqüentemente rearranjada para a forma linear, a fim de se verificar se os dados se ajustam ao modelo de Langmüir.

O melhor conhecimento do comportamento de

$$\frac{C_e}{X/M} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_e$$

metais pesados em solos intemperizados, principalmente com relação à sua adsorção, e a identificação dos fatores que mais influenciam na sua mobilidade e biodisponibilidade irão oferecer subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático.

Os objetivos deste trabalho foram:

- Verificar entre os modelos de adsorção de Langmüir e Freundlich, qual o que melhor se ajusta aos dados experimentais de adsorção de Pb, Cu e Zn;
- Avaliar os parâmetros obtidos dos modelos das isotermas de Freundlich e Langmüir que melhor refletem a adsorção de Pb, Cu e Zn em solos intemperizados;
- Identificar, através da análise de trilha, a relação entre os parâmetros de adsorção selecionados e os atributos químicos e físicos de amostras de horizontes superficiais dos principais solos do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras superficiais de doze classes de solo mais representativas do Brasil. Os locais de coleta foram os mais abrangentes possíveis, englobando "pedons" das regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Norte do país, de modo que a variação e a intensidade dos fatores de formação desses pudessem refletir diferenças morfogênicas dos mesmos na adsorção de metais pesados. Os solos selecionados apresentavam baixa atividade antropogênica.

As amostras coletadas foram secas em estufa à temperatura de 38 - 40°C, destorroadas e

passadas em peneira com abertura de 2 mm de diâmetro.

A caracterização química e física das amostras coletadas seguiu a metodologia descrita no manual de métodos de análise de solo EMBRAPA (1997).

A análise de silte e argila foi realizada pelo método da pipeta.

Para as análises químicas adotou-se os seguintes métodos:

- Carbono Orgânico (Corg.): obtido pela oxidação da matéria orgânica do solo via úmida com solução de dicromato de potássio em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido de ácido sulfúrico com aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com sulfato ferroso amoniacal.
- Cátions trocáveis (Ca, Mg e Al): extração dos elementos trocáveis com solução de KCl mol L⁻¹, e os cátions trocáveis (Na, K) extração com HCl 0,05mol L⁻¹, e determinação de seus teores no extrato.
- CTC efetiva (CTC_E): obtida através do somatório dos cátions trocáveis (Ca⁺² + Mg⁺² + Al⁺³ + Na⁺ + K⁺),.
- pH em H₂O: relação solo: líquido 1:2,5 e obtenção dos valores através da medida da variação do potencial em um eletrodo combinado com a variação da atividade hidrogeniônica da solução.
- Teor de alumínio extraído com ataque sulfúrico (Al₂O₃).
- Ferro livre (FeD): em meio tamponado (bicarbonato pH 7,3). O ferro foi extraído pelo ditionito de sódio e complexado pelo citrato de sódio.

Os solos utilizados, locais de coleta e os resultados das análises de Corg., ARG, AL₂O₃, CTC_E, pH e FeD das amostras dos doze solos estudados encontram-se na tabela 1.

Isoterma de Adsorção de Pb, Cu e Zn

Para o estudo de adsorção de Pb,Cu e Zn adotou-se o seguinte procedimento: transferiu-se 1,0 g de cada amostra para frasco de polipropileno de volume de 50 ml; posteriormente, adicionaram-se 25 ml de solução de cada elemento em concentrações crescentes. As soluções de Pb, Cu e Zn foram preparadas a partir dos sais, Pb(NO₃)₂, CuCl₂ e ZnCl₂, em concentrações crescentes de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 10,0; para Zn e de 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 mg L⁻¹ para Pb e Cu. Para se manter a mesma força iônica em todas as soluções as mesmas foram preparadas com KCl 0,02 mol L⁻¹. O pH das suspensões foi ajustado a valores próximos a 5,00 ± 0,01, com soluções diluídas de HCl e NaOH; a seguir agitou-se por 24 horas a 25°C, deixando-se em repouso por 12 horas. A concentração de Pb, Cu e Zn na concentração de equilíbrio, foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

As quantidades de Pb, Cu e Zn adsorvidas foram calculadas pela diferença entre a quantidade adicionada e a medida na solução de equilíbrio.

As isotermas de adsorção de Langmüir e Freundlich foram usadas para descrever a adsorção de Pb, Cu e Zn nas amostras utilizadas (Sposito, 1982). A capacidade máxima de adsorção (**b**) e a energia de ligação (**K_L**) foram calculadas através da equação de Langmüir e os parâmetros **N_F** e **K_F** foram determinados através equação de Freundlich.

Análise Estatística

O tratamento estatístico dos resultados foi feito pela análise de trilha através do estudo do desdobramento do coeficiente de correlação entre variáveis dependentes, obtidas através das isotermas de adsorção (parâmetros de adsorção) e variáveis independentes (atributos químicos e físicos do solo) em efeitos diretos e indiretos. Estes efeitos são derivados da regressão linear múltipla e correlação simples

entre os valores dos parâmetros de adsorção dos metais e as características dos solos (BASTA et al., 1993).

O modelo de adsorção testado considerou as características dos solos como variáveis independentes (pH, capacidade de troca catiônica efetiva, teor de carbono orgânico, teor de óxido de ferro livre, teor de óxido de alumínio) e como variáveis dependentes os valores capacidade máxima de adsorção, energia de adsorção, e as constantes de proporcionalidade K_F e N_F , ambas da equação de Freundlich.

As análises de regressão linear múltipla e correlação simples foram feitas no programa estatístico SAEG - UFV. Com base na colinearidade fraca observadas entre as variáveis independentes, obtida pelo diagnóstico de colinearidade, realizou-se análise de trilha no programa GENES - UFV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2 apresenta os coeficientes de determinação e a significância da regressão dos modelos de adsorção, com transformação linear, de Langmüir ($Ce/XM \times Ce$) e Freundlich ($\log X/M \times \log Ce$) para os metais Pb, Cu e Zn.

Verifica-se para todos os metais e, em quase todos os solos, que os coeficientes de regressão obtidos do modelo de Freundlich linearizado foram superiores aos encontrados para Langmüir. Para os metais Cu e Pb os valores obtidos de R^2 para ambos os modelos foram elevados e altamente significativos. Entretanto, para Zn os valores de R^2 obtidos do modelo linearizado de Langmüir foram muito baixos quando comparados com os de Freundlich, demonstrando, claramente, que o modelo de Langmüir não descreveu a adsorção de Zn nas amostras do horizonte A nos solos estudados.

CUNHA et al. (1994), utilizando o modelo de

Langmüir para avaliar a adsorção de Zn, verificaram em amostras de solos representativas do estado de São Paulo uma superestimativa dos valores de zinco adsorvidos. Dados semelhantes foram observados por SINGH (1991) em estudo de adsorção.

Os estudos desenvolvidos por UDO et al. (1970) e SHUMAN (1977), utilizando a forma linear da equação de Langmüir, confirmam os resultados obtidos neste trabalho para Zn. Estes pesquisadores verificaram quando as isotermas eram divididas em duas porções, i. e, uma de baixa e outra de alta concentração, obtinham valores mais elevados para os coeficientes de determinação para a primeira porção da curva, relativa a baixas concentrações do íon na solução de equilíbrio, sugerindo assim melhor representatividade de Langmüir para baixas concentrações.

Resultados semelhantes foram encontrados por CATANI et al. (1971), ELRASHIDI & O'CONNOR (1982), e NICHOLAICHUK et al. (1988), que também obtiveram melhores ajustes dos dados de adsorção utilizando o modelo de Freundlich. CAMARGO et al. (1989), estudando a adsorção de Ni em amostras superficiais de um latossolo do estado de São Paulo também, verificaram melhor ajuste do modelo de Freundlich.

Por meio da análise de trilha, verificou-se quais os atributos dos solos (variáveis independentes ou explicativas) que mais afetaram os parâmetros da adsorção: b ; K_L obtidos do modelo de adsorção de Langmüir, e as constantes de proporcionalidade K_F e N_F ambas obtidas da equação de Freundlich.

A seleção dos atributos dos solos foi feita com base nos valores dos coeficientes de correlação simples (Tabelas 4, 5 e 6) e nos coeficientes de determinação dos modelos explicativos obtidos pela análise de regressão linear múltipla (Tabela 3). Os atributos dos solos que apresentaram os maiores valores desses coeficientes foram: ARG, Corg., FeD, Al_2O_3 e CTC_E . Assim, esses atributos foram utilizados no modelo explicativo da adsorção dos metais

Tabela 1. Solos, locais de amostragem e características químicas e físicas de amostras do horizonte A de doze solos.

Solo	Local	Prof.	Corg.	ARG	Al ₂ O ₃	FeD	pH	CTC _E
Latossolo Bruno - LB	Canoinhas - SC.	0 - 30	38,0	710,0	279,8	97,5	4,80	cmol kg ⁻¹
Terra Bruna - TB	Matos Costa - SC.	0 - 30	34,9	580,0	183,8	136,4	4,30	31
Latossolo Bruno - lico - LBa	Ponte Serrada - SC.	0 - 25	35,8	680,0	197,5	73,5	4,70	32
Latossolo Roxo - LR	Pinhalzinho - SC.	0 - 25	18,8	770,0	207,7	109,4	5,20	12
Podz lico Vermelho Escuro - PE	I ara - SC.	0 - 25	13,0	100,0	28,5	20,1	4,20	41
Latossolo Vermelho-Amarelo-LV	Fazenda Canchin -SP.	0 - 30	8,5	340,0	137,0	46,6	4,60	15
Latossolo Vermelho-Escuro - LE ₁	S ^o Carlos - SP.	0 - 20	12,9	430,0	139,0	71,7	4,80	17
Latossolo Vermelho-Escuro - LE ₂	S ^o Carlos - SP.	0 - 20	7,1	140,0	47,0	41,6	4,40	3
Podz lico Amarelo - PA	Macaçõ - RJ.	0 - 40	6,3	210,0	79,0	28,9	4,30	18
Podz lico Vermelho Amarelo- PV	S ^a o Carlos - SP.	0 - 15	11,1	190,0	58,0	33,2	5,30	9
Org nico - O	Itagua - RJ.	0 - 15	126,0	780,0	237,0	3,8	5,70	211
Latossolo Amarelo - LA	Moju - Par/Æ	0 - 9	15,3	100,0	29,0	2,7	3,90	15

nos solos.

Os valores dos coeficientes de determinação (R²) e dos efeitos da variável residual (EVR) do modelo estudado pela análise de trilha para: capacidade máxima de adsorção (**b**): energia de adsorção (K_L) e as constantes empíricas K_F e N_F de Freundlich, são apresentados na tabela 3. Verifica-se para todos os elementos que os coeficientes de determinação mais elevados e os menores valores do efeito da variável residual (EVR), foram obtidos para K_F (constante de Freundlich) podendo-se concluir que esse coeficiente foi o que melhor descreveu a adsorção dos metais nos horizontes superficiais dos solos estudados, em função dos atributos selecionados.

Os valores dos coeficientes de determinação (R²) e dos efeitos da variável residual (EVR) do modelo estudado pela análise de trilha para: capacidade máxima de adsorção (**b**): energia de adsorção (K_L) e as constantes empíricas K_F e N_F de Freundlich, são apresentados na tabela 3. Verifica-se para todos os elementos que os coeficientes de determinação mais elevados e os menores valores do efeito da variável residual (EVR), foram obtidos para K_F (constante de Freundlich) podendo-se concluir que esse coeficiente foi o que melhor descreveu a adsorção dos metais nos horizontes superficiais dos solos estudados, em função dos atributos selecionados.

Cobre

As variáveis explicativas que apresentaram os maiores coeficientes de correlação simples com adsorção de Cu, avaliada por K_F , foram Corg.; CTC_E; pH; ARG, e Al₂O₃, todos significativos (Tabela 4).

Efeitos diretos (valores superiores ao efeito da variável residual) sobre adsorção de Cu, expresso pela análise de trilha, foram observados para carbono e argila (Tabelas

Tabela 2. Valores dos coeficientes de determinação (R²) e probabilidade (SIG) das equações de ajuste das isotermas de Langmüir (L) e Freundlich (F) para os metais e solos estudados.

	LB		TB		LBa		LR		PE		LV		LE		LE ₂		PA		PV		O		LA			
	R ²	SIG	R ²	SIG	R ²	SIG	R ²	SIG	R ²	SIG	R ²	SIG														
Cobre																										
L	0,97	0,00	0,98	0,00	0,97	0,00	0,97	0,00	0,97	0,00	0,91	0,00	0,96	0,00	0,00	0,50	0,89	0,00	0,94	0,00	0,94	0,00	0,67	0,00	0,92	0,00
F	0,98	0,00	0,99	0,00	0,99	0,00	0,99	0,00	0,99	0,00	0,99	0,00	1,00	0,00	0,96	0,00	0,94	0,00	0,99	0,00	0,99	0,00	0,96	0,00	0,98	0,00
Chumbo																										
L	0,52	0,00	0,27	0,00	0,06	0,13	0,97	0,00	0,96	0,00	0,89	0,00	0,99	0,00	0,95	0,00	0,98	0,00	0,99	0,00	0,99	0,00	0,44	0,00	0,97	0,00
B	0,94	0,00	0,93	0,00	0,78	0,00	0,83	0,00	0,97	0,00	0,99	0,00	0,83	0,00	0,96	0,00	0,96	0,00	0,81	0,00	0,81	0,00	0,90	0,00	0,92	0,00
Zinco																										
L	0,39	0,00	0,02	0,27	0,92	0,00	0,49	0,00	0,45	0,00	0,00	0,45	0,93	0,00	0,00	0,39	0,01	0,32	0,85	0,00	0,03	0,23	0,65	0,00	0,97	0,00
F	0,95	0,00	0,53	0,00	0,97	0,00	0,97	0,00	0,98	0,00	0,88	0,00	0,99	0,00	0,86	0,00	0,95	0,00	0,98	0,00	0,94	0,00	0,97	0,00	0,97	0,00

3 e 4), demonstrando que esses atributos são as principais causas da variação da adsorção de cobre nos horizontes superficiais dos doze solos estudados. Os efeitos diretos do Corg. e ARG observados foram cerca de duas vezes superior ao efeito da variável.

Ausência de efeito direto da CTC_E na adsorção de Cu demonstra, possivelmente, uma menor contribuição da adsorção não específica, através do mecanismo de formação de complexos de esfera externa (sítios de troca) para solos intemperizados (McBRIDE, 1989 e 1994; SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1995, AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

O efeito indireto do Al₂O₃ via ARG (Tabela 4) caracteriza a importância da composição mineralógica desta fração, especialmente da presença dos minerais secundários caulinita e gibbsita, abundante nos horizontes superficiais dos solos estudados (ARAÚJO, 1998). A provável associação do Cu com a caulinita e a gibbsita, através da adsorção específica, é favorecida pelo fato do átomo de Cu possuir na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado (orbital "d" livre) e na camada imediatamente abaixo dezoito elétrons, tornando-se bastante instável e capaz de compartilhar elétrons facilmente (SPOSITO, 1989). Isso proporciona a este elemento maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica presentes principalmente nos grupos funcionais carboxila, e OH fenólico de substâncias húmicas e OH da caulinita e de óxidos, oxidróxidos, hidróxidos de Fe, Al e Mn e em silicatos amorfos (CANELLAS et al., 1999). Desta forma, espera-se a formação, predominantemente, de ligações covalentes ou parcialmente covalentes indicando a formação de complexos estáveis do tipo de esfera interna (SPOSITO, 1989). A adsorção específica de Cu nos sítios de Lewis tem sido amplamente documentada por KINNIBURG et al. (1976), McBRIDE (1994) e ALLOWAY (1995).

O efeito indireto do pH via Corg. e ARG e a

alta correlação significativa e positiva com K_F (Tabela 4) indicam a importância desse atributo químico no aumento de densidade de carga negativa favorecendo a adsorção do Cu (SPOSITO, 1989). SEGUNDO HSU (1989), a maior superfície dos óxidos, oxidróxidos, hidróxidos de Fe, Al e Mn possibilita a adsorção específica em uma larga faixa de pH do solo. Portanto, os efeitos diretos do Corg. e ARG, e os efeitos indiretos do pH e Al_2O_3 via Corg. e ARG sugerem que o principal mecanismo de adsorção de Cu nos horizontes superficiais dos solos estudados (intemperizados) é o de formação de complexos de esfera interna, demonstrando a importância da adsorção específica na retenção de Cu. Estas características determinam a este metal baixa mobilidade e biodisponibilidade em solos intemperizados (AMARAL SOBRINHO et al. 1998 e 1999).

Chumbo

Observa-se para o Pb efeito direto (efeito>EVR) apenas da fração ARG sobre o parâmetro de adsorção K_F , demonstrando ser a argila principal responsável pela adsorção de Pb nos solos utilizados (Tabelas 3 e 5).

A ausência de efeito direto da CTCe sobre K_F

de Pb sugere, conforme observado para o Cu, a pequena contribuição da adsorção não específica também para o Pb. Os efeitos indiretos de Al_2O_3 e FeD via ARG e a correlação significativa e positiva sugerem que a composição (mineralogia) da argila deve ter grande influência na adsorção de Pb.

A elevada associação do Pb com óxidos de Fe e Al através da adsorção específica tem sido documentada por XIAN (1989); CANÁDAS et al. (1986); SHEPPARD & SHEPPARD (1981); MAZUR (1997) e AMARAL SOBRINHO et al. (1997 e 1998).

O efeito indireto do pH via ARG e a correlação significativa e positiva entre pH e K_F de Pb (Tabela 5) sugerem a importância da deprotonação dos sítios de Lewis na formação de complexos estáveis desse elemento (SPOSITO, 1989)). Vários estudos têm verificado a forte interação entre pH, CTC_E e ARG na adsorção de Pb (ALLOWAY, 1995; BASTA et al., 1993; ADRIANO, 1994).

A ausência de efeito direto do Corg. sobre K_F de Pb demonstra que esse metal, nos solos estudados apresentou uma maior afinidade pelo grupo funcional OH⁻ (hidroxila) presente na superfície de caulinita, óxido, oxihidróxidos,

Tabela 3. Valores dos coeficientes de determinação (R^2) e dos efeitos da variável residual (EVR) da análise de trilha para a capacidade de adsorção (b), energia de adsorção de Langmüir (K_L) e as constantes N_F e K_F de Freundlich para Cu, Pb e Zn.

Valores	b	K_L	N_F	K_F
Cobre				
R^2	0,770	0,860	0,527	0,888
EVR	0,479	0,373	0,687	0,334
Chumbo				
R^2	0,172	0,320	0,486	0,633
EVR	0,909	0,824	0,716	0,605
Zinco				
R^2	0,465	0,434	0,454	0,954
EVR	0,366	0,752	0,738	0,212

Tabela 4. Análise de trilha para constante k de Freundlich (K_F) e coeficiente de correlação simples, para Cu, em função de teor de carbono orgânico (Corg.), capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_E), pH, teor de argila (ARG), teor de Al extraído pelo ataque sulfúrico (Al₂O₃) e Fe citrato-ditionito-bicarbonato (FeD) para amostras dos horizontes A de doze solos.

Variável	Efeito direto	Variável	Efeito indireto	Coeficiente de correlação simples (r)
Corg.	<u>0,533</u> ⁽¹⁾	via CTC _E	-0,097	0,905*
		via pH	0,086	
		via ARG	<u>0,422</u>	
		via Al ₂ O ₃	-0,121	
CTC _E	-0,101	via Corg.	<u>0,512</u>	0,834*
		via pH	0,089	
		via ARG	<u>0,374</u>	
		via Al ₂ O ₃	-0,105	
pH	0,137	via Corg.	<u>0,335</u>	0,710*
		via CTC _E	-0,065	
		via ARG	<u>0,427</u>	
		via Al ₂ O ₃	-0,119	
ARG	<u>0,693</u>	via Corg.	0,324	0,710*
		via CTC _E	-0,054	
		via pH	0,084	
		via Al ₂ O ₃	-0,206	
Al ₂ O ₃	-0,213	via Corg.	0,303	0,607*
		via CTC _E	-0,049	
		via pH	0,076	
		via ARG	<u>0,669</u>	
FeD	-0,288	via Corg.	-0,103	-0,100
		via CTC _E	0,024	
		via pH	0,006	
		via ARG	0,400	
		via Al ₂ O ₃	-0,124	

* Significativo a 5% de probabilidade

⁽¹⁾Valores sublinhados e em negrito indicam relação de causa e efeito entre k_F e as características dos solos (Efeito > EVR=0,334).

Tabela 5. Análise de trilha para constante k de Freundlich (K_f), para Pb, em função de teor de carbono orgânico (Corg.), capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_E), pH, teor de argila (ARG), teor de Al extraído pelo ataque sulfúrico (Al₂O₃) e Fe citrato-ditionito-bicarbonato (FeD) para amostras dos horizontes A de doze solos.

Variável	Efeito direto		Efeito indireto	Coefficiente de correlação simples
Corg.	0,201	via CTC _E	-0,493	0,445
		via pH	0,138	
		via ARG	0,845	
		via Al ₂ O ₃	-0,320	
		via FeD	0,064	
CTC _E	-0,513	via Corg.	0,193	0,349
		via pH	0,142	
		via ARG	0,750	
		via Al ₂ O ₃	-0,276	
		via FeD	0,079	
pH	0,220	via Corg.	0,126	0,553*
		via CTC _E	-0,332	
		via ARG	0,856	
		via Al ₂ O ₃	-0,313	
		via FeD	-0,014	
ARG	1,389⁽¹⁾	via Corg.	0,122	0,705*
		via CTC _E	-0,277	
		via pH	0,135	
		via Al ₂ O ₃	-0,542	
		via FeD	-0,190	
Al ₂ O ₃	-0,562	via Corg.	0,114	0,542*
		via CTC _E	-0,252	
		via pH	0,122	
		via ARG	1,340	
		via FeD	-0,192	
FeD	0,330	via Corg.	-0,039	0,221
		via CTC _E	0,123	
		via pH	0,009	
		via ARG	0,802	
		via Al ₂ O ₃	-0,327	

* Significativo a 5% de probabilidade

⁽¹⁾Valores sublinhados e em negrito indicam relação de causa e efeito entre k_f e as características dos solos (Efeito > EVR=0,605).

Tabela 6. Análise de trilha para constante k de Freundlich (K_f), para Zn, em função de teor de carbono orgânico (Corg.), capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_E), pH, teor de argila (ARG), teor de Al extraído pelo ataque sulfúrico (Al₂O₃) e Fe citrato-ditionito-bicarbonato (FeD) para amostras dos horizontes A de doze solos.

Variável	Efeito direto	Variável	Efeito indireto	Coefficiente de correlação simples
Corg.	<u>0,471</u> ⁽¹⁾	via CTC _E	<u>0,270</u>	0,965*
		via pH	0,110	
		via ARG	0,152	
		via Al ₂ O ₃	-0,095	
		via FeD	0,031	
CTC _E	<u>0,381</u>	via Corg.	<u>0,453</u>	0,955*
		via pH	0,113	
		via ARG	0,135	
		via Al ₂ O ₃	-0,082	
		via FeD	0,039	
pH	0,175	via Corg.	<u>0,296</u>	0,717*
		via CTC _E	0,182	
		via ARG	0,154	
		via Al ₂ O ₃	-0,093	
		via FeD	-0,007	
ARG	<u>0,250</u>	via Corg.	<u>0,287</u>	0,554*
		via CTC _E	0,152	
		via pH	0,108	
		via Al ₂ O ₃	-0,161	
		via FeD	-0,094	
Al ₂ O ₃	-0,167	via Corg.	<u>0,268</u>	0,475
		via CTC _E	0,138	
		via pH	0,097	
		via ARG	<u>0,241</u>	
		via FeD	-0,095	
FeD	-0,163	via Corg.	-0,091	-0,276
		via CTC _E	-0,067	
		via pH	0,007	
		via ARG	0,144	
		via Al ₂ O ₃	-0,097	

* Significativo a 5% de probabilidade; ⁽¹⁾Valores sublinhados e em negrito indicam relação de causa e efeito entre k_f e as características dos solos (Efeito > EVR=0.212).

hidróxidos de Fe e Al e menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas. MAZUR (1997), trabalhando com solos intemperizados (LV e PV) tratados com composto de resíduos urbano, verificou que, inclusive, nas doses mais elevadas equivalentes à 240 t ha⁻¹ de composto houve uma maior afinidade desse metal pela fração óxido. Resultado semelhante foi verificado por AMARAL SOBRINHO et al. (1997), com amostras de solos intemperizados tratados com resíduo siderúrgico. Por outro lado, GOMES (1996) verificou alta afinidade do Pb com a fração orgânica de um LV. Resultados semelhantes ao de GOMES (1996) foram encontrados por BASTA et al. (1993), que observaram o efeito direto do Corg. sobre a adsorção de Pb. No presente trabalho, verificou-se apenas efeito indireto do Corg. via ARG na adsorção de Pb o que pode estar relacionado com a formação de complexos argila-Pb-matéria orgânica, conforme sugerido por GREENLAND (1971).

Zinco

Verifica-se na tabela 3 que o parâmetro de adsorção K_F descreveu a adsorção de Zn, apresentando modelo com alto coeficiente de determinação (0,954*) e baixo efeito da variável residual (0,212). Efeitos diretos da ARG, Corg. e CTC_E sobre K_F de Zn e correlações significativas entre essa variável explicativa e este parâmetro de adsorção (Tabela 6) demonstram de forma clara que esses atributos são os principais responsáveis pela adsorção desse elemento.

O Corg. foi a variável que mais afetou a adsorção, evidenciado pelo maior valor do efeito direto (tabela 6).

O efeito direto da CTC_E e indireto via Corg. sugerem para esse elemento que a adsorção não específica, através da formação de complexos de esfera externa (McBRIDE, 1994), de menor estabilidade,

exerce papel importante na retenção de Zn nos solos estudados. A adsorção mais fraca desse elemento em comparação ao chumbo e cobre explicam a maior mobilidade e biodisponibilidade desse metal verificada por diversos autores (PIERZYNSKI & SCHWAB, 1993, AMARAL SOBRINHO et al. 1998 e 1999).

Segundo HSU (1989), metais de transição com menor afinidade pelo oxigênio (menor eletronegatividade), por exemplo Zn e Cd, apenas poderão liberar o H⁺ da molécula de H₂O ou da OH⁻ da superfície da caulinita, oxidróxidos, hidróxidos, e óxido de Fe e Al, apenas em valores mais elevados de pH, originando complexos na superfície da caulinita e gibbsita do tipo Al-OH-M. O efeito indireto do pH na adsorção de Zn corrobora com esta hipótese.

CONCLUSÕES

- “ A análise de trilha mostrou-se como uma ferramenta importante no estudo do comportamento de Pb, Cu, e Zn em solos intemperizados.
- “ A constante K_F foi o parâmetro que melhor representou a adsorção dos metais nos solos intemperizados utilizados.
- “ As variáveis que mais contribuíram na adsorção de metais pesados no solo foram : Corg., CTC_E, pH, ARG e Al₂O₃.
- “ Cu foi adsorvido, predominantemente, por adsorção específica na fração mineral do solo (ARG) e por complexação com a matéria orgânica (Corg.).
- “ Pb adsorvido, predominantemente, por adsorção específica na fração mineral do solo (ARG)
- “ O Zn foi retido por adsorção específica e não específica nos sítios de troca e de Lewis.

L I T E R A T U R A C I T A D A

- ADRIANO, D. C., ELRASHIDI, M.A. Interactions of contaminants with soil components and environmental restoration. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15, 1994, Acapulco. Proceedings. Acapulco : *ISSS/Mexican Society of Soil Science*, 1994. v.6b, p. 667-691.
- ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). Heavy metals in soils. New York : *J. Wiley*, 1995. p.29-39.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B., COSTA, L. M., OLIVEIRA, VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em fertilizantes e corretivos. *Rev. Bras. Ciên. Solo*, Campinas, v.16, p.. 271-276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B., VELLOSO, A. C. X., OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo Siderúrgico. *Rev. Bras. Ciên. Solo*, Viçosa, v.21, p.. 9-16, 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B., VELLOSO, A. C. X., COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de Metais Pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. *Rev. Bras. Ciên. Solo*, Viçosa, v.22, p 345-353, 1998.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B., VELLOSO, A. C. X., COSTA, L. M. Lixiviação de Pb, Zn, Cd, e Ni em solo podzólico vermelho amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. *Rev. Floresta e Ambiente*, Seropédica, v.6, p. 65-75, 1999.
- ARAÚJO, W. S. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil. Seropédica (RJ). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1998. 114p. *Tese de mestrado*.
- BARROW, N. J. The description of phosphorus adsorption curves. *Soil Science*, London, v.29, p. 447-462, 1978.
- BASTA, N. T., PANTONE, D. J., TABATABAI, M. A. Path analysis of heavy metal adsorption by soil. *Agronomy Journal*, Madison, v.85, p.1054-1057, 1993.
- CAMARGO, O. A., ROVERS, H., VALADARES, J. M. A. S. Adsorção de níquel em latossolo paulista. *Rev. Bras. Ciên. Solo*, Campinas, v.13, p.125-129, 1989.
- CANĀDAS, R. C., SANCHIDRIAN, J. R., RIVERO, V. C. Distribucion de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas em algunos tipos de suelos. *Anales de Edafologia y Agrobiologia*, Madrid, v. 45, p. 613-630, 1986.
- CANELLAS, L. P., SANTOS, G. A., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., MORAES, A. A., RUMJAMEK, V. M. Adsorção de Cu e Cd em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Rev. Ciência Rural*, Santa Maria, v.29, p.21-26, 1999.
- CATANI, R. A., ALCARDE, J. C., KROLL, F. M. A adsorção de boro pelo solo. *Anais da ESALQ*, Piracicaba, v.28, p.189-98, 1971.
- CUNHA, R. C. A., CAMARGO O. A., KINJO T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos *Rev. Bras. Ciên. Solo*, Campinas, v.18, n.1, p.15-20, 1994.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- ELRASHIDI, M. A., O'CONNOR, G. A. Boron sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.46, p.27-31, 1982.
- GOMES, P.C. Fracionamento e biodis-

- ponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em latossolo vermelho amarelo. Viçosa (MG) : Universidade Federal de Viçosa, 1996. 178p. Tese de doutorado.
- GREENLAND, D. J. Interaction, between humic and fulvic acids and clays soils. *Soil Science*, Baltimore, v.111, p. 34-41, 1971.
- GUNARY, D. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *The Journal of Soil Science*, Oxford, v.21, p. 72-77, 1970.
- HSU, P. H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2. ed. Madison : *Soil Science Society of America*, 1989. p. 331-378.
- KINNIBURGH, D. G., JACKSON, M. L., SYERS, J. K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.40, p. 796-799, 1976.
- MAZUR, N. Biossignificância de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduo sólido urbano. Viçosa (MG) : Universidade Federal de Viçosa, 1997. 135p. Tese de doutorado.
- MCBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*, Madison, v.10, p. 1-56, 1989.
- MCBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University, 1994. 406p.
- NICHOLAICHUK, W., LEYSHON, A. J., JAME, Y. W., CAMPBELL, C. A. Boron and salinity survey of irrigation projects and boron adsorption characteristics of some Saskatchewan soils. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, v. 68, p.77-90, 1988.
- OLSEN, S. R., WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 21, p. 144-149, 1957.
- PIERZYNSKI, G. M. & SCHWAB, A. P., Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *J. Environ. Qual.*, Madison, v. 22, p.247-254, 1993.
- RUSSEL, E. J. & PRESTCOTT, J. A. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. *Journal of Agricultural Science*, Cambridge, v. 8, p.65-110, 1916.
- SHEPPARD, S. C. & SHEPPARD, M. I. Lead in boreal soils. *Water, Air and Soil Pollution*, Dordrecht, v. 58, p.79-91, 1981.
- SHUMAN, L. M. Adsorption Zn by Fe and hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Science of America Journal*, Madison, 41:703-706, 1977.
- SINGH, M. Equilibrium adsorption of boron in soils and clays. *Geoderma*, Amsterdam, v.5, p.209-215, 1991.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York : Oxford University Press, 1989. 234p.
- SPOSITO, G. On the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena. II. The two-surface Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.46, p.1174-1252, 1982.
- UDO, E. J., BOHN, H. L., TUCKER, T. C. Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 34, 405-407, 1970.
- XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soil and their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil*, Dordrecht, v.113, p.257-264, 1989.