

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO-DESSORÇÃO 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

Reações de adsorção-dessorção de chumbo em solos são influenciadas por atributos de superfície dos colóides dos solos e pela composição da solução do meio. Este estudo avaliou o efeito do pH sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. Amostras do horizonte A de cada solo, suspensas em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹, foram tituladas com HNO_3 7 mmol L⁻¹ ou solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para que fosse atingido o valor de pH estipulado em cada experimento (4,5, 5,5 e 6,5). Atingido o pH de equilíbrio, as amostras foram equilibradas com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, com vistas em obter uma concentração final de 0,15 mmol L⁻¹ (relação solo:solução 1:100; força iônica 15 mmol L⁻¹), por um período de 72 h. A dessorção foi realizada em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹, pH 5,5. O aumento do pH de 4,5 para 6,5 causou aumento da adsorção de até 16,7 vezes, um aumento médio de 2,9 vezes de pH 4,5 para 5,5; 1,4 vez de pH 5,5 para 6,5 e 4,2 vezes de pH 4,5 para 6,5. A relação $\text{Pb}_{\text{adsorvido}}/\text{Pb}_{\text{adicionado}}$ foi, em média, de 0,33 para pH 4,5; 0,75 para pH 5,5 e 0,94 para pH 6,5. A fração média de Pb dessorvido ($\text{Pb}_{\text{dessorvido}}/\text{Pb}_{\text{adsorvido}}$) decresceu de 0,36 a pH 4,5, para < 0,06 a pH 6,5. O efeito dos atributos do solo sobre a adsorção-dessorção de chumbo decresceu quando o pH aumentou, evidenciado por uma maior diferenciação na quantidade adsorvida pelos solos em valores mais baixos de pH. A adsorção de Pb foi positivamente correlacionada (e geralmente a fração dessorvida foi negativamente correlacionada) com área superficial específica, CTC a pH 7,0, teores de caulinita, hematita, Fe_2O_3 extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio e SiO_2 e Fe_2O_3 extraídos pelo ataque sulfúrico. O fato de considerável fração de chumbo permanecer adsorvida em pH 4,5 mostra a reduzida disponibilidade deste metal em Latossolos, mesmo em baixos valores de pH.

Termos de indexação: metal pesado, solos tropicais, poluição.

⁽¹⁾ Extraído da Tese de Mestrado apresentada pelo primeiro autor à Universidade Federal de Lavras – UFLA. Financiado 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⁾ Graduando de Engenharia Agrícola, UFLA. Bolsista de Iniciação Científica do CNPq. E-mail: leysyer@ufla.br

SUMMARY: *LEAD ADSORPTION-DESORPTION IN BRAZILIAN OXISOLS AS A FUNCTION OF pH*

Adsorption-desorption reactions of lead in soils are affected by surface chemistry and solution composition. This study evaluated the effect of pH upon lead adsorption-desorption by A-horizon samples of Brazilian Oxisols. Soil suspension was previously titrated with either 7 mmol HNO₃ or saturated Ca(OH)₂ to determine the amount of acid or base necessary for pH adjustment. The effect of pH on Pb adsorption was evaluated after a 72 h-reaction of the soil samples with 0.15 mmol L⁻¹ Pb(NO₃)₂ at pH 4.5, 5.5, and 6.5, using Ca(NO₃)₂ as the background solution (soil:solution ratio 1:100; ionic strength 15 mmol L⁻¹). Lead desorption was measured after a 72 h-reaction of the soil samples with 5 mmol L⁻¹ Ca(NO₃)₂ at pH 5.5. Increasing pH from 4.5 to 6.5 caused adsorption to increase up to 16.7 times, with an average of 2.9 times increase from pH 4.5 to 5.5, 1.4 times increase from pH 5.5 to 6.5 and 4.2 times increase from pH 4.5 to 6.5. The ratio $Pb_{adsorbed}/Pb_{added}$ averaged 0.33 at pH 4.5, 0.75 at pH 5.5, and 0.94 at pH 6.5. The fraction of Pb desorbed ($Pb_{desorbed}/Pb_{adsorbed}$) decreased as the previous adsorption-pH value increased, averaging 0.36 at pH 4.5, 0.22 at 5.5, and < 0.06 at pH 6.5. The effect of soil properties upon Pb adsorption-desorption decreased as pH increased. Lead adsorption was positively correlated (and generally fractional desorption was negatively correlated) with specific surface area, kaolinite, hematite, oxalate- and DCB-Fe, and sulfuric acid digestion-Si and -Fe contents. The fact that a considerable fraction of Pb still remained adsorbed at pH 4.5 is noteworthy, as this may reduce lead availability in Oxisols even at low pH.

Index terms: heavy metal, tropical soils, pollution.

INTRODUÇÃO

Chumbo é um elemento químico poluente dos solos e potencialmente tóxico para homens, animais e plantas. Sua ocorrência em solos está ligada ao intemperismo do material de origem, bem como a adições antropogênicas provenientes de resíduos industriais, insumos agrícolas e deposição atmosférica (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Amaral Sobrinho et al., 1992).

O comportamento e a biodisponibilidade de cátions metálicos, em geral, e de Pb, em particular, em solos são governados predominantemente pela sua especiação e interações com os componentes dos solos. Dentre os fatores importantes para averiguar o comportamento de chumbo nos solos estão: pH, textura, tipo de mineral presente na fração argila, teor de matéria orgânica e concentração e identidade dos cátions e ânions presentes no solo (Zimdahl & Skogerboe, 1977).

Em solos tropicais, mais intemperizados, o efeito do pH é mais evidenciado, uma vez que as cargas destes solos são, em sua maioria, pH-dependentes e íons hidrônios são fortemente ligados às cargas superficiais negativas e com capacidade de substituir a maioria de outros cátions. Além disso, em menores valores de pH, os íons H₃O⁺ são adsorvidos na superfície dos colóides, fazendo com que estes fiquem carregados positivamente, inibindo a adsorção de cátions trocáveis (e.g. Pb²⁺). Assim, de maneira geral,

cátions metálicos são mais móveis em condições ácidas (McBride, 1989). O processo de dessorção também é favorecido em condições de baixos valores de pH (McBride, 1994).

A adsorção de chumbo por solos aumenta com o aumento do pH (Zimdahl & Skogerboe, 1977; McKenzie, 1980; Basta & Tabatabai, 1992). Isto se dá por duas razões principais (Barrow, 1989; McBride, 1994): (a) grupos OH⁻ nas superfícies de cargas variáveis desprotonam a altos valores de pH, aumentando a atração eletrostática entre o íon metálico e a superfície carregada negativamente; (b) o aumento do pH promove a hidrólise de Pb²⁺ para PbOH⁺, favorecendo a adsorção. De acordo com McBride (1994), a adsorção em baixos valores de pH é devida à troca de cátions sobre os sítios de carga negativa permanente dos argilominerais ou matéria orgânica.

Assim como a adsorção, os processos de dessorção, apesar de menos estudados, são de fundamental importância para prever o destino e a mobilidade de contaminantes em solos. Existem vários trabalhos que avaliam o efeito do pH sobre a adsorção de metais em óxidos puros; todavia, poucos trabalhos com solos, especialmente solos tropicais. De acordo com Barrow & Whelan (1998), não se sabe ainda até que ponto os resultados obtidos com materiais puros podem ser aplicados aos solos. Segundo esses autores, o efeito do pH sobre a sorção de íons metálicos difere de acordo com o metal envolvido e com a superfície

na qual a adsorção ocorre. Embora a acidificação do solo seja um processo natural em muitos ambientes, práticas agrícolas e a poluição causada por indústrias, minerações e outras atividades humanas têm acelerado este processo, tornando incerto o destino de muitas espécies químicas lançadas no solo.

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do pH na adsorção-dessorção de Pb em Latossolos brasileiros que diferem quanto aos seus atributos físicos, químicos e mineralógicos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras do horizonte A de 17 Latossolos provenientes de áreas experimentais de várias regiões geográficas do Brasil. A localização e a classificação dos solos estudados, os métodos e os resultados da caracterização química, física e mineralógica podem ser encontrados em Pierangeli (1999) e Pierangeli et al. (2001).

Os valores de pH usados no experimento foram 4,5, 5,5 e 6,5 e o delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três repetições. Para verificar a influência do pH sobre a adsorção de Pb, foram pesados 0,3 g de amostras do horizonte A de cada solo (terra fina seca ao ar) em recipientes de vidro com capacidade de 50 mL, os quais foram colocados em suspensão com 20 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ (relação solo:solução 1:67). Em seguida, foram adicionadas quantidades adequadas de ácido ou base (HNO_3 7 mmol L⁻¹ ou solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), para ajustar o pH aos valores iniciais estipulados em cada experimento, conforme ensaios prévios. As suspensões assim permaneceram por 72 h para que fosse atingido o pH de equilíbrio,

alternando-se um período de 12 h sob agitação e 12 h sob repouso.

Após esse período, foram adicionados, em cada recipiente, 10 mL de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,45 mmol L⁻¹ em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ (relação solo:solução final 1:100; concentração final de Pb = 0,15 mmol L⁻¹), sendo o pH ajustado de acordo com o pH estipulado para cada experimento. As amostras foram, então, deixadas em equilíbrio por 72 h, alternando-se 12 h de repouso e 12 h sob agitação. Após este período, elas foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para leitura de chumbo e o resíduo pesado para determinação da massa de solução retida.

A concentração de chumbo foi escolhida de forma a minimizar a possível formação de pares iônicos ou até mesmo a precipitação de Pb em solução, conforme cálculos efetuados pelo modelo de especiação MINTEQA2 (Allison et al., 1990) (Quadro 1). A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre o chumbo adicionado e o remanescente no sobrenadante. Ao resíduo remanescente do experimento de adsorção, adicionaram-se 30 mL de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ com pH ajustado a 5,5 para determinação da dessorção do Pb retido nas amostras de solo, repetindo-se o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e repouso realizado durante a adsorção.

Após 72 h, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para leitura de chumbo. O chumbo dessorvido foi calculado, descontando-se aquele proveniente da solução retida após a retirada do sobrenadante do experimento de adsorção.

A influência dos atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos sobre a adsorção-dessorção de chumbo, em cada valor de pH, foi avaliada por meio de análises de correlação linear simples.

Quadro 1. Especiação de Pb (0,15 e 0,45 mmol L⁻¹, como $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) em solução 5 mmol L⁻¹ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a pH 4,5, 5,5 e 6,5; $P_{\text{CO}_2} = 0,03$ kPa⁽¹⁾

Espécie de Pb	Pb = 0,45 mmol L ⁻¹ (2)			Pb = 0,15 mmol L ⁻¹ (3)		
	pH 4,5	pH 5,5	pH 6,5	pH 4,5	pH 5,5	pH 6,5
	%					
Pb ²⁺	91,2	90,9	85,7	91,6	91,2	86,0
PbOH ⁺	-	0,4	3,6	-	0,4	3,6
Pb(OH) ₂ ⁰	-	-	-	-	-	-
PbNO ₃ ⁺	8,8	8,7	8,3	8,4	8,4	7,9
PbHCO ₃ ⁺	-	-	0,6	-	-	0,6
PbCO ₃ ⁰	-	-	1,8	-	-	1,9

⁽¹⁾ Cálculos efetuados por meio do programa MINTEQA2 (Allison et al., 1990). ⁽²⁾ Concentração de Pb da solução adicionada às suspensões de solo submetidas ao pré-equilíbrio para ajuste de pH. ⁽³⁾ Concentração final da solução usada no início da adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência do pH na adsorção de chumbo

A quantidade de chumbo adsorvido pelos Latossolos estudados aumentou com o pH (Quadro 2). Possíveis mecanismos para explicar a forte dependência da adsorção de cátions metálicos em relação ao pH incluem a precipitação do metal, sua hidrólise seguida da adsorção da forma hidrolizada e competição dos cátions metálicos com íons H^+ pelos sítios de troca (Basta & Tabatabai, 1992). Em solos de cargas variáveis há, também, o efeito do pH na carga superficial das partículas (Raij, 1973).

No caso deste estudo, a formação de precipitados de chumbo, segundo cálculos de especiação iônica usando o programa MINTEQA2 (Allison et al., 1990), seria possível apenas em pH 6,5. Nestas condições, a presença das fases sólidas $PbCO_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ e $Pb(OH)_2$ seria termodinamicamente possível, muito embora Pb^{2+} continue sendo a espécie predominante de chumbo nas soluções usadas neste experimento, mesmo em pH 6,5 (Quadro 1). Desta

forma, pressupõe-se que o aumento na adsorção de chumbo com o aumento do pH tenha sido devido a diminuição da concentração de H^+ e ao aumento das cargas negativas graças à desprotonação de grupos OH^- . Com o aumento do pH, a concentração de íons hidrogênio diminuiu, possibilitando um aumento da adsorção de cátions metálicos (Mahony et al., 1996).

O aumento do pH de 4,5 para 6,5 causou aumento na adsorção de chumbo de até 16,7 vezes (média de 4,2 vezes), tendo o aumento do pH de 4,5 para 5,5 e de 5,5 para 6,5 proporcionado um aumento médio na quantidade adsorvida de 2,9 e 1,4 vezes, respectivamente (Quadro 2). Segundo Barrow et al. (1981), um aumento no pH de pouco mais que uma unidade é suficiente para causar um aumento considerável na adsorção de cátions metálicos divalentes. Entretanto, Harter (1983), trabalhando com solos dos EUA (pH inicial variando de 4,3 a 5,6), verificou que a adsorção de Pb só aumentou acentuadamente em torno de pH 7,0 a 7,5.

Verificou-se grande aumento na fração de chumbo adsorvido ($Pb_{\text{adsorvido}}/Pb_{\text{adicionado}}$) quando se aumentou o pH (Figura 1), com médias de 0,33 para pH 4,5; de 0,75 para pH 5,5 e de 0,94 para pH 6,5.

Quadro 2. Quantidade de Pb adsorvido por Latossolos brasileiros, após reação com $Pb(NO_3)_2$ 0,15 mmol L⁻¹ (relação solo:solução 1:100), em três valores de pH, e os incrementos nas quantidades adsorvidas com a mudança nos valores de pH

Solo	Pb adsorvido			Incremento com a mudança do pH		
	pH = 4,5 ⁽¹⁾	pH = 5,5 ⁽¹⁾	pH = 6,5 ⁽¹⁾	4,5 - 5,5	4,5 - 6,5	5,5 - 6,5
mmol L ⁻¹						
1 - LR ⁽²⁾	6,4 bABCD	12,1 aAB	13,4 aA	1,9	2,1	1,1
2 - LE	6,0 cBCD	12,1 bAB	14,0 aA	2,0	2,3	1,2
3 - LR	8,2 bAB	13,5 aA	13,7 aA	1,7	1,7	1,0
4 - LE	8,7 bA	13,1 aA	13,9 aA	1,5	1,6	1,1
5 - LR	5,1 cCDE	11,9 bAB	14,0 aA	2,4	2,8	1,2
6 - LE	0,6 cH	6,3 bFG	10,7 aBC	9,8	16,7	1,7
7 - LR	7,1 cABC	11,4 bABC	14,3 aA	1,6	2,0	1,3
8 - LR	5,8 cBCD	10,6 bBCD	13,5 aA	1,8	2,3	1,3
9 - LE	2,0 cGH	7,7 bEFG	13,2aAB	3,8	6,5	1,7
10 - LE	2,5 cFGH	9,2 bCDE	12,2 aAB	3,7	4,9	1,3
11 - LV	4,7 cCDEF	8,3 bDEF	13,2 aAB	1,8	2,8	1,6
12 - LE	4,8 cCDEF	12,4 bDEF	14,1 aA	2,6	2,9	1,1
13 - LE	3,2 cEFGGH	8,1 bDEF	13,9 aA	2,6	4,4	1,7
14 - LE	3,8 cDEFGH	12,0 bAB	13,9 aA	3,1	3,6	1,2
15 - LV	5,6 bBCDE	12,8 aAB	13,4 aAB	2,3	2,5	1,1
16 - LV	2,3 cFGH	6,7 bEFG	12,3 aAB	2,8	5,2	1,8
17 - LA	1,5 cGH	5,1 bG	9,5 aC	3,4	6,2	1,9
Média	4,6	10,2	13,2	2,9	4,2	1,4

⁽¹⁾ pH no qual a adsorção ocorreu. ⁽²⁾ LR = Latossolo Roxo; LE = Latossolo Vermelho-Escuro; LV = Latossolo Vermelho-Amarelo; LA = Latossolo Amarelo; médias seguidas pela mesma letra minúscula, nas linhas, e maiúscula, nas colunas, não diferem entre si pelo teste Tukey a 5%.

Dados na literatura indicam adsorção de Pb de até 80% em pH 4,5 (Zhang, citado por Yu et al., 1997) e 100% em pH 6,5 (Azizian & Nelson, 1998). Como pode ser visto (Figura 1), a relação em pH 4,5 diferencia melhor os solos, sendo os solos com maior teor de Fe_2O_3 aqueles que apresentam maior fração adsorvida, na seguinte ordem $LR > LE \sim LV > LA$. Este fato confirma a alta afinidade dos óxidos de Fe por Pb, principalmente no caso da hematita, conforme já relatado por McKenzie (1980). Apesar de os solos apresentarem grande capacidade de reter chumbo (Zimdahl & Skogerboe, 1977; Pierangeli et al., 2001), verificou-se que, no valor de pH mais baixo, cerca de 70% do chumbo adicionado permaneceu em solução.

Em cada experimento, as diferenças apresentadas entre os solos com relação à quantidade adsorvida refletem a influência de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, uma vez que o pH é o mesmo para todos os solos. As correlações obtidas entre a quantidade de chumbo adsorvido, considerando os três valores de pH estudados, e alguns atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos encontram-se no quadro 3.

Em se tratando de adsorção de cátions, algumas correlações são óbvias, como, por exemplo, correlações com SE (superfície específica) e CTC, uma vez que taxas de adsorção e troca de cátions são proporcionais à área superficial específica dos colóides de solo (Tan, 1993).

Embora vários trabalhos relatem estar o chumbo nos solos predominantemente ligado à matéria orgânica (Zimdahl & Skogerboe, 1977; Gomes et al., 1997), os dados obtidos neste trabalho mostram

ausência de correlação entre a M.O. e adsorção de Pb, em nenhum valor de pH. Mazur (1997), trabalhando com Latossolo Vermelho-Amarelo e Podzólico Vermelho-Amarelo, tratados com lodo de esgoto, encontrou que pouca quantidade de Pb estava associada com a matéria orgânica. Segundo McBride et al. (1997), apesar de todas as evidências do papel fundamental da matéria orgânica para o controle da solubilidade de metais nos solos, a falta de correlação entre adsorção de Pb e matéria orgânica tem sido verificada em vários trabalhos.

A correlação apresentada com o teor de caulinita nos valores mais baixos de pH indica a importância dos sítios de carga permanente para a adsorção de Pb nestes valores de pH. A caulinita dos solos pode apresentar uma maior CTC e quantidade de cargas negativas que a caulinita pura em virtude de substituições isomórficas (Singh & Gilkes, 1992) ou de pequenas quantidades de substâncias húmicas nela adsorvidas (Chorover & Sposito, 1995). Outra explicação para as correlações obtidas com a caulinita, em todos os valores de pH, provavelmente está relacionada com sua ocorrência (em maiores proporções, relativamente aos outros constituintes) em todos os solos estudados.

Assim como foi verificado para a capacidade máxima de adsorção de Pb (Pierangeli et al., 2001), as correlações obtidas com hematita e Fe_2O_3 (provenientes do ataque sulfúrico, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio) demonstram a importância destes óxidos na capacidade adsorviva dos solos, nos três valores de pH estudados.

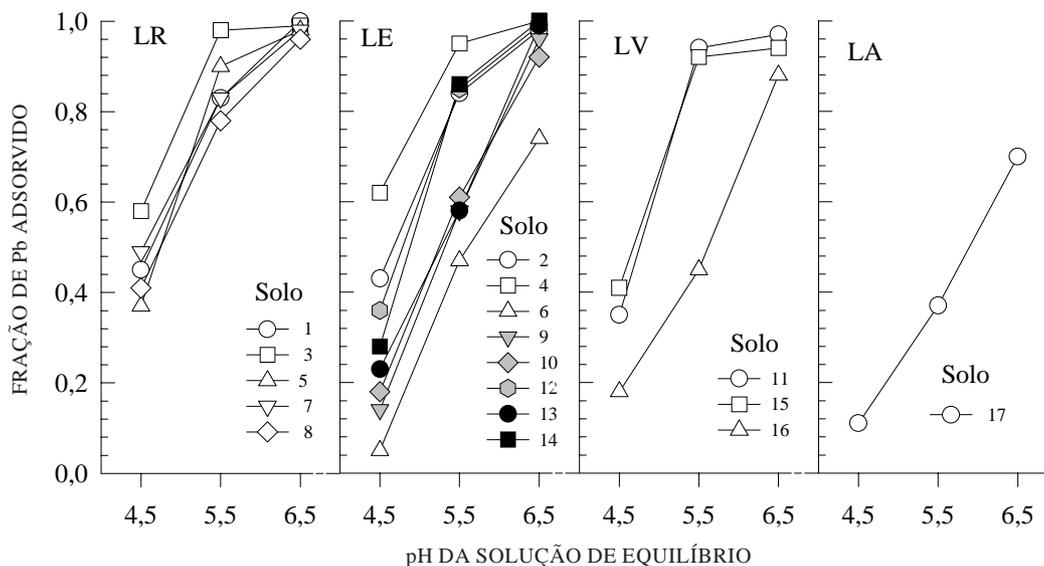


Figura 1. Fração de Pb adsorvido ($Pb_{\text{adsorvido}}/Pb_{\text{adicionado}}$) por amostras de diferentes classes de Latossolos brasileiros, em três valores de pH. (Concentração inicial de Pb = $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$; solução de equilíbrio = $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L^{-1} ; relação solo:solução 1:100). (LR = Latossolo Roxo; LE = Latossolo Vermelho-Escuro; LV = Latossolo Vermelho-Amarelo e LA = Latossolo Amarelo).

Quadro 3. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre alguns atributos dos solos e a quantidade de Pb adsorvido e a fração de Pb dessorvido ($Pb_{dessorvido}/Pb_{adsorvido}$) de Latossolos brasileiros, em três valores de pH

Atributo ⁽¹⁾	pH = 4,5		pH = 5,5		pH = 6,5	
	Adsorção	Fração dessorvida	Adsorção	Fração dessorvida	Adsorção	Fração dessorvida
	Coeficiente de correlação (r)					
M.O.	0,23	-0,19	0,35	-0,31	0,37	-0,37
SE	0,75**	-0,60**	0,77**	-0,67**	0,73**	-0,81**
Vm-OH	0,50*	0,21	0,51*	-0,54*	0,22	-0,22
Caulinita (Ct)	0,67**	-0,33	0,73**	-0,68**	0,36	-0,38
Gibbsita (Gb)	-0,08	-0,20	-0,07	0,12	0,25	-0,35
Goethita (Gt)	0,35	-0,26	0,17	-0,20	0,32	-0,42*
Hematita (Hm)	0,62**	-0,56**	0,66**	-0,54*	0,60**	-0,64**
Maghemita	0,49*	0,39	0,41	-0,45*	0,33	-0,31
Gt/(Gt + Hm)	-0,31	0,26	-0,46*	0,19	-0,47*	0,48*
Gb/(Gb + Ct)	-0,22	-0,19	-0,26	0,27	0,23	-0,27
Fe ₂ O ₃ ⁽²⁾	0,60**	-0,52*	0,50*	-0,46*	0,56**	-0,63**
Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	0,34	-0,38	0,35	-0,24	0,51*	-0,61**
SiO ₂ ⁽²⁾	0,70**	-0,51**	0,76**	-0,66**	0,55*	-0,60**
Silte	0,54*	-0,30	0,41	-0,50*	0,39	-0,49*
Argila	0,49*	-0,43*	0,59**	-0,50*	0,47*	-0,59**
Ki	0,57**	-0,23	0,59**	-0,59**	0,15	-0,13
Kr	0,12	0,08	0,23	-0,26	-0,21	0,31
Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	-0,54*	0,36	-0,54*	0,36	-0,54*	0,64**
CTC a pH 7,0	0,57**	-0,35	0,52*	-0,56**	0,34	-0,29
Fe _d	0,60**	-0,54*	0,58**	-0,48*	0,68**	-0,77**
Fe _o	0,57**	-0,47*	0,73**	-0,62**	0,62**	-0,64**
Fe _o /Fe _d	-0,12	0,08	0,04	-0,17	-0,23	0,39
Fe _d /Fe _s	-0,06	-0,08	0,08	0,06	0,36	-0,32

⁽¹⁾ M.O. = Matéria orgânica; SE = Área superficial específica; Vm-OH = Vermiculita com hidróxi entre-camadas; ki = relação molecular SiO₂/Al₂O₃; kr = relação molecular SiO₂/(Al₂O₃ + Fe₂O₃); Fe_d = Ferro extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato; Fe_o = Ferro extraído pelo oxalato ácido de amônio; Fe_s = Fe₂O₃ extraído pelo ataque sulfúrico. ⁽²⁾ Extraídos pelo ataque sulfúrico; *, ** significativos a 5 e 1%, respectivamente.

Correlações negativas, obtidas com a relação Gt/(Gt + Hm) nos três valores de pH, ao lado da falta de correlação com o teor de goethita, destacam o relevante papel da hematita na quantidade de chumbo adsorvida. Todavia, as correlações com o teor de hematita provavelmente advêm dos altos teores de Fe₂O₃ (ataque sulfúrico) presentes nos solos estudados, os quais favorecem sua formação. Assim, considera-se que maiores quantidades adsorvidas, independentemente do valor do pH, estão relacionadas com o maior teor de Fe₂O₃. A importância dos óxidos de ferro deve-se, provavelmente, à presença de sítios para adsorção específica, em valores de pH mais baixos, além do aumento dos sítios de cargas negativas, em valores de pH mais altos.

Na ausência de outras evidências, a correlação obtida com Al₂O₃ (ataque sulfúrico), apenas em pH 6,5, indica que os óxidos de alumínio são importantes como agentes adsorvedores em valores de pH que permitam o desenvolvimento de cargas negativas.

Efeito do pH sobre a dessorção de chumbo

O pH no qual a adsorção ocorreu teve um efeito altamente significativo sobre a quantidade de chumbo dessorvido (Quadro 4). Na maioria dos solos estudados, houve um aumento na quantidade dessorvida quando o pH foi reduzido de 6,5 para 4,5. Entretanto, até em pH 4,5, significante quantidade do chumbo adsorvido ainda permanece retida pelos solos, reforçando a idéia de que, mesmo em valores mais baixos de pH, a retenção de boa parte do chumbo ocorre via adsorção específica.

Sobre goethita sintética, Coughlin & Stone (1995) verificaram que, mesmo após o abaixamento do pH para 2,0, significante quantidade de chumbo ainda permaneceu adsorvida. Pelo quadro 4, observa-se que, nos solos 6 e 17, a quantidade dessorvida foi maior nos valores de pH mais elevados, porém, quando se calcula a fração dessorvida ($Pb_{dessorvido}/Pb_{adsorvido}$) (Figura 2), verifica-se que estes solos apresentaram maior fração dessorvida em pH 4,5.

Este fato indica que a fração dessorvida é uma característica mais útil para comparar a capacidade de dessorção dos solos que o valor absoluto da quantidade dessorvida.

Quadro 4. Quantidade de Pb dessorvido por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ (pH = 5,5) de Latossolos brasileiros, após adsorção com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 mmol L⁻¹, em três valores de pH

Solo	pH		
	4,5 ⁽¹⁾	5,5 ⁽¹⁾	6,5 ⁽¹⁾
	mmol kg ⁻¹		
1 - LR ⁽²⁾	1,4803 a	1,6417 a	0,0000 b
2 - LE	1,4720 a	2,0023 a	0,3389 b
3 - LR	1,5611 a	0,6644 b	0,5078 b
4 - LE	1,5756 a	1,1106 a	0,0000 b
5 - LR	1,2902 a	1,3299 a	0,0182 b
6 - LE	0,3773 b	2,4955 a	2,3942 a
7 - LR	1,5469 a	1,7905 a	0,1375 b
8 - LR	1,3789 a	1,9048 a	0,0495 b
9 - LE	0,8252 b	3,3180 a	0,5414 b
10 - LE	1,0707 b	2,1744 a	0,9527 b
11 - LV	1,6333 a	2,0931 a	0,5140 b
12 - LE	1,1006 b	1,7059 a	0,0589 c
13 - LE	1,0229 b	2,8003 a	0,2468 c
14 - LE	1,2431 b	1,8941 a	0,0640 c
15 - LV	1,3658 a	0,9424 a	0,8684 a
16 - LV	0,7132 b	1,6245 a	1,6932 a
17 - LA	0,8667 b	2,1449 a	2,5264 a

⁽¹⁾ pH no qual a adsorção ocorreu. ⁽²⁾ LR = Latossolo Roxo; LE = Latossolo Vermelho-Escuro; LV = Latossolo Vermelho-Amarelo; LA = Latossolo Amarelo; médias seguidas pela mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste Tukey (5%).

Em média, a fração de chumbo dessorvida foi de 0,36 em pH 4,5; 0,22 em pH 5,5 e 0,06 em pH 6,5. Tais valores mostram que, quando o chumbo foi adsorvido em valores de pH mais elevados, realmente ocorreu uma diminuição na quantidade dessorvida desse metal. Esta aparente irreversibilidade na adsorção de chumbo tem sido observada em estudos com óxidos sintéticos (Schultz et al., 1987; Coughlin & Stone, 1995), evidenciando serem algumas reações envolvidas nos processos de adsorção irreversíveis, muito pouco reversíveis ou requererem alta energia de ativação para dessorção ou uma combinação destas três possibilidades. De acordo com McBride (1994), isto parece resultar do fato de que reações de complexação monodentadas poderiam transformar-se em reações bidentadas a altos valores de pH.

De maneira oposta ao observado para a fração adsorvida, nota-se que, dentre os Latossolos estudados, os Latossolos Roxos foram os que apresentaram as menores frações de Pb dessorvido, mesmo em pH 4,5. Isto reforça, mais uma vez, o importante papel dos óxidos de Fe, principalmente da hematita, na retenção de Pb em solos.

De modo semelhante ao ocorrido para a adsorção, a fração dessorvida apresentou correlações com alguns atributos dos solos estudados (Quadro 3), nos três valores de pH. De maneira geral, o que se correlaciona positivamente com a quantidade adsorvida correlaciona-se negativamente com a fração dessorvida.

Considerando que, em solos de cargas variáveis, a principal origem das cargas positivas são os óxidos de ferro e de alumínio e que a produção de cargas elétricas na superfície é devida à desprotonação ou

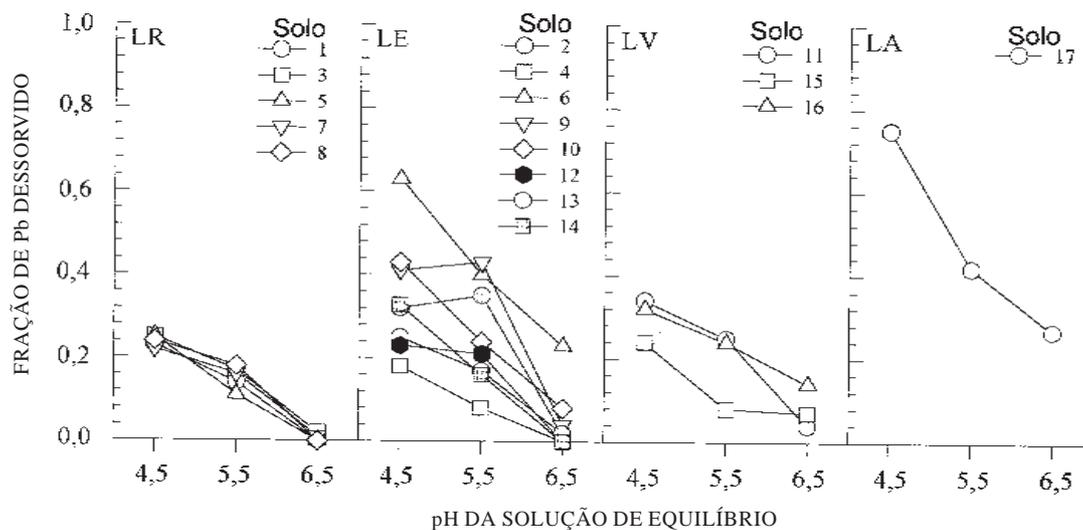


Figura 2. Fração de Pb dessorvido em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ ($\text{Pb}_{\text{dessorvido}}/\text{Pb}_{\text{adsorvido}}$) por amostras de diferentes classes de Latossolos brasileiros, previamente submetidos à adsorção de Pb (0,15 mmol L⁻¹; relação solo:solução 1:100), em três valores de pH. (LR = Latossolo Roxo; LE = Latossolo Vermelho-Escuro; LV = Latossolo Vermelho-Amarelo e LA = Latossolo Amarelo).

protonação de grupos OH⁻ de superfície (Sposito, 1989), não seriam esperadas correlações negativas entre a fração dessorvida e os óxidos, especialmente os óxidos de ferro, em valores de pH mais baixos. Entretanto, os óxidos apresentam grande área superficial específica, estruturas porosas e uma abundância de sítios de ligações específicas (Coughlin & Stone, 1995), fazendo com que, quanto maior o teor de óxidos presentes nos solos, menor a fração dessorvida, independentemente do valor de pH. Segundo Sheppard & Thibaut (1992), um dos fatores que condicionam a baixa biodisponibilidade e a alta retenção de chumbo em solos é a elevada afinidade desse metal com os óxidos.

CONCLUSÕES

1. O aumento do pH promoveu maior retenção de chumbo pelos solos, ocorrendo aumento mais abrupto entre pH 4,5 e 5,5, enquanto o incremento na quantidade adsorvida diminuiu de pH 5,5 para 6,5.

2. Os solos diferiram entre si quanto à quantidade de Pb adsorvido, sendo tais diferenças mais pronunciadas em valores de pH mais baixos.

3. Os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos estudados influenciaram a retenção de chumbo, merecendo destaque a SE, CTC a pH 7,0 e os teores de caulinita, hematita, SiO₂ e Fe₂O₃ (provenientes do ataque sulfúrico) e Fe₂O₃ (provenientes do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e do oxalato ácido de amônio).

4. A dessorção de Pb foi favorecida quando a adsorção ocorreu em valores de pH mais baixos. Entretanto, mesmo em pH 4,5, significante quantidade de chumbo adsorvido ainda permaneceu retida nos Latossolos estudados.

LITERATURA CITADA

- 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.
- 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.
- AZIZIAN, M.F. & NELSON, P.O. Lead sorption, chemically enhanced desorption, and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand and synthetic groundwater system. In: JENNE, E.A., ed. Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, 1998. p.165-180.
- BARROW, N.J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soils: II. Effect of pH. Soil Sci., 153:195-204, 1989.
- BARROW, N.J.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.E. & QUIRK, J.P. Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable mineral surface. Aust. J. Soil Res., 19:309-21, 1981.
- BARROW, N.J. & WHELAN, B.R. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite, and on uptake by plants. Eur. J. Soil Sci., 49:683-692, 1998.
- 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.
- CHOROVER, J. & SPOSITO, G. Colloid chemistry of kaolinitic tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 59:1558-1564, 1995.
- 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.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. R. Bras. Ci. Solo, 21:543-551, 1997.
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:47-51, 1983.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2.ed. Boca Raton, CRC Press, 1992. 365p.
- MAHONY, J.D.; TORO, D.M. DI; GONZALEZ, A.M.; CURTO, M.; DILG, M.; ROSA, L.D. & SPARROW, L.A. Partitioning of metals to sediment organic carbon. Environ. Toxicol. Chem., 15:2187-2197, 1996.
- MAZUR, N. Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam compostos de resíduos sólidos urbanos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 129p. (Tese de Doutorado)
- 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.
- McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S. & HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn Cd and Pb in contaminated soils. Eur. J. Soil Sci., 48:337-346, 1997.
- 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.
- PADMANABHAM, M. Comparative study of the adsorption-desorption behavior 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. Chumbo em Latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999. 108p. (Tese de Mestrado)
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N. & OLIVEIRA, L.R. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. R. Bras. Ci. Solo, 25:279-288, 2001.
- RAIJ van, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. Bragantia, 32:337-347, 1973.

- SCHULTZ, M.F.; BENJAMIN, M.M. & FERGUSON J.F. Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid. *Environ. Sci. Technol.*, 21:863-869, 1987.
- SHEPPARD, M.I. & THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:415-423, 1992.
- SINGH, B. & GILKES, R.L. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:645-667, 1992.
- SPOSITO G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia*, 43:169-176, 1989.
- TAN, K.H. Principles of soil chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1993. 362p.
- YU, T.R.; SUN, H.Y. & ZHANG, H. Specific adsorption of cations. In: YU, T.R., ed. Chemistry of variable charge soils. New York, Oxford University Press. 1997, p.140-174.
- ZIMDAHL, R.L. & SKOGERBOE, R.D. Behavior of lead in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 11:1200-1207, 1977.

