

# SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

## ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO POR AMOSTRAS DE LATOSSOLOS PRÉ-TRATADAS COM FÓSFORO<sup>(1)</sup>

M. A. P. PIERANGELI<sup>(2)</sup>, L. R. G. GUILHERME<sup>(3)</sup>, N. CURI<sup>(3)</sup>,  
S. J. ANDERSON<sup>(4)</sup> & J. M. LIMA<sup>(3)</sup>

### RESUMO

O movimento de elementos-traço nos solos está intimamente associado aos fatores que contribuem para sua retenção na fase sólida; dentre esses fatores, destaca-se a presença de ânions adsorvidos. Neste trabalho, avaliou-se o efeito do pré-tratamento do solo com P sobre a adsorção e dessorção de Cd, Cu e Pb em amostras dos horizontes A e B de dois solos: Latossolo Vermelho-Amarelo ácrico típico (LVAw) e Latossolo Vermelho ácrico típico (LVw). O pré-tratamento com P consistiu na reação das amostras de solo, durante 72 h, com  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10,75 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução de 1:1,5). Para a adsorção dos metais, amostras de solo tratadas e não tratadas com P foram inicialmente pré-equilibradas com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  5 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução 1:67, pH 5,5) e colocadas para reagir, individualmente, com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  na concentração de 0,45 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução final 1:100). O pré-tratamento com P aumentou a adsorção de todos os metais, com maior incremento nas amostras dos horizontes B. O aumento da adsorção com o tratamento com P indica que a presença de P nesses solos contribui para reduzir a disponibilidade dos metais Cd, Cu e Pb. A quantidade adsorvida segue a seqüência  $\text{Pb} \geq \text{Cu} \gg \text{Cd}$ . Com relação à fração de metal dessorvida ( $\text{metal}_{\text{dessorvido}}/\text{metal}_{\text{adsorvido}}$ ), esta foi menor nas amostras previamente tratadas com P para Pb, sendo a dessorção de Cu não influenciada pelo tratamento com P.

**Termos de indexação:** ligante inorgânico, metais pesados, imobilização de cádmio, cobre e chumbo, sorção, poluição do solo.

<sup>(1)</sup> Trabalho apresentado no 7th ICOBT (7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala, Sweden, 15-19 June, 2003. Recebido para publicação em outubro de 2002 e aprovado em janeiro de 2004.

<sup>(2)</sup> Professor Visitante da Universidade Estadual do Mato Grosso, UNEMAT, Caixa Postal 92, CEP 78250-000 Pontes e Lacerda (MT). E-mail: mapp2@terra.com.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). Bolsista do CNPq. E-mails: guilherm@ufla.br; niltcuri@ufla.br; jmlima@ufla.br

<sup>(4)</sup> Earth Systems Sci. and Policy, CSUMB, 100 Campus Ctr., Seaside, CA 93955-8001. E-mail: sharon\_anderson@csumb.edu

**ABSTRACT:** *CADMIUM, COPPER, AND LEAD ADSORPTION AND DESORPTION IN OXISOL SAMPLES PRE-TREATED WITH PHOSPHORUS*

*The movement of trace elements in soils is closely related to factors that contribute to their retention in the solid phase, for instance adsorbed anions. In the present work, it was evaluated the effect of phosphorus (P) pre-treatment on adsorption and desorption of Cd, Cu, and Pb in A and B horizon samples of two Latosol (Oxisols): a Yellow-Red Latosol and a Dark-Red Latosol. The P pre-treatment consisted of reacting soils samples for 72 h with 10.75 mmol L<sup>-1</sup> Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (soil:solution ratio of 1:1.5). For adsorbing the metals, samples of pre-treated and non pre-treated soil material were pre-equilibrated with 5 mmol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (soil:solution ratio of 1:67; pH 5.5), and then reacted, individually, with 0.450 mmol L<sup>-1</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, or Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (final soil:solution ratio of 1:100). Phosphorus pre-treatment increased the adsorption of all metals, particularly in B-horizon samples. The increased adsorption indicates that the presence of P in these soils may contribute to reduce Cd, Cu and Pb availability. The amount of metal adsorbed followed the sequence Pb ≥ Cu >> Cd. Regarding the fraction of desorbed metal (desorbed metal/adsorbed metal), it was smaller in the previously P treated samples, except for Cu, whose desorption was not influenced by the pre-treatment with P.*

*Index terms: inorganic ligand, P, Cd, Cu, and Pb immobilization, sorption, soil pollution.*

## INTRODUÇÃO

Elementos-traço ocorrem naturalmente nos solos e alguns deles, tais como: Cu, Zn e Co, desempenham importante papel na nutrição de plantas e animais, enquanto outros, como Cd, Pb, As e Se, exercem efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Na maioria das vezes, estes elementos estão presentes nos solos em concentrações que não oferecem risco para o ambiente. Todavia, nas últimas décadas, atividades antropogênicas têm elevado, substancialmente, a concentração de alguns elementos-traço em diversos ecossistemas (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Tradicionalmente, o enriquecimento do solo com estes elementos se relaciona com as atividades industriais e mineradoras (Alloway, 1990). No entanto, vários trabalhos (Amaral Sobrinho et al., 1992; Lima, 2001) têm destacado a presença de alguns destes elementos, dentre eles Cd, Cu e Pb, em alguns materiais usados para melhoria das condições químicas e físicas dos solos. Assim, a aplicação de calcário, lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, resíduos industriais, pesticidas e aterros sanitários são exemplos de práticas que podem, eventualmente, elevar a concentração de elementos-traço nos solos (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Nos solos, a mobilidade destes elementos depende, fundamentalmente, das reações de adsorção e dessorção que ocorrem entre eles e os componentes sólidos do sistema. Estas reações são influenciadas por vários fatores, merecendo destaque a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (Alloway, 1990; McBride, 1994).

A adsorção de fosfatos em sistemas com predomínio de cargas positivas, por exemplo, horizonte B de alguns Latossolos, aumenta a carga líquida negativa e promove a elevação da adsorção de Cu (Guilherme & Anderson, 1998). Já, em sistemas com carga líquida negativa, por exemplo, horizonte A de Latossolos, o efeito da adsorção de fosfatos sobre a carga líquida é menor (Lima et al., 2000).

Um ânion, quando adicionado ao solo antes do metal (M = Cd, Cu, Pb, etc), como, por exemplo, por meio de fertilização fosfatada antes da aplicação de fungicida cúprico, poderá ligar-se aos óxidos (S) de Fe ou Al presentes, alterar a carga líquida superficial de positiva para negativa (Chorover, 1997) e promover a formação de complexos ternários do tipo S-fosfato-M<sub>complexos</sub> (Kuo, 1986; McBride, 1994; Guilherme & Anderson, 1998). Efeitos benéficos de fosfato na redução de injúrias provocadas por fungicidas cúpricos são relatados na literatura (Chaney & Giordano, 1977).

A influência de substâncias inorgânicas, especialmente fosfatos, na adsorção e dessorção de Cd em solos é reportada por Krishnamurti et al. (1999), os quais constataram que a fertilização fosfatada poderia aumentar a disponibilidade deste elemento nos solos. Em solos que receberam lodo de esgoto, Gonzalez et al. (1992) verificaram redução da biodisponibilidade de Cd na presença de argila rica em fosfato. Trabalhando com cinzas que continham altos teores de elementos-traço, provenientes de resíduos urbanos, Crannell et al. (2000) verificaram, após tratamento do resíduo com fosfato, redução da fração de metal disponível para lixiviação em cerca de 14 % para Cd, 98 % para Cu e 99 % para Pb. Também, Boisson et al. (1999)

relataram diminuição na quantidade trocável de Zn, Pb, Cu e Cd, em amostras de solos contaminados, tratados com hidroxiapatita. Segundo Cotter-Howells & Caporn (1996) e Ma (1996), o uso de fosfatos em solos contaminados com Pb pode reduzir a biodisponibilidade deste elemento, graças à formação de fosfato de Pb (por exemplo, piromorfita).

A elevação da adsorção de Zn, Cd e Cu por óxidos de Fe e de Al, baixa ou moderadamente enriquecidos com fosfato, tem sido verificada (Bolland et al., 1977; Kuo & McNeal., 1984; McBride, 1985). Entretanto, a extrapolação desses resultados obtidos com sorventes puros para sistemas naturais heterogêneos é duvidosa. Tal incerteza decorre da íntima associação da matéria orgânica com os grupos funcionais dos óxidos metálicos nos solos. Além disso, de acordo com Guilherme & Anderson (1998), os óxidos puros sintéticos não são bons modelos para óxidos pedogênicos.

Além de aumentar a adsorção e, conseqüentemente, diminuir a mobilidade e biodisponibilidade de Cd, Cu e Pb em solos, resíduos e outros sistemas, o P é, principalmente, usado para induzir a formação de compostos insolúveis desses metais (Ma et al., 1993; Crannell et al., 2000). De acordo com Nriagu (1984), fosfatos de Pb e Zn têm solubilidade de várias ordens de magnitude menor que análogos carbonatos e sulfatos. Dentro desta premissa, o uso de fosfatos como aditivos para remediação, *in situ*, de solos contaminados com Cd, Cu e Pb tem sido muito pesquisado nos últimos anos (Ma et al., 1993; Xu et al., 1994; Cotter-Howells, 1996; Laperche et al., 1996; Boisson et al., 1999). No entanto, para a formação de fosfatos de metal, é preciso que o P esteja presente como íon fosfato livre,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , na solução do solo (Cotter-Howells & Caporn, 1996). Segundo esses autores, até mesmo o fosfato que está disponível para as plantas poderia, por meio de vários mecanismos (Häeusling & Marschner, 1989; Jayachandran et al., 1992), combinar com alguns elementos-traço formando fosfatos de metais. Um dos aspectos interessantes da formação de fosfatos de metais para imobilização desses elementos é que, segundo Nriagu (1984), os fosfatos de metais são estáveis com relação ao pH, Eh e diagênese mineral.

O efeito da pré-adsorção de fosfatos na retenção dos metais Pb e Cd, em solos tropicais, com alta capacidade de retenção de P é desconhecido. No entanto, como pode ser visto, a utilização do P na redução da mobilidade de metais em áreas já contaminadas é amplamente relatada na literatura, tendo o P a capacidade de amenizar os efeitos tóxicos de Cu, Pb e Cd, dentre outros elementos, tanto por aumentar a adsorção, quanto por possibilitar a formação de compostos insolúveis. Sendo assim, a presença de P em áreas sujeitas a receber quantidades elevadas destes elementos poderia ser útil para minimizar a lixiviação e biodisponibilidade destes elementos, viabilizando, assim, o descarte de

resíduos contaminados nos solos, quando não houver outras alternativas econômicas e ambientalmente mais viáveis.

Tendo em vista a importância do conhecimento dos fatores que atuam na retenção e, ou, imobilização de Cd, Cu e Pb em solos, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do pré-tratamento com P sobre a adsorção e dessorção desses elementos em amostras dos horizontes A e B de dois Latossolos com teores de argila e óxidos de Fe semelhantes.

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho-Amarelo ácrico típico (LVAw) e de um Latossolo Vermelho ácrico típico (LVw) (EMBRAPA, 1999) foram coletadas próximo a São João Del Rei, na zona fisiográfica Campos das Vertentes, em Minas Gerais, Brasil (latitude 21 ° 20 ' S; longitude 44 ° 30 ' W). Estes solos, originados de rochas metapelíticas pobres, apresentam teores de argila e de óxidos de Fe semelhantes (Quadro 1). Informações sobre os métodos usados para a caracterização química, física e mineralógica destes solos podem ser encontradas em Guilherme & Anderson (1998) e Lima & Anderson (1997).

Amostras de cada solo foram colocadas para reagir com  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  na concentração de 10,75 mmol L<sup>-1</sup> em uma relação solo:solução de 1:1,5 (m:v) (adição de 1 g kg<sup>-1</sup> de P no solo). As amostras permaneceram reagindo por 72 h, alternando-se 12 h de agitação e 12 h de repouso. Após esse tempo, elas foram centrifugadas durante 30 min a 3.000 rpm (1.609,72 g) para sedimentar os colóides maiores que 0,45 µm. O excesso de solução foi removido da amostra e a concentração de P no sobrenadante foi medida colorimetricamente ( $C_{e1}$ ), conforme EMBRAPA (1997). Os frascos, com o resíduo remanescente após a centrifugação, foram pesados para determinar a massa da solução residual.

Posteriormente, estes resíduos foram lavados com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  5 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução 1:2, m:v) para extração do P prontamente dessorvido, cuja concentração também foi determinada colorimetricamente ( $C_{e2}$ ), conforme foi supracitado. A quantidade de P adsorvida (média de 30 mmol kg<sup>-1</sup> de P no solo para cada amostra) foi calculada pela expressão:  $P_{\text{adsorvido}} = [P_{\text{adicionado}} - (C_{e1}/V_1 + C_{e2}/V_2)]/\text{kg solo}$ , em que  $V_1$  (L) é o volume da solução adicionada para a realização da adsorção de P e  $V_2$  (L) é a solução adicionada para a obtenção do P prontamente dessorvido mais o restante de solução que ficou retida junto à massa de solo, após a retirada do sobrenadante para determinação do P adsorvido. As pastas de solo, obtidas após a lavagem com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  5 mmol L<sup>-1</sup>, foram secas ao ar, tendo sido os torrões

**Quadro 1. Atributos físicos, químicos e mineralógicos e eletroquímicos de amostras dos Latossolos estudados**

Solo	Argila	CO <sup>(2)</sup>	Fe <sub>DCB</sub>	Fe <sub>ox</sub>	Fe <sub>ox</sub> /Fe <sub>DCB</sub>	Ct	Gb	Gt:Hm	ASE	ΔpH	PESN	
											Sem P	Com P
		g kg <sup>-1</sup>				- g kg <sup>-1</sup> argila -			m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>			
LVA <sub>WA</sub> <sup>(1)</sup>	711	15,8	101	1,20	0,0108	480	375	10,2	54 ± 3	-	4,3	3,8
LVA <sub>WB</sub>	721	9,2	114	0,59	0,0052	480	400	8,3	54 ± 2	1,1	6,2	5,3
LV <sub>WA</sub>	691	18,8	99	1,88	0,0190	350	510	5,0	64 ± 5	-	4,3	4,0
LV <sub>WB</sub>	753	11,0	114	0,65	0,0057	350	510	4,1	63 ± 2	0,65	6,1	5,8

Fonte: Adaptado de Guilherme & Anderson (1998); Lima & Anderson (1997).

<sup>(1)</sup> LVA<sub>W</sub> = Latossolo Vermelho-Amarelo ácrico típico; LV<sub>W</sub> = Latossolo Vermelho ácrico típico; os índices A e B indicam os horizontes. <sup>(2)</sup> CO = Carbono orgânico; Fe<sub>DCB</sub> e Fe<sub>ox</sub> = Ferro extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio, respectivamente; Ct = caulinita; Gb = gibbsita; Gt:Hm = relação goethita:hematita; ASE = área superficial específica.; ΔpH = pH<sub>KCl</sub> - pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; PESN = ponto de efeito salino nulo.

triturados e peneirados em malha de 2 mm. Esse material constituiu as amostras pré-tratadas com P.

Para a adsorção de Cd, Cu ou Pb, foram colocadas 0,3 g das amostras de solos não tratadas e pré-tratadas com P (conforme anteriormente descrito), em triplicata, em suspensão com Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução 1:67, m:v) e tiveram o pH ajustado para 5,5 (± 0,2) com solução de Ca(OH)<sub>2</sub> 11,12 mmol L<sup>-1</sup>. Em seguida, foram adicionadas, individualmente em cada amostra, soluções de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nas concentrações de 0,45 mmol L<sup>-1</sup>, visando obter uma concentração inicial de cada metal equivalente a 0,15 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução final 1:100, m:v). Após 72 h de reação, alternando-se 12 h de agitação e 12 h de repouso, as amostras foram centrifugadas em temperatura ambiente a 1.609,72 g durante 20 min e o sobrenadante coletado para determinação do teor dos metais por espectrofotometria de absorção atômica de chama. A quantidade de metal adsorvida foi calculada pela diferença entre a quantidade de metal adicionada e a quantidade remanescente na solução de equilíbrio.

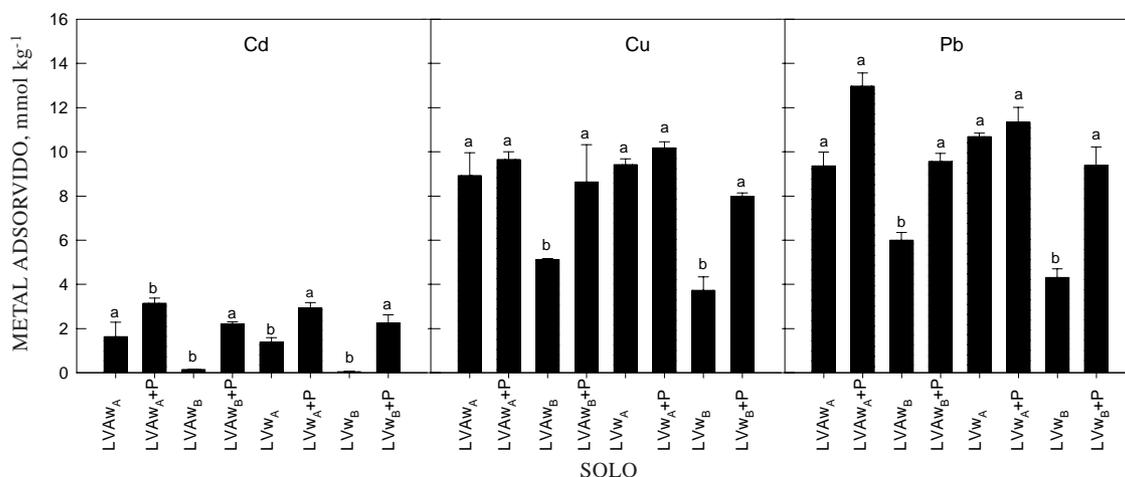
Ao resíduo remanescente do experimento de adsorção com os metais, o qual foi pesado para determinação do volume de solução e da massa de solo retida, foram adicionados 30 mL de solução de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup> (pH ajustado para 5,5 com solução de Ca(OH)<sub>2</sub> 11,12 mmol L<sup>-1</sup>) para a dessorção dos metais nas amostras de solo, repetindo-se o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e repouso realizado durante a adsorção. As amostras foram, então, centrifugadas, conforme já descrito, e o sobrenadante foi coletado para leitura da concentração dos metais. As quantidades de Cd, Cu e Pb dessorvidas foram calculadas, descontando-se a quantidade de cada metal retida na solução, após a retirada do sobrenadante no experimento de adsorção dos metais.

No decorrer do experimento, foram mantidas amostras-controle, nas quais o pH era medido diariamente. Elevações do pH indicariam alterações nas condições redox do meio, o que poderia interferir nos resultados.

O delineamento experimental foi em esquema fatorial (4 x 2 x 3) inteiramente casualizado, sendo: 4 amostras de solos (dois solos, horizontes A e B), duas situações (pré-tratadas e não tratadas com P) e 3 metais (Cd, Cu ou Pb). Estatisticamente, analisou-se o efeito do tratamento com P e dos solos e respectivos horizontes sobre as quantidades adsorvidas e dessorvidas de Cd, Cu ou Pb.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que a adsorção, tanto nos solos tratados com P quanto nos não tratados, segue a seqüência Pb ≥ Cu >> Cd (Figura 1). Vale ressaltar que a comparação ora realizada só é pertinente, porque foram utilizadas, nos experimentos, iguais concentrações molares dos três metais, os valores estão expressos em mmol kg<sup>-1</sup> e, na reação em questão, Cu e Pb estão na forma divalente (Cd tem somente valência 2). Tal fato não seria possível se se optasse pela notação em mg do metal adsorvido por kg de solo, uma vez que a massa atômica difere significativamente entre eles. Ressalta-se que o Cd foi muito pouco adsorvido nas amostras do horizonte B não tratadas com P. O Pb foi ligeiramente mais adsorvido que o Cu, notadamente nas amostras não tratadas com P. Para os mesmos horizontes e mesma condição de solo (isto é, tratados ou não tratados com P), tanto a adsorção de Cd quanto a de Cu e Pb não diferiram estatisticamente entre os solos, exceto para Pb, nas amostras de horizontes B não tratadas com P. Nessas, o LV<sub>WB</sub> adsorveu menor quantidade de Pb que o LVA<sub>WB</sub>.



**Figura 1. Quantidade adsorvida dos metais Cd, Cu e Pb por amostras de Latossolos, tratadas e não tratadas com fósforo, suspensas em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  5  $\text{mmol L}^{-1}$  (pH 5,5, relação solo:solução 1:67), após colocadas para reagir, individualmente, com  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,45  $\text{mmol L}^{-1}$  (relação solo:solução final 1:100). (LVAw = Latossolo Vermelho-Amarelo ácrico típico; LVw = Latossolo Vermelho ácrico típico; os índices A e B indicam os horizontes e P as amostras tratadas com fósforo). Colunas seguidas da mesma letra, para um mesmo metal, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %. Barras acima das colunas indicam o erro-padrão da média (n = 3).**

Maiores quantidades adsorvidas dos três metais, observadas nas amostras do horizonte A, de ambos os solos, exceto Pb no LVAw, cuja quantidade adsorvida não diferiu entre os horizontes, provavelmente, estão relacionadas com a maior carga líquida negativa presente no horizonte A, quando comparadas às do horizonte B, haja vista o balanço de carga positivo apresentado por estes (Quadro 1). O ponto de efeito salino nulo (PESN) do horizonte A dos dois solos, menor que no horizonte B (4,3 vs 6,2), também constitui uma evidência da maior quantidade de cargas negativas nestes. Contribui para isso, sem dúvida, a maior quantidade de carbono orgânico presente neste horizonte [cerca de 1,7 vez mais que o correspondente horizonte B (Quadro 1)]. As correlações observadas entre a quantidade de metal adsorvida e carbono orgânico e PESN corroboram esta afirmação (Quadro 2). A menor quantidade de metal adsorvida nas amostras dos horizontes B, por outro lado, provavelmente, está relacionada com a maior quantidade de cargas positivas destes (Lima & Anderson, 1997; Lima et al., 2000). O aumento da quantidade adsorvida observada nas amostras tratadas com P, o qual ocupa os sítios com carga positiva, viabiliza esta possibilidade. Na literatura, é relatado que o P é capaz de neutralizar parcial ou totalmente ou, até mesmo, reverter a carga positiva predominante na superfície de óxidos de Fe e de Al, em condições de solos ácidos (Wann & Uehara, 1978; Chorover et al., 1997; Lima et al., 2000).

O pré-tratamento dos solos com P promoveu incrementos médios na quantidade adsorvida de 2,4;

1,1 e 1,2 vezes nas amostras do horizonte A e de 31,0; 2,0 e 1,9 vezes nas amostras do horizonte B para Cd, Cu e Pb, respectivamente. Observaram-se os maiores incrementos no horizonte B, notadamente para o metal Cd. Com relação a este metal, no entanto, mesmo nas amostras tratadas com P, a percentagem adsorvida foi sempre muito baixa (cerca de 17 %). Krishnamurti et al. (1999) verificaram redução na adsorção de Cd com a presença de P. Todavia, a comparação dos resultados é dificultada por causa das diferentes condições experimentais, uma vez que no referido trabalho as soluções que continham Cd e P foram adicionadas simultaneamente às amostras de solo.

As maiores quantidades adsorvidas verificadas para o Cu e Pb, tanto nas amostras tratadas quanto nas não tratadas com P, estão de acordo com os dados da literatura os quais reportam alta afinidade dos solos para com Cu (Abd-Elfattah & Wada, 1981; Guilherme & Anderson, 1998) e Pb (Abd-Elfattah & Wada, 1981; Matos et al., 1996; Pierangeli et al., 2001a). Isso pode estar relacionado com o fato de serem os metais Pb (Abd-Elfattah & Wada, 1981; Pierangeli et al., 2001b) e Cu (Abd-Elfattah & Wada, 1981; Matos et al., 1996; Guilherme & Anderson, 1998) adsorvidos de forma específica na maioria dos solos. Maior tendência para hidrolizar e maior eletronegatividade de Cu e Pb ajudam a explicar a maior afinidade destes para com os solos (McBride, 1994) em relação ao Cd. Altos teores de Cd na solução do solo em áreas agrícolas, mesmo na presença de alto P e N, indicando baixa afinidade de alguns solos para com o Cd, são relatados na

**Quadro 2. Coeficientes de correlação de Pearson entre a quantidade de metal adsorvida por dois Latossolos ácidos, tratados e não tratados com fósforo, e alguns de seus atributos químicos, físicos e mineralógicos**

Atributo <sup>(1)</sup>	Amostra não tratada com P			Amostra pré-tratada com P		
	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb
Argila	-0,80	-0,89	-0,89	-0,66	-0,70	-0,66
Carbono orgânico	0,92*	0,92*	0,90*	0,88	0,99**	0,94*
Fe <sub>D<sub>DCB</sub></sub>	-0,98**	-0,98**	-0,97*	-0,95*	-0,97*	-0,96*
Fe <sub>ox</sub>	0,86	0,89	0,87	0,78	0,93*	0,85
Fe <sub>ox</sub> /Fe <sub>D<sub>DCB</sub></sub>	0,82	0,86	0,84	0,73	0,91*	0,82
Caulinita	0,05	0,07	0,11	0,04	-0,29	-0,13
Gibbsita	-0,15	-0,15	-0,19	-0,16	0,18	0,01
Gt:Hm	0,33	0,33	0,37	0,34	-0,00	0,17
Área sup. específica	0,02	-0,01	-0,05	-0,07	0,33	0,17
PESN	-0,99**	-0,97*	-0,97*	-0,94*	-0,86	-0,90*

<sup>(1)</sup> Fe<sub>D<sub>DCB</sub></sub> e Fe<sub>ox</sub> = Ferro extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio, respectivamente; Gt:Hm = relação goethita:hematita; PESN = ponto de efeito salino nulo. \*\*, \* significativos a 1 e 5 %, respectivamente.

literatura (Taylor & Percival, 2001). No entanto, Dias et al. (2001) verificaram forte interação específica (interpretação com base na isoterma do tipo H-High apresentada pelo mesmo) entre as partículas de um Nitossolo Vermelho eutroférrico e o Cd.

Prováveis mecanismos para explicar o aumento da retenção e, ou, imobilização dos metais, na presença de P, incluem: (a) formação de fosfatos de metais (Nriagu, 1984; Crannell et al., 2000); (b) aumento da carga líquida negativa (McBride, 1994) e (c) disponibilização de grupos fosfatos de superfície, nos quais os metais podem-se ligar formando complexos ternários (Kuo, 1986; McBride, 1994; Guilherme & Anderson, 1998).

Considerando que o aumento da carga líquida negativa tenha sido um dos fatores responsáveis pelo aumento da adsorção de Cd, Cu e Pb, o qual pode ser inferido pela diminuição do PESN nas amostras tratadas com P (Quadro 1), o menor incremento na adsorção, observado nas amostras do horizonte A, pode ser explicado com base em Lima et al. (1997), para os quais, o efeito da adsorção de fosfatos sobre a carga líquida é menor no horizonte A. O aumento na adsorção de Cd em amostras de goethita pré-tratada com P foi atribuído, por Wang & Xing (2002), à redução do ponto de carga zero ( $\approx$  PESN) promovido pelo tratamento.

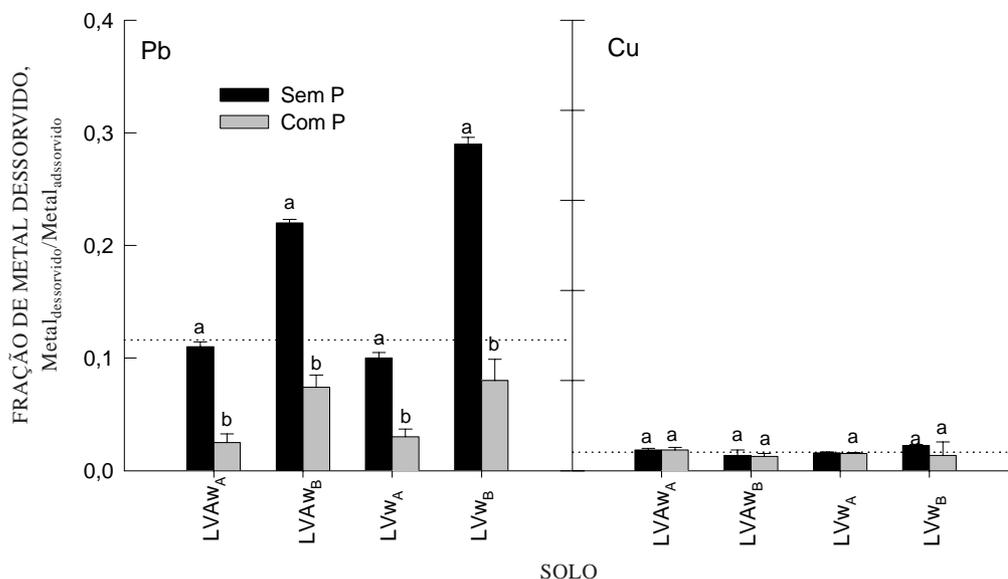
No entanto, conforme Skopp (1986), é difícil e complicado, com base em simples experimentos de adsorção, tais como os deste trabalho, fazer considerações a respeito dos mecanismos envolvidos nas reações de equilíbrio. Além das propriedades adsorventes dos múltiplos componentes dos solos, as interações entre eles, bem como o efeito competitivo dos vários íons presentes, também precisam ser consideradas.

A fração de Cu e Pb dessorvida ( $\text{Metal}_{\text{dessorvida}}/\text{Metal}_{\text{adsorvida}}$ ) (Figura 2) foi sempre muito pequena (em média, < 10 e < 20 %, para Cu e Pb, respectivamente), sendo o Cu dessorvido de maneira semelhante em todas as amostras de solos, tratadas e não tratadas com P. O Pb, no entanto, apresentou uma fração dessorvida significativamente menor (em média, 3,5 vezes) nas amostras tratadas com P. Baixas quantidades dessorvidas de Cu e Pb podem indicar a formação de complexos de esfera interna, os quais requerem alta energia de ativação para a dessorção (McBride, 1989). A quantidade dessorvida de Cd ficou abaixo do nível de detecção do aparelho de absorção atômica de chama.

O fato de a quantidade de metal adsorvido ser sempre maior nas amostras tratadas com P indica que a adição de fosfatos, em áreas que estão sujeitas a receber resíduos que contenham Cd, Cu e Pb, pode ser efetiva na prevenção da lixiviação e biodisponibilização destes elementos, ainda que os mecanismos responsáveis pelo aumento da retenção não sejam totalmente entendidos.

## CONCLUSÕES

1. O pré-tratamento com P proporcionou aumento na adsorção de Cd, Cu e Pb, sendo o incremento muito maior nas amostras do horizonte B dos Latossolos estudados.
2. A quantidade adsorvida seguiu a seqüência  $\text{Pb} \geq \text{Cu} \gg \text{Cd}$ .
3. O pré-tratamento com P reduziu a fração de Pb dessorvida, o mesmo não se verificando para o Cu.



**Figura 2. Fração dessorvida ( $\text{Metal}_{\text{dessorvido}}/\text{Metal}_{\text{adsorvido}}$ ), por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  5  $\text{mmol L}^{-1}$ , dos metais Pb e Cu, de amostras de Latossolos, tratadas e não tratadas com fósforo, submetidas previamente à adsorção, individualmente, de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,45  $\text{mmol L}^{-1}$  (LVAw = Latossolo Vermelho-Amarelo ácrico típico; LVw = Latossolo Vermelho ácrico típico; os índices A e B indicam os horizontes e P as amostras tratadas com fósforo). Colunas seguidas da mesma letra, para um mesmo solo, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %. Barras acima das colunas indicam o erro-padrão da média (n = 3) e a linha pontilhada representa a fração dessorvida média.**

### LITERATURA CITADA

- ABD-ELFATTAH, A. & WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *J. Soil Sci.*, 32:271-283, 1981.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J., ed. New York, John Wiley & Sons, 1990. 390p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. & VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:271-276, 1992.
- BOISSON, J.; RUTTENS, A.; MENCH, M. & VANGRONSVELD, J. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environ. Poll.*, 104:225-233, 1999.
- BOLLAND, M.D.A.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate. *Aust. J. Soil Res.*, 15:279-286, 1977.
- CHANEY, R.L. & GIORDANO, P.M. Microelements as related to plant deficiencies and toxicities. In: ELLIOT, L.F. & STEVENSON, F.J., eds. *Soils for management of organic wastes and wastes waters*. Madison, American Society of Agronomy, 1977. p.234-279.
- CHOROVER, J.; ZHANG, J.; AMISTADI, M.K. & BUFFLE, J. Comparison of hematite coagulation by charge screening and phosphate adsorption: Differences in aggregate structure. *Clays Clay Miner.*, 45:690-708, 1997.
- COTTER-HOWELLS, J. Lead phosphate formation in soils. *Environ. Poll.*, 93:9-16, 1996.
- COTTER-HOWELLS, J. & CAPORN, S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl. Geochem.*, 11:335-342, 1996.
- CRANNELL, S.B.; EIGHMY, T.T.; KRZANOWSKI, J.E.; EUSDEN Jr., D.J.; SHAW, E.L. & FRANCIS, C.A. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Manag.*, 20:135-148, 2000.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:297-304, 2001.
- EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA BRASILEIRA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA BRASILEIRA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação, 1999. 412p.
- GONZALEZ, R.X.; SERTAIN, J.B. & MILLER, W.L. Cadmium availability and extractability from sewage sludge as affected by waste phosphatic clay. *J. Environ. Quality*, 21:272-275, 1992.
- GUILHERME, L.R.G. & ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed. *Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications*. San Diego, Academic Press, 1998. p.209-228.

- HÄEUSSLING M. & MARSCHNER, H. Organic and inorganic soil phosphates and acid phosphatase activity in the rhizosphere of a 80-year-old Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.] trees. *Biol. Fertil. Soils*, 8:128-133, 1989.
- JAYACHANDRAN, K.; SCHWAB, A.P. & HETRICK, D.A.D. Mineralization of organic phosphorus by vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi. *Soil Biol. Biochem*, 24:897-903, 1992.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3. ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KUO, S. Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium or calcium by a hydrous ferric oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1412-1419, 1986.
- KUO, S. & McNEAL, B.L. Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1040-1044, 1984.
- KRISHNAMURTI, G.S.; HUANG, P.M. & KOZAK, L.M. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: influence of phosphate. *Soil Sci.*, 164:888-898, 1999.
- LAPERCHE, V.; TRAINA, S.J.; GADDAM, P. & LOGAN, T.J. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: reactions with synthetic apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 30:3321-3326, 1996.
- LIMA, G.J.E.O. Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do Noroeste de Minas Gerais. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2001. 148p. (Tese de Mestrado)
- LIMA, J.M. & ANDERSON, S.J. Effect of aggregation and aggregate size on extractable Fe and Al in two Brazilian Typic Hapludoxs. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:965-970, 1997.
- LIMA, J.M.; ANDERSON, S.J. & CURTI, N. Phosphate-induced clay dispersion as related to aggregate size and composition in Hapludoxs. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:892-897, 2000.
- MA, Q.Y.; TRAINA, S.J. & LOGAN, T.J. In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 27:1803-1810, 1993.
- MA, L.Q. Factors influencing the effectiveness and stability of aqueous lead immobilization by hidroxyapatite. *J. Environ. Qual.*, 25:1420-1429, 1996.
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P. & COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:379-386, 1996.
- McBRIDE, M.B. Sorption of copper (II) on aluminum hydroxide as affected by phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:843-846, 1985.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metals in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10:1-56, 1989.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- NRIAGU, J.O. Formation and stability of base metal phosphates in soil and sediments. In: NRIAGU, J.O. & MOORE, P.B., eds. Phosphates minerals. London, Springer, 1984. p.318-329.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:279-288, 2001a.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURTI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 36:1077-1084, 2001b.
- SKOPP, J. Analysis of time-dependence process in soils. *J. Environ. Quality*, 15:205-213, 1986.
- TAYLOR, M.O. & PERCIVAL, H.J. Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin. *Environ. Poll.*, 113:35-40, 2001.
- WANG, K. & XING, B. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*, 48:665-670, 2002.
- WANN, S.S. & UEHARA, G. Surface charge manipulation of constant surface potential soil colloids. I: Relation to sorbed phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:565-570, 1978.
- XU, Y.; SCHWARTZ, F.W. & TRAINA, S.J. Sorption of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on hydroxyapatite surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 28:1472-1480, 1994.