

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

RELAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS E ATRIBUTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DE CLASSES DE SOLO DO BRASIL⁽¹⁾

W. S. ARAÚJO⁽²⁾, N. M. B. AMARAL SOBRINHO⁽³⁾,
N. MAZUR⁽³⁾ & P. C. GOMES^{(4)†}

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar quais parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmüir melhor descrevem a adsorção de metais pesados em solos intemperizados e identificar a relação entre os parâmetros selecionados e os atributos químicos, físicos e mineralógicos de 12 classes de solo do Brasil. Os solos foram coletados pela EMBRAPA-CNPS em diversos levantamentos nas regiões: Sul, Sudeste e Norte do País. Avaliou-se, por meio 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), bem como os efeitos diretos e indiretos para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn. Os atributos do solo: argila, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica efetiva, ferro extraído pelo citrato ditionito-bicarbonato e alumínio extraído pelo ataque sulfúrico foram os que apresentaram maiores coeficientes de correlação simples com os parâmetros de adsorção, tendo sido utilizados no modelo da análise de trilha para explicar a adsorção de metais pesados. A análise de trilha mostrou-se como uma ferramenta importante no estudo do comportamento dos metais pesados no solo. As constantes K_F de isotermas de Freundlich e capacidade-tampão máxima ($K_L b$) de Langmuir apresentaram os coeficientes de determinação mais elevados e os menores valores do efeito da variável residual para todos os metais estudados. As variáveis que mais contribuíram com a adsorção de metais pesados foram carbono orgânico, capacidade de troca catiônica efetiva, pH, argila e alumínio total.

Termos de Indexação: Cd, Cu, Pb, Zn, Isotermas de adsorção, Freundlich, Langmüir.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ. Seropédica (RJ). Pesquisa realizada com recursos da FAPERJ. Recebido para publicação em junho de 2000 e aprovado em outubro de 2001.

⁽²⁾ Pesquisador da EMBRAPA-CNPS. Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). Bolsista do CNPq.

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ. CEP 23851-970 Seropédica (RJ). Bolsista do CNPq. E-mail: nelmoura@ufrj.br

^{(4)†} Professor do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras - UFLA. *In memoriam*.

SUMMARY: *RELATIONSHIP BETWEEN HEAVY METALS ADSORPTION AND CHEMICAL AND PHYSICAL ATTRIBUTES OF SOIL CLASSES FROM BRAZIL*

The objectives of this study were to evaluate the parameters from isotherms of Freundlich and Langmuir that best reflect the adsorption of heavy metals in weathered soils, and to identify the relationship between the selected parameters and the chemical, physical and mineralogical attributes of twelve representative soil classes from Brazil. The soils were collected by EMBRAPA-CNPS during various surveys in the Southern, Southeastern and Northern areas of Brazil. The correlation coefficient among dependent variables, obtained through the isotherms of adsorption (parameters of adsorption), independent variables (chemical and physical attributes), and the direct and indirect effects for the elements Cd, Cu, Pb and Zn, were evaluated through path analysis. The soil attributes clay content, organic carbon, effective cation exchange capacity, iron extracted by citrate dithionite-bicarbonate and aluminum extracted by sulfuric acid presented the highest simple correlation coefficients with the parameters of adsorption, and were used in the path analysis models to explain the adsorption of heavy metals. Path analysis was an important tool in the study of heavy metal behavior in soil. The constants K_F of isotherms of Freundlich and maximum buffer capacity (K_Lb), of Langmuir, presented the highest determination coefficients and the lowest residual variable effect values for all the metals studied. The variables that contributed most to the adsorption of heavy metals were organic carbon, effective cation exchange capacity, pH, clay content and aluminum extracted by sulfuric acid.

Index terms: Cd, Cu, Pb, Zn, adsorption isotherms, Freundlich, Langmuir.

INTRODUÇÃO

Estudos sobre o comportamento de metais pesados no solo têm comprovado que a adsorção destes elementos depende da natureza da fase sólida e da proporção dos seus constituintes e das propriedades e espécies metálicas presentes na fase líquida (Naidu et al., 1994).

A caulinita e os óxidos de Fe e Al são componentes importantes na retenção de metais pesados (Naidu et al., 1998). Esses minerais secundários são constituintes importantes em solos tropicais (Fontes & Weed, 1991) e responsáveis pela baixa mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados (Pierzynski & Schwab, 1993; Amaral Sobrinho et al., 1998). Os metais pesados podem ser adsorvidos eletrostaticamente na superfície da caulinita e de óxidos (adsorção não-específica) ou especificamente formando ligações covalentes ou parcialmente covalentes com os oxigênios da estrutura mineral (Spark et al., 1995). Propriedades como força iônica do meio e pH, principalmente em solos intemperizados, modificam a superfície de carga dos colóides, regulando a magnitude da adsorção nesses solos (Naidu et al., 1994).

O comportamento de metais pesados em solos intemperizados, principalmente com relação à sua adsorção, e a identificação dos fatores que mais

influenciam sua mobilidade e biodisponibilidade podem oferecer subsídios para a previsão de fitotoxidez e da possível contaminação do lençol freático por esses elementos.

O modelo de isotermas para medir a capacidade adsorptiva de solos vem sendo empregado desde longa data, principalmente para o elemento fósforo (Barrow, 1978). Cada modelo parte de diferentes pressupostos que, nem sempre, mostram-se adequados a determinada situação. Desta forma, é importante conhecer os diferentes modelos de isotermas e suas limitações. A equação de Freundlich, embora utilizada há mais de quatro décadas (Olsen & Watanabe, 1957), tem sido criticada pelo seu aspecto empírico e por não se basear em modelo físico (Gunary, 1970; Barrow, 1978). A equação mais empregada é a de Langmuir, apesar da controvérsia sobre sua utilização, pois baseia-se em superfícies energeticamente homogêneas (Sposito, 1982).

Os objetivos deste trabalho foram: avaliar quais os parâmetros obtidos dos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir que melhor descrevem a adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn em solos intemperizados e identificar a relação entre os parâmetros de adsorção selecionados e os atributos químicos, físicos e mineralógicos de amostras de horizontes superficiais de diferentes classes de solos do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram empregadas amostras superficiais de solos de 12 classes representativas do Brasil. Os perfis de solo foram coletados por pesquisadores da EMBRAPA/CNPS em diversos levantamentos, englobando perfis nas regiões: Sul, Sudeste e Norte do País. Estes perfis foram selecionados de modo que a variação e a intensidade dos fatores de formação dos solos pudessem refletir-se em diferenças morfogênicas dos solos e, possivelmente, na adsorção de metais pesados. Os solos estudados (Quadro 1) apresentavam baixa atividade antropogênica.

A caracterização química, física e mineralógica das amostras de solo seguiu o método descrito pela EMBRAPA (1997). Foram analisados os teores de argila (ARG), de carbono orgânico (Corg), de ferro extraído pelo citrato-ditionito bicarbonato (Fed), de alumínio total determinado pelo ácido sulfúrico (Al_2O_3), a capacidade de troca catiônica efetiva (CTCe) do solo e a composição mineralógica das amostras (Quadro 1).

Isotermas de adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn

Para o estudo da adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn, adotou-se o seguinte procedimento: transferiu-se 1,0 g de cada amostra de terra 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 Cd, Cu, Pb e Zn foram preparadas a partir dos sais $CdCl_2$, $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ e $ZnCl_2$, e em concentrações crescentes de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 10,0 $mg L^{-1}$, para Cd e Zn, e de 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 $mg L^{-1}$, para Cu e Pb. Para manter a mesma força iônica, as soluções foram preparadas com KCl 0,02 $mol L^{-1}$. A seguir, foram agitadas por 24 horas a $25 \pm 2^\circ C$ e deixadas em repouso por 12 horas. As concentrações no equilíbrio (C_e) de Cd, Cu, Pb e Zn foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. As determinações foram realizadas em quatro repetições.

Para descrever a adsorção de Cd, Cu, Pb, e Zn, i.e., a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de adsorvente (x/m), utilizaram-se os modelos de Langmüir (modelo 1) $x/m = (K_L C_e \cdot b) / (1 + K_L C_e)$ e Freundlich (modelo 2) $x/m = K_F C_e^{1/NF}$ (Sposito, 1982).

Quadro 1. Características químicas, físicas e mineralógicas de amostras superficiais das 12 unidades de solos estudados

Unidade de solo	Localidade	Prof.	Corg	ARG	Al_2O_3	Fed	CTCe	$pH_{(H_2O)}$	Composição mineralógica da fração argila ⁽¹⁾
			cm	g kg^{-1}			cmol kg^{-1}		
Latossolo Bruno (LB)	Canoinhas, SC	0-30	38,0	710	279,8	97,5	31	4,8	Caulinita > gibbsita > (VHE) > goethita > hematita > indício de quartzo
Terra Bruna (TB)	Matos Costa, SC	0-30	34,9	580	183,8	136,4	32	4,1	Caulinita > VHE > gibbsita > goethita e quartzo.
Latossolo Bruno alíco (Lba)	Ponte Serrada, SC	0-25	35,8	680	197,5	73,5	12	4,7	Caulinita > goethita > quartzo > VHE > gibbsita e indícios de illita.
Latossolo Roxo (LR)	Pinhalzinho, SC	0-25	23,8	770	207,7	109,4	41	5,2	Caulinita > hematita > VHE > quartzo e indícios de goethita, de gibbsita e de illita.
Podzólico Vermelho-Escuro (PE)	Içara, SC	0-25	13,0	100	28,5	20,1	12	4,2	Caulinita > goethita > VHE e indícios de gibbsita, de quartzo e de illita.
Latossolo Vermelho-Amarelo (LV)	Fazenda Canchin, SP	0-30	8,5	340	137,0	46,6	15	4,6	Gibbsita > caulinita > goethita > vestígios de VHE.
Latossolo Vermelho-Escuro (LE1)	São Carlos, SP	0-20	12,9	430	139,0	71,7	17	4,8	Gibbsita > caulinita > goethita > vestígios de mica e VHE.
Latossolo Vermelho-Escuro (LE2)	São Carlos, SP	0-20	7,1	140	47,0	41,6	3	4,4	Caulinita > gibbsita > hematita > VHE e vestígios de illita.
Podzólico Amarelo (PA)	Macaé, RJ	0-40	6,3	210	79,0	28,9	18	4,3	Caulinita > gibbsita > goethita > VHE > vestígios de illita.
Podzólico Vermelho-Amarelo (PV)	São Carlos, RJ	0-15	11,1	190	58,0	33,2	9	5,9	Caulinita > gibbsita > goethita > VHE
Orgânico (O)	Itaguaí, RJ	0-15	126,0	780	237,0	3,8	211	5,7	Caulinita > > mica > VHE.
Latossolo Amarelo (LA)	Maju, PA	0-09	15,3	100	29,0	2,7	15	3,9	Caulinita > > goethita.

⁽¹⁾ VHE vermiculita com hidróxi nas entrecamadas > > predominantemente.

A capacidade máxima de adsorção (b), a energia de ligação (K_L) e a capacidade-tampão máxima, obtida pelo produto da energia de adsorção pela adsorção máxima ($K_L b$), foram calculadas por meio da equação de Langmüir linearizada $Ce/(x/m) = (1/K_L \cdot b) + (1/b) Ce$, e as constantes N_F e K_F foram determinadas pela equação de Freundlich linearizada $\log(x/m) = \log K_F + (1/N_F) \log Ce$.

Análise estatística

O tratamento estatístico dos resultados foi efetuado pela análise de trilha, que consiste no estudo dos efeitos diretos e indiretos de variáveis explicativas (independentes) sobre uma variável principal (dependente), cujas estimativas são obtidas por meio de equações de regressão, em que as variáveis são previamente padronizadas. Os coeficientes da trilha, efeitos diretos e indiretos, sendo coeficientes de regressão padronizados, têm direção, podendo ser negativos ou positivos e maiores ou menores que a unidade. Esses coeficientes podem ser utilizados para comparar efeitos de caracteres mensuráveis em diferentes escalas e, por não terem unidade física, eles se assemelham aos coeficientes de correlação (Cruz & Regazzi, 1993).

Estudos sobre o desdobramento do coeficiente de correlação são feitos pela análise de trilha. A decomposição é dependente do conjunto de características estudadas, que, normalmente, são avaliadas pelo conhecimento prévio do pesquisador de suas importâncias e de possíveis inter-relações (Cruz & Regazzi, 1993).

Efetuuou-se o desdobramento dos coeficientes de correlação simples (efeito total) entre as variáveis dependentes (parâmetros da adsorção dos metais) e as variáveis independentes (características dos solos), em efeitos diretos e indiretos.

As anomalias das correlações foram verificadas pela análise de matriz de dispersão, revelando que apenas o solo orgânico apresentou valores discrepantes em relação aos demais solos.

As análises de correlação simples e a estimativa dos modelos explicativos, por regressão linear múltipla, foram realizadas no programa sistema para Análises Estatísticas e Genéticas (SAEG-UFV). Os coeficientes das equações de regressão foram testados pelo teste F. O diagnóstico de multicolinearidade entre as variáveis independentes e a obtenção dos coeficientes de trilha foi realizado no programa Análise de Modelos Biométricos Aplicados ao Melhoramento Genético (GENES-UFV).

O tratamento estatístico dos resultados foi efetuado pela análise de trilha. Efetuou-se o estudo do desdobramento do coeficiente de correlação entre variáveis dependentes, obtidas pelas isotermas de adsorção (parâmetros de adsorção), e variáveis

independentes (atributos químicos e físicos do solo) em efeitos diretos e indiretos. Estes efeitos deveriam-se à regressão linear múltipla e à correlação simples entre os valores dos parâmetros de adsorção dos metais e as características dos solos (Basta et al., 1993).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da análise de trilha, identificaram-se quais os atributos das amostras (variáveis independentes ou explicativas) que mais interferiram nos parâmetros da adsorção b , K_L e $K_L b$, obtidos do modelo de adsorção de Langmüir, e as constantes K_F e N_F , obtidas do modelo de Freundlich.

A seleção dos atributos das amostras foi feita com base nos valores dos coeficientes de correlação simples e nos coeficientes de determinação dos modelos explicativos obtidos pela análise de regressão linear múltipla. Os atributos que apresentaram os coeficientes de correlação simples mais elevados e significativos com os parâmetros obtidos das isotermas de adsorção de Langmüir e Freundlich foram: Corg, pH, ARG, CTCe e Al_2O_3 (Quadro 2). Desta forma, estes atributos foram utilizados no modelo explicativo de adsorção dos metais nas amostras estudadas

A análise da matriz de dispersão das correlações mostrou que apenas o solo orgânico apresentou comportamento distinto em relação aos demais. Este resultado deveu-se, principalmente, à diferença da natureza dos grupamentos funcionais (sítios de ligações) que, neste caso, são qualitativa e quantitativamente diferentes dos demais solos minerais utilizados.

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) 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), capacidade-tampão máxima ($K_L b$), bem como as constantes empíricas K_F e N_F de Freundlich, encontram-se no quadro 3. Verificou-se 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) e $K_L b$ (capacidade-tampão máxima) para todos os metais estudados. Esses parâmetros, por terem sido os que melhor descreveram a adsorção de Cu, Pb, Zn e Cd nas amostras, foram utilizados na análise de trilha para explicar a adsorção desses metais de acordo com os atributos selecionados.

Cobre

As variáveis explicativas que apresentaram coeficientes de correlação simples significativos com a adsorção de Cu, avaliada por K_F e $K_L b$, foram Corg, CTCe, pH, ARG e Al_2O_3 (Quadro 2).

Quadro 2. Coeficientes de correlação simples entre os parâmetros de adsorção obtidos das isotermas de Langmüir e Freundlich para cobre, chumbo, zinco e cádmio e os atributos químicos e físicos dos solos

Parâmetro de adsorção	Coeficiente de correlação simples (r)					
	Corg	CTCe	pH	ARG	Al ₂ O ₃	Fed
Cobre						
b	0,846*	0,798*	0,555*	0,692*	0,583*	-0,004
K _L	0,898*	0,814*	0,654*	0,668*	0,566*	-0,146
K _L b	0,940*	0,880*	0,649*	0,612*	0,518*	-0,221
K _F	0,905*	0,834*	0,710*	0,710*	0,607*	-0,100
N _F	-0,163	-0,261	0,315	0,314	0,330	0,380
Chumbo						
b	0,272	0,288	0,296	0,228	0,110	0,024
K _L	-0,027	-0,131	0,318	0,068	0,074	0,005
K _L b	0,512*	0,396	0,666*	0,631*	0,480	0,098
K _F	0,445	0,349	0,553*	0,705*	0,542*	0,221
N _F	-0,533*	-0,501*	-0,323	-0,575*	-0,411	-0,160
Zinco						
b	0,874*	0,938*	0,638*	0,429	0,405	-0,323
K _L	-0,004	0,181	-0,287	-0,299	-0,087	0,155
K _L b	0,617*	0,445	0,404	0,519*	0,411	-0,092
K _F	0,965*	0,955*	0,717*	0,554*	0,475	-0,276
N _F	-0,140	-0,163	-0,535*	-0,415	-0,437	-0,411
Cádmio						
b	-0,196	-0,158	0,249	0,372	0,265	0,450
K _L	0,956*	0,975*	0,614*	0,408	0,357	0,400
K _L b	0,969*	0,965*	0,647*	0,864*	0,402	-0,369
K _F	0,903*	0,816*	0,672*	0,592*	0,495*	-0,235
N _F	0,366	0,403	-0,116	0,236	-0,269	-0,600

* Significativo a 5%.

Quadro 3. Valores dos coeficientes de determinação (R²) e dos efeitos da variável residual (EVR) da análise de trilha para a capacidade de adsorção (b), energia de adsorção de Langmüir (K_L), capacidade-tampão máxima (K_Lb) e as constantes N_F e K_F de Freundlich

Valores	b	K _L	K _L b	N _F	K _F
Cobre					
R ²	0,770	0,860	0,896	0,527	0,888
EVR	0,479	0,373	0,322	0,687	0,334
Chumbo					
R ²	0,172	0,320	0,660	0,486	0,633
EVR	0,909	0,824	0,582	0,716	0,605
Zinco					
R ²	0,865	0,434	0,585	0,454	0,954
EVR	0,366	0,752	0,643	0,738	0,212
Cádmio					
R ²	0,465	0,968	0,965	0,550	0,864
EVR	0,731	0,177	0,184	0,670	0,367

Efeitos diretos sobre adsorção de Cu, expressos pela análise de trilha, foram observados para Corg e ARG, i.e, valores superiores ao EVR (Quadro 3), demonstrando que estes parâmetros são os principais fatores da variação da adsorção de cobre nas amostras dos horizontes superficiais dos 12 solos estudados. Os efeitos diretos do Corg e ARG observados foram duas vezes superiores ao efeito da variável residual (Figura 1 e Quadro 3).

A ausência de efeito direto da CTCe na adsorção de Cu demonstra, possivelmente, uma menor contribuição da adsorção não-específica, graças ao mecanismo de formação de complexos de esfera externa (sítios de troca) para solos intemperizados.

O efeito indireto do Al_2O_3 via ARG (Figura 1) caracteriza a importância da composição mineralógica desta fração, especialmente da presença dos minerais secundários caulinita e gibbsita. (Quadro 1).

A provável associação do cobre com a caulinita e a gibbsita, por meio da adsorção específica, é favorecida pelo fato de o átomo de Cu apresentar na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado (“orbital d livre”) e na camada imediatamente abaixo 18 elétrons, tornando-se bastante instável e capaz de compartilhar elétrons

facilmente. Esta característica proporciona a este elemento maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica. Esses elétrons estão presentes principalmente nos grupos funcionais carboxila e OH fenólico de substâncias húmicas, em 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.

O efeito indireto do pH via Corg e ARG (Figura 1) e a alta correlação significativa e positiva com K_F e K_{Lb} (Quadro 2) indicam a importância desse atributo químico no aumento de densidade de carga negativa, favorecendo a adsorção do Cu. 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 mostram que o principal mecanismo de adsorção de Cu nas amostras estudadas é o da formação de complexos de esfera interna, demonstrando a importância da adsorção específica na retenção de Cu.

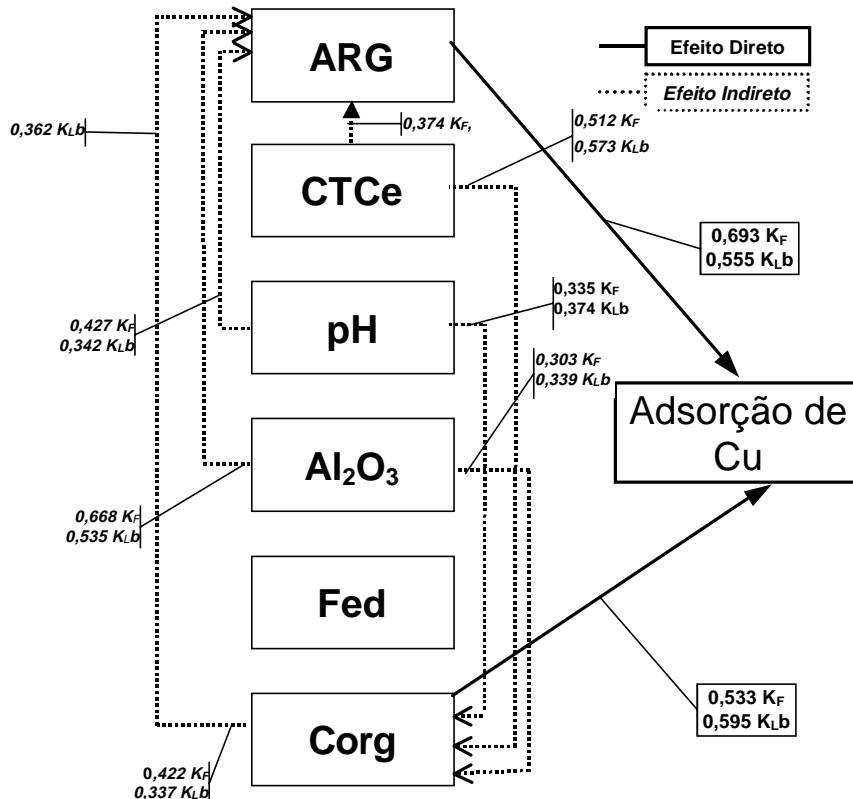


Figura 1. Diagrama explicativo com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha para as constantes Freundlich (K_F) e capacidade-tampão máxima (K_{Lb}), para Cu, em função de Corg, CTCe, pH, ARG, Al_2O_3 e Fed para amostras superficiais.

Chumbo

Na figura 2, observa-se para o Pb efeito direto apenas da fração ARG sobre os parâmetros de adsorção K_F e K_{Lb} (1,389 e 1,088, respectivamente), demonstrando ser a argila o principal responsável pela adsorção de Pb. A ausência de efeito direto da CTCe sobre K_F e K_{Lb} de Pb evidencia, conforme observado para o Cu, pequena contribuição da adsorção não-específica também para o Pb. Os efeitos indiretos de Al_2O_3 e Fed via ARG mostram que a mineralogia da argila deve ter grande influência na adsorção de Pb.

O efeito indireto do pH via ARG (Figura 2) e a correlação significativa e positiva com K_F e K_{Lb} (Quadro 2) demonstram a importância do aumento do pH na deprotonação dos sítios de Lewis para formação de complexos estáveis desse elemento.

A ausência de efeito direto do Corg sobre K_{Lb} e K_F demonstra que esse metal, nos solos estudados, apresentou maior afinidade pelo grupo funcional OH⁻ presente na superfície de caulinita, óxido, oxidrôxidos, hidrôxidos 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

urbanos, verificou que, nas doses mais elevadas de composto, houve maior afinidade desse metal pela fração óxido. Por outro lado, Basta et al. (1993) observaram o efeito direto do Corg sobre a adsorção de Pb, o que pode estar relacionado com a formação de complexos argila-Pb-matéria orgânica, conforme sugerido por Greenland (1971).

Zinco e Cádmio

Verificou-se que o parâmetro de adsorção K_F foi o que melhor descreveu a adsorção de Zn, apresentando modelo com alto valor do coeficiente de determinação (0,954) e baixo efeito da variável residual (0,212) (Quadro 3). Para o Cd, foram encontrados valores elevados de R^2 e baixos efeitos da variável residual (EVR), tanto para K_{Lb} como para K_F (Quadro 3). Efeitos diretos da ARG, Corg e CTCe sobre K_F e K_{Lb} de Zn e Cd (Figuras 3 e 4), bem como correlações significativas entre essas variáveis explicativas e os parâmetros de adsorção K_F e K_{Lb} para os mesmos elementos (Quadro 2), demonstram, de forma clara, que esses atributos são os principais responsáveis pela adsorção desses dois elementos.

Para ambos os elementos, o Corg foi a variável que mais influenciou a adsorção, evidenciado pelos maiores valores do efeito direto. O efeito direto da

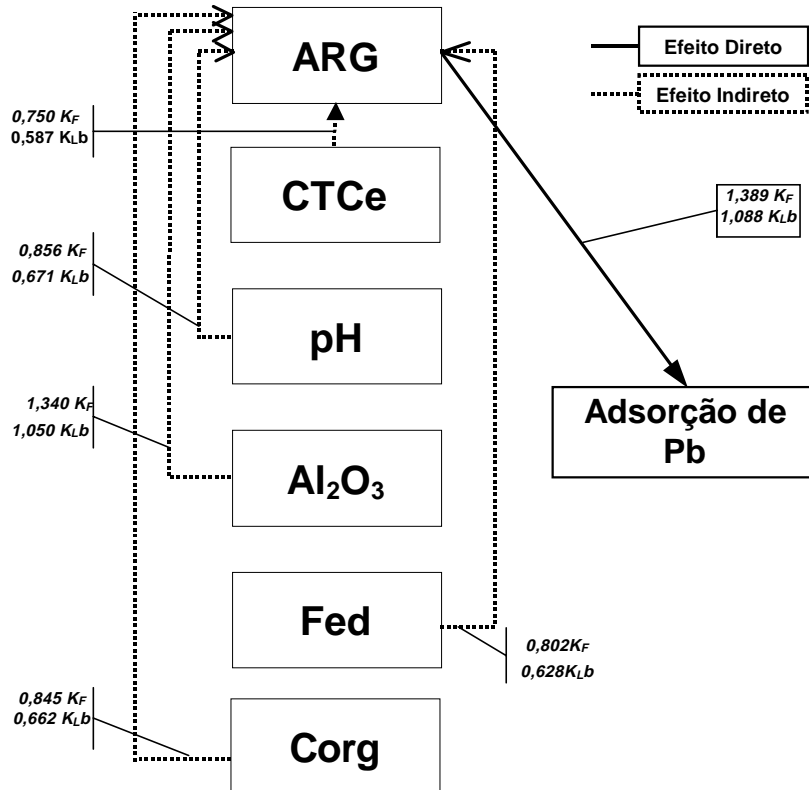


Figura 2. Diagrama explicativo com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha para as constantes Freundlich (K_F) e capacidade-tampão máxima (K_{Lb}), para Pb, em função de Corg, CTCe, pH, ARG, Al_2O_3 e Fed para amostras superficiais.

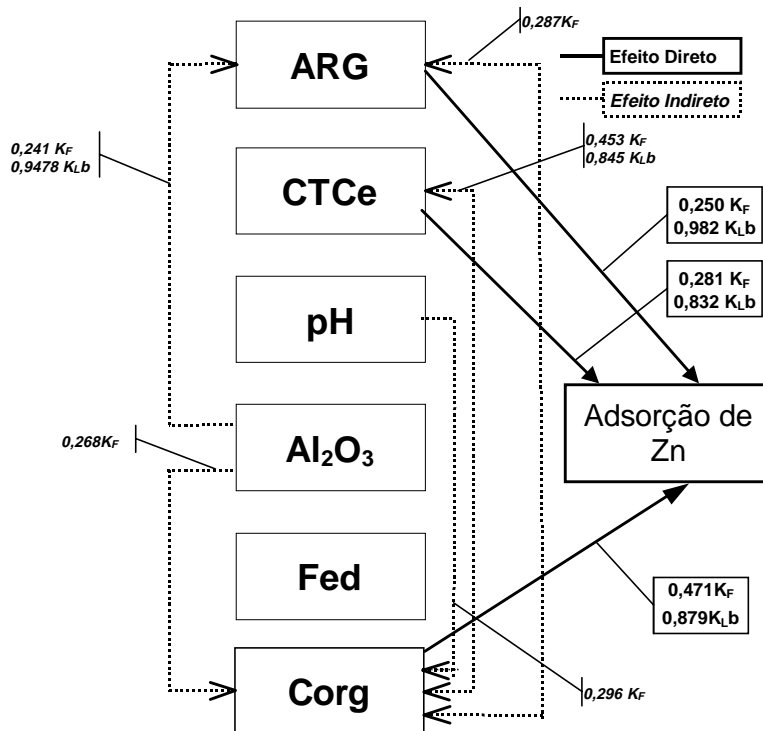


Figura 3. Diagrama explicativo com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha para as constantes Freundlich (K_F) e capacidade-tampão máxima (K_{Lb}), para Zn, em função de Corg, CTCe, pH, ARG, Al₂O₃ e Fed para amostras superficiais.

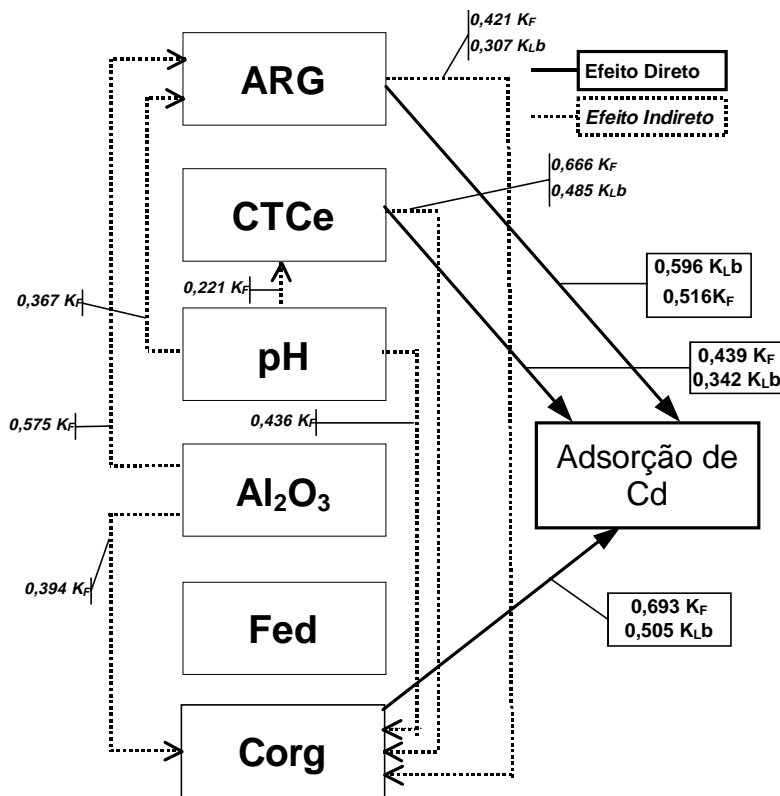


Figura 4. Diagrama explicativo com os valores dos efeitos diretos e indiretos obtidos da análise de trilha para as constantes Freundlich (K_F) e capacidade-tampão máxima (K_{Lb}), para Cd, em função de Corg, CTCe, pH, ARG, Al₂O₃ e Fed para amostras superficiais.

CTCe e indireto via Corg mostram que para esses dois elementos a adsorção não-específica pela formação de complexos de esfera externa, de menor estabilidade, exerce papel importante na retenção de Cd e Zn nos solos estudados. A adsorção mais fraca desses dois elementos em comparação ao Pb e Cu explica a maior mobilidade e biodisponibilidade

do Cd e Zn verificada por diversos autores (Perzynski & Schwab, 1993; Amaral Sobrinho et al., 1998).

Segundo Hsu (1989), metais de transição com menor afinidade pelo oxigênio (menor eletronegatividade), como, por exemplo Zn e Cd, apenas poderão liberar o H⁺ dos grupos H₂O ou OH⁻ da superfície da caulinita, oxidróxidos, hidróxidos e óxido de Fe e Al,

Quadro 4. Seqüência decrescente de K_F e K_{Lb} para Cu, Pb, Zn e Cd em amostras de horizontes superficiais dos solos estudados

Cobre						
Solo	O	LBa	LR	LB	PV	TB
K _F	1177,0 ⁽¹⁾ ± 6,7 ⁽²⁾	733,7 ± 2,9	484,1 ± 2,8	304,7 ± 5,3	262,8 ± 0,8	192,7 ± 1,1
Solo	O	LBa	LR	LB	PV	TB
K _{Lb}	3008,0 ± 33,9	1480,0 ± 9,4	551,4 ± 7,9	202,8 ± 6,0	138,1 ± 1,5	122,0 ± 1,3
Chumbo						
Solo	O	LBa	LB	LR	PA	PV
K _F	9668,0 ± 0,0	1760,0 ± 11,7	1086,0 ± 6,5	760,2 ± 1,8	525,2 ± 5,4	463,1 ± 2,5
Solo	LBa	LR	Org	PV	LB	LE ₁
K _{Lb}	1781,0 ± 3,3	1304,0 ± 6,2	1042,0 ± 0,0	712,4 ± 20,9	631,5 ± 18,0	569,4 ± 64,5
Zinco						
Solo	O	LBa	LR	PV	LA	LE ₁
K _F	484,8 ± 23,5	132,9 ± 2,1	71,9 ± 0,5	56,8 ± 1,0	49,8 ± 0,6	43,3 ± 0,3
Solo	LBa	Org	PV	LA	LE ₁	LR
K _{Lb}	1657,0 ± 69,2	472,6 ± 7,4	90,5 ± 2,6	90,0 ± 3,3	89,9 ± 0,6	87,9 ± 1,9
Cádmio						
Solo	O	LBa	LB	PV	LR	PE
K _F	685,4 ± 13,4	233,0 ± 12,8	105,9 ± 4,6	73,7 ± 1,0	71,1 ± 0,8	61,3 ± 3,0
Solo	O	LBa	LB	PV	PE	LR
K _{Lb}	739,9 ± 9,5	210,9 ± 2,4	119,0 ± 1,7	92,6 ± 1,5	75,0 ± 1,2	70,7 ± 1,1
Cobre						
Solo	LA	LE ₁	LV	PE	LE ₂	PA
K _F	175,9 ± 1,0	165,6 ± 0,6	152,1 ± 0,8	123,0 ± 1,3	103,1 ± 0,5	47,8 ± 2,5
Solo	LA	LV	PE	LE ₁	LE ₂	PA
K _{Lb}	100,4 ± 1,4	92,3 ± 1,6	81,8 ± 1,2	71,7 ± 1,1	55,9 ± 0,5	19,7 ± 1,0
Chumbo						
Solo	LE ₁	LA	TB	LV	PE	LE ₂
K _F	347,7 ± 3,0	321,0 ± 3,0	272,4 ± 3,2	263,9 ± 1,7	258,7 ± 8,3	163,0 ± 2,3
Solo	LA	PA	TB	LV	PE	LE ₂
K _{Lb}	350,0 ± 6,6	321,1 ± 6,5	269,9 ± 3,4	253,9 ± 17,8	238,3 ± 8,1	95,1 ± 3,5
Zinco						
Solo	LB	TB	PE	LE ₂	LV	PA
K _F	28,9 ± 0,2	24,0 ± 2,4	18,4 ± 0,2	18,0 ± 0,2	17,5 ± 0,3	9,8 ± 0,2
Solo	LB	TB	LE ₂	LV	PE	PA
K _{Lb}	37,9 ± 1,2	24,7 ± 7,6	17,6 ± 0,6	16,8 ± 0,5	16,0 ± 0,2	9,2 ± 0,4
Cádmio						
Solo	PA	LA	LE ₁	LV	TB	LE ₂
K _F	54,3 ± 2,8	41,0 ± 0,6	34,7 ± 0,1	22,8 ± 0,3	14,8 ± 0,5	8,9 ± 0,2
Solo	LA	PA	LE ₁	LV	TB	LE ₂
K _{Lb}	54,8 ± 2,9	51,2 ± 2,6	33,9 ± 0,6	29,3 ± 0,5	17,6 ± 0,7	7,6 ± 0,3

⁽¹⁾ Média de 4 repetições. ⁽²⁾ Erro-padrão da média.

em valores mais elevados de pH, originando complexos na superfície da caulinita e gibbsita do tipo Al-OH-M. Os efeitos indiretos do pH na adsorção de Zn e de Cd corroboram esta hipótese (Figuras 3 e 4).

Capacidade de adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn nas diversas classes de solos

No quadro 4, observa-se, de modo geral, que o solo orgânico apresentou os maiores valores de K_F e K_Lb , em decorrência, provavelmente, dos teores mais elevados de carbono (Quadro 4). Isto indica que a redução da matéria orgânica dos solos, pelo uso agrícola, pode provocar queda acentuada na adsorção dos metais.

Dentre os solos minerais, os valores mais elevados de K_F e K_Lb para Cu, Pb, Zn e Cd foram observados em Latossolo Bruno álico (LBa), Latossolo Bruno (LB) e Latossolo Roxo (LR). Esses solos revelaram os teores mais elevados de ARG e Corg (Quadro 1). Por outro lado, o Podzólico Amarelo (PA) e o Latossolo Vermelho-Escuro (LE₂), com menores teores de ARG e Corg, apresentaram os menores valores de K_F e K_Lb , concordando com os resultados da análise de trilha.

A influência do pH na adsorção dos metais estudados pode ser observada pelos valores relativamente elevados de K_F e K_Lb para o Podzólico Vermelho-Amarelo (PV). Esse solo apresenta pH 5,9 e 190 g kg⁻¹ de ARG e 11,1 g kg⁻¹ de Corg, atingindo o valor mais elevado de pH dentre os solos estudados (Quadro 1). Esse resultado caracteriza, de forma clara, a importância do pH na deprotonação dos sítios de troca e de "Lewis", otimizando a adsorção específica e não-específica de metais pesados. A Terra Bruna (TB), de maneira geral, apresenta valores relativamente baixos de K_F e K_Lb para os quatro elementos, embora os teores de ARG e Corg sejam, em ordem decrescente, o 5º e 4º, respectivamente. Uma possível explicação para esse fato poderia ser atribuída ao baixo valor de pH deste solo (Quadro 1).

Os valores mais elevados de Al₂O₃ presentes nos solos: Orgânico (O), Latossolo Bruno álico (LBa) e Latossolo Bruno (LB) contribuem, provavelmente, para os valores mais elevados de K_F e K_Lb nesses solos e menores no Podzólico Vermelho-Amarelo (PV) e Latossolo Vermelho-Escuro (LE₂), demonstrando, de forma inequívoca, a importância da caulinita e da gibbsita na adsorção específica de metais pesados. Conforme discutido anteriormente, o grupo funcional hidroxila presente na superfície da caulinita e gibbsita exerce papel importante na adsorção desses metais pela formação de complexos de esfera interna.

CONCLUSÕES

1. A análise de trilha mostrou-se uma ferramenta importante no estudo do comportamento dos metais pesados no solo.

2. As constantes K_F , da isoterma de Freundlich, e a capacidade-tampão máxima (K_Lb), de Langmuir, foram os parâmetros que melhor descreveram a adsorção dos metais nos solos intemperizados estudados.

3. As variáveis que mais contribuíram na magnitude de adsorção dos metais pesados no solos foram: carbono orgânico, capacidade de troca catiônica efetiva, pH e argila.

LITERATURA CITADA

- 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. R. Bras. Ci. Solo, 22:345-353, 1998.
- BARROW, N.J. The description of phosphorus adsorption curves. Soil Sci., 29: 447-462, 1978.
- BASTA, N.T.; PANTONE, D.J. & TABATABAI, M.A. Path analysis of heavy metal adsorption by soil. Agron. J., 85:1054-1057, 1993.
- 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. R. Ci. Rural, 29:21-26, 1999.
- CRUZ, C.D. & REGAZZI, A.J. Análise de Trilha. In: CRUZ, C.D. & REGAZZI, A.J., eds. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993. p.77-90.
- 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.
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. Soil Sci. Soc. Am. J., 55:1143-1149, 1991.
- GREENLAND, D.J. Interaction between humic and fulvic acids and clay soils. Sci., 111:34-41, 1971.
- GUNARY, D. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. Soil Sci., 21:72-77, 1970.
- HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.
- MAZUR, N. Biossignificância de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduo sólido urbano. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 135p. (Tese de Doutorado)
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge soils. Eur. J. Soil Sci., 45:419-429, 1994.
- NAIDU, R.; SUMMER, M.E. & HARTER, R.D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils. Environ. Geochem. Health, 20:5-9, 1998.

- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmüir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
- PIERZYNSKI, G.M. & SCHWAB, A.P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *J. Environ. Qual.*, 22:247-254, 1993.
- SPARK, K.M.; WELLS, J.D. & JOHNSON, B.B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.*, 46:633-640, 1995.
- SPOSITO, G. On the Langmüir equation in the interpretation of adsorption phenomena. II. The two-surface Langmüir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1174-1252, 1982.

