

GUILHERME CADINELLI DOS SANTOS

**SORÇÃO E LABILIDADE DE METAIS PESADOS
EM LATOSSOLOS DE MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2001

GUILHERME CADINELLI DOS SANTOS

**SORÇÃO E LABILIDADE DE METAIS PESADOS
EM LATOSSOLOS DE MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 14 de março de 2001.

Prof. Victor Hugo Alvarez V.
(Conselheiro)

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello
(Conselheiro)

Prof. Luiz Eduardo Dias

Prof. Cláudio Pereira Jordão

Prof. Renildes Lúcio Ferreira Fontes

(Presidente)

A Nícia e Adir.

A Adriana e Sandro, Alexandre e Lena, Carla e Misael.

A Amanda, Carolina, João Pedro e Vinícius.

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTO

A Deus, por tudo.

À Nícia, minha mãe e melhor amiga, por tudo que tenho de bom e pelo que ainda construirei a partir da sólida base com que me presenteou.

Ao Adir, meu pai, pelo carinho e pelo respeito a mim e às decisões importantes que decidi tomar em minha vida.

Às minhas tias Neide e Mariinha, pelo apoio durante os anos de estudo em Viçosa e pelo carinho maternal de hoje e sempre.

Aos amigos Guilherme Donagemma, Felipe Andrade e Oldair, pela amizade, pela paciência no convívio próximo e pela oportunidade de furtar-lhes do que torna-me hoje uma pessoa melhor.

Aos amigos Cristhophe, Felipe Guaraná, Krishna, Júlio Pellegrini, Renata e Marco, Patrícia, Haroldo, Fábio Farina e Bruna, Marcello Monte, Marcelo (Magoo), Cristiano, Pablo e Adriana e Pedro Canellas, por tudo que nos une e que a distância fortalece.

Ao meu saudoso amigo Moisés (*in memoriam*), pela amizade durante os anos de convívio em Valença e em Viçosa.

À Nelci, pelo carinho e pela cumplicidade e doação constantes, sem o que nada disso seria possível.

À Debora, pelo carinho e sinceridade, pelos exemplos de força e de seriedade no trabalho e pelo apoio nas decisões mais importantes em minha vida.

Aos amigos Arimura, Renato Passos, Valdinar, João Herbert, Rozane, Elaine, Helder e Fabiana, Paulo Gabriel, Ana Elisa, Rodrigo Lima, Viviane Brandão e Viviane Pereira, por tornarem imensamente agradável minha vida em Viçosa.

À Cynthia e a seus pais, pela amizade e pelo carinho com que tratam-me desde a graduação.

Aos amigos Fernando Egreja e Clístenes, pelas valiosas sugestões e troca de experiências, fundamentais para a realização desse trabalho e para meu engrandecimento profissional.

A Gilvan, pela amizade e pela inestimável ajuda durante as análises estatísticas.

Ao professor Maurício P. F. Fontes, pela orientação solícita, sábia e irrestrita, característica de um verdadeiro mestre.

Ao professor Victor Hugo Alvarez V., pela orientação e pelo tratamento respeitoso e gentil (como ao cálice de um bom vinho!), exemplo no qual todos deveríamos nos espelhar.

Ao professor Jaime W. V. Mello, pela amizade, por preocupar-se comigo e por acreditar no meu potencial e ajudar-me a desenvolvê-lo.

Ao professor Renildes L. F. Fontes, pela colaboração e apoio na realização desse trabalho.

Aos professores Luiz Eduardo Dias e Cláudio Pereira Jordão, pelas valiosas sugestões e ensinamentos.

Ao professor Hélio Garcia Leite, pela solicitude e pela ajuda nas análises estatísticas.

Aos laboratoristas Zélia, Jorge, Cláudio, Bené, João Lélis, Carlos Fonseca e José Francisco, pelo apoio nas análises e pelo convívio amigável.

Ao povo brasileiro, a quem devo o financiamento dos meus estudos, por meio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A todos os professores e servidores do Departamento de Solos da UFV, pela dedicação e solicitude.

BIOGRAFIA

GUILHERME CADINELLI DOS SANTOS, filho de Adir Pereira dos Santos e Nícia Cadinelli dos Santos, nasceu em 14 de maio de 1974, em Valença, Estado do Rio de Janeiro.

Graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, em fevereiro de 1997.

No período de março de 1998 a julho de 1998, foi bolsista de Aperfeiçoamento em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa.

Em outubro de 1998, iniciou o Programa de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 14 de março de 2001.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Metais pesados.....	3
2.2. Sorção de metais pesados.....	5
2.3. Isotermas de adsorção.....	10
2.4. Extração de metais pesados.....	13
3. MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1. Amostras de solo.....	15
3.2. Análise textural.....	18
3.3. Experimento de adsorção.....	20
3.4. Quantificação das formas lábeis de metais pesados.....	22
3.4.1. Incubação das amostras de solo.....	22
3.4.2. Extração das formas lábeis de metais pesados com uso da resina.....	24
3.4.2.1. Preparo, condicionamento e uso da resina.....	24
3.4.2.2. Extração.....	25
3.5. Análises estatísticas.....	25
3.5.1. Experimento de adsorção.....	25
3.5.2. Metais extraídos pela resina.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27

4.1. Adsorção de metais pesados.....	27
4.1.1. Isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich.....	27
4.1.2. Relações entre os coeficientes das isotermas e características dos solos.....	31
4.1.2.1. Isoterma de Langmuir.....	31
4.1.2.2. Isoterma de Freundlich.....	44
4.2. Quantificação de formas lábeis de metais pesados	46
4.2.1. Influência do tempo de incubação.....	53
4.2.2. Diferença entre os horizontes.....	55
5. CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
APÊNDICE	70

RESUMO

SANTOS, Guilherme Cadinelli dos, M.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 2001. **Sorção e labilidade de metais pesados em Latossolos de Minas Gerais**. Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Conselheiros: Jaime Wilson Vargas de Mello, Renildes Lúcio Ferreira Fontes e Victor Hugo Alvarez V.

Com o presente trabalho, objetivou-se estudar a sorção e a labilidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em 12 amostras (6 superficiais e 6 subsuperficiais) de Latossolos de Minas Gerais, a fim de verificar quais atributos dos solos estariam regulando tais fenômenos. Foram conduzidos dois experimentos de laboratório: i) um estudo de adsorção, utilizando dez concentrações crescentes dos metais, ajuste dos dados às isotermas de Langmuir e de Freundlich e correlação dos

coeficientes das isotermas com as principais características químicas, físicas e mineralógicas das amostras de solo - pH, CTC efetiva, teores de carbono orgânico, argila, gibbsita, caulinita, goethita e hematita; ii) extração de formas lábeis de metais pesados por meio de resina de troca catiônica, a partir da incubação de uma dose dos metais com as amostras de solo e extração em três épocas, aos 15, 30 e 45 dias de incubação. Neste experimento, os tratamentos se originaram de um arranjo fatorial 12x5, sendo 12 amostras de solo e adição de 5 metais. Os tratamentos foram distribuídos em delineamento inteiramente casualizado com três repetições, totalizando 180 unidades experimentais. Os dados de adsorção ajustaram-se adequadamente às isotermas, não havendo diferença entre os graus de ajuste. Os fatores que mais influenciaram a capacidade máxima de adsorção foram pH

(Cd e Cu), CTC efetiva (Cu e Ni), teor de goethita e de hematita (Pb) e teor de carbono orgânico (Zn). Os valores do coeficiente a , relacionado à energia de ligação, correlacionaram-se com os valores de pH e de CTC efetiva para os metais Cd, Cu, Ni e Zn. O coeficiente k da isoterma de Freundlich correlacionou-se positivamente com os valores de pH e de CTC efetiva (Cd, Cu, Ni e Zn) e com os teores de hematita e de goethita e, negativamente, com os teores de argila e de gibbsita (Pb). O coeficiente n da isoterma de Freundlich correlacionou-se positivamente com os valores de pH e de CTC efetiva (Cd, Ni, Pb e Zn) e com os teores de hematita e goethita e, negativamente, com os teores de caulinita, gibbsita e argila (Cu). Foram obtidos baixos teores de formas lábeis de metais, o que foi atribuído à intensidade das reações de adsorção dos metais nos colóides do solo. A partir da variação dos teores das

formas lábeis de metais, foi possível separar os solos estudados em dois grupos: i) solos com maior labilidade de metais – LB, LAd, LVwf₍₂₎ e ii) solos com menor labilidade de metais – LVe, LVj e LVwf. A maior labilidade foi atribuída à presença de gibbsita e de caulinita, enquanto que a menor labilidade foi atribuída à presença de hematita e de goethita. A influência do tempo de incubação foi verificada de forma mais nítida somente para o Ni, o que foi atribuído à grande rapidez com que se processam as reações de adsorção e à tendência mais pronunciada desse elemento de manter-se retido no solo de forma não específica. Houve diferenças dos teores de formas lábeis de metais entre os horizontes A e B das amostras estudadas. Tais diferenças foram atribuídas aos teores de argila e de carbono orgânico presentes.

ABSTRACT

SANTOS, Guilherme Cadinelli dos, M.S., Universidade Federal de Viçosa, March 2001. ***Sorption and Lability of Heavy Metals in Latosols in Minas Gerais***. Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Committee Members: Jaime Wilson Vargas de Mello, Renildes Lúcio Ferreira Fontes and Victor Hugo Alvarez V.

The objective of this work was to study the sorption and lability of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in 12 samples (six superficial ones and six subsuperficial) of Latosols in Minas Gerais, Brazil, to verify which soil attributes would be regulating such phenomena. Two laboratory experiments were conducted: (i) an adsorption study, using ten increasing concentrations of metals, fitting of the data to the Langmuir and Freundlich isotherms and their coefficient correlation with the main chemical, physical and mineralogical characteristics of soil samples - pH, Effective CEC, contents of organic carbon, clay, gibbsite, kaolinite, goethite and hematite; (ii) extraction of labile forms of heavy metals by means of cation-exchange resin, from incubation of a metal dose with the soil samples and extraction at three different time periods, 15, 30 and 45 incubation days. The experimental treatments originated from a 12 x 5 factorial arrangement, with 12 soil samples and 5-metal addition, arranged in a randomized complete design with three repetitions, totaling 180 experimental units. The adsorption data fit adequately to the isotherms, with no difference among the fitting degrees. The factors which most influenced the maximum adsorption capacity were pH (Cd and Cu), Effective CEC (Cu and Ni), goethite and hematite contents (Pb) and organic carbon content (Zn). The a coefficient values, related to the bonding energy, were correlated with the pH and Effective CEC values for the metals Cd, Cu, Ni and Zn. The k coefficient of the Freundlich isotherm was positively correlated with the pH

and Effective CEC values (Cd, Cu, Ni and Zn) and with the hematite and goethite contents and, negatively, with the clay and gibbsite contents (Pb). The n coefficient of the Freundlich isotherm was positively correlated with the pH and Effective CEC values (Cd, Ni, Pb and Zn) as well as with hematite and goethite contents and, negatively, with the kaolinite, gibbsite and clay (Cu) contents. Low contents of labile metal forms were obtained, what was attributed to the intensity of the metals adsorption reactions in the soil colloids. From the variation content of the metal labile forms, it was possible to group the soils into two types: (i) soils with greater metal lability - LB, LAd, LVwf₍₂₎ - and (ii) soils with smaller metal lability - LVe, LVj and LVwf. Greater lability was attributed to the presence of gibbsite and kaolinite, whereas smaller lability was attributed to the presence of hematite and goethite. Incubation time influence was more clearly felt only for Ni, what was attributed to the great speed the adsorption reactions are processed and this element's most pronounced tendency to be retained in the soil in a non-specific form. There were differences in the contents of labile metal forms between the A and B horizons samples. Such differences were attributed to the clay and organic carbon contents present.

1. INTRODUÇÃO

Metais pesados são elementos químicos freqüentemente associados à poluição, por acumularem-se e causarem distúrbios no ambiente. Estudos sobre o comportamento de metais pesados no solo têm merecido considerável atenção na medida em que auxiliam o entendimento dos fenômenos relacionados à retenção e mobilidade desses elementos nesse meio e à sua entrada na cadeia alimentar.

A retenção de metais pelo solo depende de equilíbrios mantidos entre certos compartimentos, regulados, principalmente, por fenômenos de precipitação e dissolução, imobilização e mineralização, sorção e dessorção. O fenômeno de sorção tem grande importância em solos tropicais, em razão da presença significativa de óxidos de Fe e de Al na fração mineral destes solos. A capacidade adsortiva relativamente alta dos óxidos de Fe e de Al contribui para limitar a disponibilidade desses elementos para a absorção pelas plantas, como também a mobilidade desses metais, reduzindo sua lixiviação. Tais fenômenos tornam o comportamento de metais pesados em solos tropicais um objeto de estudo importante no contexto da preservação ambiental.

O comportamento de metais pesados no solo vem sendo avaliado por meio do uso de equações que procuram descrever o mecanismo de interação entre o elemento e os constituintes do solo. Essas equações são conhecidas como isotermas de adsorção. Vários modelos têm sido testados e seu uso possibilita melhor entendimento dos fenômenos que contribuem para a retenção de metais pesados em solos.

O equilíbrio mantido entre as formas trocáveis ou lábeis (fator Quantidade) e em solução (fator Intensidade) é o

responsável pelo controle da reposição desses elementos à solução do solo e sua disponibilização a seres vivos. A quantificação de formas lábeis de metais pesados em solos possibilita inferir sobre o potencial de entrada destes elementos na cadeia trófica e, além disso, sobre a capacidade de retenção destes elementos pelo solo.

Com o presente trabalho, objetivou-se estudar a capacidade de sorção de metais pesados em Latossolos de Minas Gerais e, além disso, avaliar formas lábeis de metais pesados de maneira a evidenciar as principais características dos solos que possam estar controlando a retenção e a disponibilidade destes elementos nos solos estudados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Metais pesados

A definição do termo *metais pesados* é controversa, encontrando-se, na literatura, diversas designações baseadas em critérios variados. Por serem elementos frequentemente associados à poluição, muitas vezes essa designação contempla, inclusive, elementos químicos não-metálicos de grande potencial deletério dos recursos naturais, o que, por fim, acaba por conferir um caráter confuso à expressão. De maneira geral, há um consenso em definir o termo com base na densidade dos elementos químicos, uma vez que classifica-se como *pesado* aquele elemento metálico com densidade acima de determinado valor. Mesmo assim, o valor limite diverge entre alguns autores, variando de 4,5 (GARCIA et al., 1990) a 6,0 kg dm⁻³ (Phipps, 1981 citado por ALLOWAY, 1995a). Do ponto de vista geoquímico, o termo *metais-traço* designa elementos que apresentam-se na litosfera em proporções muito pequenas, o que, por fim, os separa dos elementos Fe e Ti, considerados pesados pelo critério da densidade, porém de presença marcante na crosta terrestre.

Alguns metais pesados são elementos essenciais aos vegetais superiores (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn). Outros metais, como o Cr, são essenciais aos animais e seres humanos. Outros elementos, como Cd, Hg e Pb, não apresentam função biológica conhecida (SRIVASTAVA e GUPTA, 1996). Tanto os metais essenciais como os não-essenciais causam problemas no metabolismo de seres vivos se absorvidos acima de certas quantidades (McBRIDE, 1994). A capacidade que esses elementos têm de acumularem-se em tecidos vivos e concentrarem-se ao longo da cadeia alimentar aumenta as chances de causarem distúrbios em ecossistemas, o que pode ocorrer mesmo após cessarem as emissões (TAVARES e CARVALHO, 1992).

A contaminação por metais pesados em uma forma dispersa no ambiente soma-se à possibilidade da sua presença de forma intensa e pontual, o que pode ocasionar sérios problemas. Neste caso, destacam-se, por exemplo, os incidentes ocorridos no Iraque, em 1971 e 1972, onde parte da população foi intoxicada por cereais tratados por pesticidas à base de mercúrio, e nas cidades de Minamata e Toyama, no Japão, em decorrência da contaminação de alimentos por Hg e por Cd, causando distúrbios que ficaram conhecidos, respectivamente, por “Mal de Minamata” e “Mal de Itai-Itai” (OMS, 1972, citada por EYSINK e MORAES, 1998).

Os metais pesados considerados *traço* ocorrem naturalmente na crosta terrestre em pequenas proporções, normalmente menores que 0,01%. Eles aparecem como constituintes de rochas ígneas, substituindo, isomorficamente, os elementos químicos predominantes (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P) no látice cristalino de minerais primários durante a fase de cristalização. Sua origem natural nos solos depende, portanto, da constituição química do material de origem. Se a concentração de um metal excede em muito o valor esperado para um tipo particular de solo, isto pode ser um sinal da

ocorrência de poluição (McBRIDE, 1994). Alguns autores acreditam que a composição elementar do material de origem seja o fator mais importante na distribuição dos elementos-traço nos solos (MITCHELL, 1964; NALOVIC, 1969; KRAUSKOPF, 1972; JING-SHENG et al, 1993; OLIVEIRA et al., 2000).

A contaminação do solo por metais pesados advém, principalmente, da disposição de lixo urbano domiciliar e industrial, da deposição atmosférica proveniente de emissões de veículos automotivos e da indústria e das práticas agrícolas, pelo uso cada vez mais intenso de fertilizantes, corretivos, pesticidas e de resíduos urbanos e industriais nas lavouras (ALLOWAY, 1995a). O potencial de dano destes elementos agrava-se quando tornam-se disponíveis à absorção pelas plantas e quando sua quantidade excede a máxima capacidade de retenção pelo solo, tornando-se facilmente lixiviáveis, com conseqüente aporte em águas subterrâneas (STIGLIANI, 1988).

Estudos sobre o comportamento de metais pesados no solo têm concluído que a retenção desses elementos nesse meio depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, de propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo (SPOSITO, 1984; YUAN e LAVKULICH, 1997; NAIDU et al., 1998).

2.2. Sorção de metais pesados

Sorção é um termo genérico que designa o conjunto dos fenômenos de absorção e adsorção. A adsorção é um fenômeno que envolve reações químicas e, ou, físicas em uma interface, ou seja, na superfície de separação de duas fases, que envolvem elementos ou compostos (adsorvato) e o meio adsorvente (PRUTTON e MARON, 1951). No solo, fenômenos de superfície ocorrem na interface sólidos (minerais e matéria orgânica) –

solução do solo. Como as superfícies das partículas minerais e orgânicas do solo apresentam microporos, ocorre a difusão do íon ou composto para o seu interior, dando continuidade ao fenômeno de adsorção. Esta penetração difusiva recebe o nome de absorção (SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA - SSSA, 1997).

No solo, fenômenos de precipitação também podem ocorrer, o que deixa dúvidas sobre qual fenômeno está sendo o responsável pela remoção do íon da solução do solo. Desta forma, o termo sorção adquire sentido mais amplo, definindo todo o conjunto de fenômenos que contribuem para transferência do íon em solução para fase sólida do solo (PRUTTON e MARON, 1951; McBRIDE, 1994).

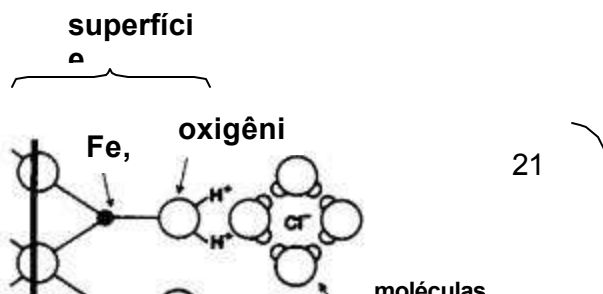
Em Ciência do Solo, os termos adsorção e sorção são, por vezes, tomados como sinônimos, possivelmente em função do freqüente uso de equações chamadas isotermas de adsorção em estudos sobre a retenção de íons no solo. Em virtude disso, ficou consagrado o uso do termo adsorção, que vem sendo utilizado indiscriminadamente, a despeito da consciência sobre a inadequabilidade do termo (NOVAIS e SMITH, 1999).

Muitos trabalhos avaliam a adsorção de metais pesados por argilas silicatadas (YONG et al., 1990; SPARK et al., 1995a), óxidos de Fe, de Al e de Mn (FORBES et al., 1976; McKENZIE, 1980; SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989) ou substâncias húmicas (STEVENSON e FITCH, 1986), utilizando sistemas puros. Nestes trabalhos, a adsorção tem sido descrita como resultado de dois mecanismos: (i) adsorção não-específica; e (ii) adsorção específica. Adsorção não-específica consiste na interação eletrostática entre o íon e a superfície coloidal, a partir da formação do complexo de esfera externa. Adsorção específica consiste na formação do complexo de esfera interna, que envolve a perda de pelo menos uma molécula de água da esfera de hidratação do íon, o que resulta em uma ligação direta do íon ao grupo funcional presente na superfície do composto.

Os complexos de esfera interna são tanto de natureza covalente como iônica, e ligam-se muito mais fortemente que os complexos de esfera externa (SPOSITO, 1984). Os mecanismos de adsorção acima descritos, juntamente com o fenômeno de precipitação, podem ser visualizados na Figura 1.

Algumas evidências corroboram a existência de ligações específicas entre os metais e os colóides do solo: i) presença de adsorção sob valores de pH menores que o PCZ (SPOSITO, 1984); ii) tendência para a irreversibilidade, ou seja, as taxas de dessorção são de menor magnitude que as taxas de adsorção (McBRIDE, 1994); iii) dificuldade de dessorção dos metais frente à adição de cátions trocáveis (ALLOWAY, 1995b).

A composição mineralógica influencia sobremaneira a retenção de metais pelo solo. Na maioria dos solos de clima tropical, devido à sua constituição predominantemente oxidica (MOURA FILHO e BUOL, 1972; FONTES e WEED, 1991), a adsorção de metais pesados é bastante intensa, pois os óxidos de Fe e de Al retêm metais pesados com elevada energia (SHUMAN, 1975, 1977; SLAVEK e PICKERING, 1988; SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989; NAIDU et al., 1998), ocorrendo tanto interações específicas como não-específicas. GOMES et al. (1997), estudando a adsorção de metais em um Latossolo Vermelho-Amarelo, encontraram que Cd, Cu, Pb e Ni foram adsorvidos de ambas as formas, mas Cr foi adsorvido, principalmente, de forma específica.



Têm sido descritas, na literatura, diferentes seqüências de seletividade para a adsorção de metais pesados em diferentes

adsorvatos. KINNIBURGH et al. (1976) observaram a seguinte seqüência de adsorção em: i) óxidos de Fe amorfos – Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Sr; ii) óxidos de alumínio – Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd. McKENZIE (1989) verificou a seguinte seqüência de adsorção na superfície de: i) hematita – Pb>Cu>Zn>Co>Ni>Mn>Cd; ii) goethita – Cu>Pb>Zn>Co>Ni>Mn>Cd.

Em solos altamente intemperizados, propriedades como força iônica do meio e pH modificam a superfície de carga dos colóides, regulando a magnitude com que esses processos ocorrem no solo (MSAKY e CALVET, 1990; NAIDU et al., 1994; NAIDU et al., 1998). Solos tropicais desenvolvem carga negativa à medida que o pH eleva-se acima do Ponto de Carga Zero (PCZ), devido ao fato de sua fração coloidal ser constituída por colóides de carga variável, a qual manifesta-se a partir da interação com íons H_3O^+ e OH^- da solução. O caráter anfótero das superfícies coloidais presentes nesses solos constitui-se em um atributo importante nos estudos sobre adsorção de íons no solo (BOWDEN et al., 1980).

O pH é um dos fatores mais importantes no controle da concentração de metais na solução do solo (KING, 1988; AMARAL SOBRINHO et al., 1992; AMARAL SOBRINHO et al., 1997). O aumento do pH favorece a adsorção pela diminuição da competição com Al^{3+} e H^+ pelos sítios de troca e por meio do aumento da CTC. Além disso, com a elevação do pH, há aumento da concentração de espécies hidrolisadas (metal- OH^{n+}). Segundo McBRIDE (1994), há maior tendência em direção à adsorção para metais com maior facilidade de formação de espécies hidrolisadas. À medida que o pH se eleva e as superfícies tornam-se saturadas por essas espécies, fenômenos de nucleação e de precipitação originam formas menos solúveis de metais, removendo-os da solução do solo.

A matéria orgânica possui grande capacidade de adsorver inespecificamente, em razão da sua elevada CTC, e

especificamente, ao formar complexos e quelatos (STEVENSON e FITCH, 1986). O grupamento carboxila, presente em grande número na estrutura de ácidos húmicos e fúlvicos, é o maior responsável pela capacidade adsorptiva da matéria orgânica (SPOSITO, 1984; MADRID e DIAZ-BARRIENTOS, 1992; HARTER e NAIDU, 1995). STEVENSON e ARKADANI (1972) demonstraram que há maior capacidade de formação de complexos estáveis de Cu com ácidos húmicos e fúlvicos, quando comparado com Mn ou Zn.

Além disso, características dos elementos como raio iônico e eletronegatividade condicionam aspectos de seletividade dos colóides pelos metais, controlando os processos de adsorção (ALLOWAY, 1995b). De acordo com McBRIDE (1994), uma seqüência preferencial para formação de complexos poderia ser predita a partir dos valores de eletronegatividade dos elementos, o que indica uma tendência para formação de ligações covalentes com átomos de oxigênio presentes nas superfícies coloidais. Neste caso, os elementos com maior tendência a serem adsorvidos, especificamente, seguiriam a ordem Cu>Ni>Co>Pb>Cd>Zn. Por outro lado, se fossem tomados os valores obtidos pela relação carga/raio iônico, esta seqüência modificaria-se para Ni>Cu>Co>Zn>Cd>Pb.

2.3. Isotermas de adsorção

A adsorção tem sido freqüentemente avaliada com o uso de certas equações matemáticas, chamadas isotermas, que descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade adsorvida de um elemento ou molécula e a quantidade remanescente na solução final. Dentre os vários modelos existentes, as isotermas de Langmuir e de Freundlich têm sido as isotermas mais comumente utilizadas. OLSEN e WATANABE (1957) utilizaram, pela primeira vez, a isoterma de Langmuir, empregada em estudos de adsorção de gases em superfícies,

para estudar a adsorção de P. Desde então, diferentes modelos têm sido testados em estudos de adsorção.

A isoterma de Langmuir, forma hiperbólica, é:

$$x/m = abC/(1 + aC),$$

em que x/m é a quantidade do elemento adsorvido em mmol kg^{-1} ; b é a capacidade máxima de adsorção (CMA) do elemento pelo solo, dada em mmol kg^{-1} ; C é a concentração do elemento na solução final ou de equilíbrio (sobrenadante), dada em mmol L^{-1} ; e a é uma constante relacionada com a energia de ligação do elemento ao solo, dada em $(\text{mmol L}^{-1})^{-1}$. A obtenção desta equação baseia-se em dois pressupostos: i) a adsorção ocorre em uma monocamada e ii) a constante relacionada com a energia de ligação do adsorvato à superfície adsorvente não varia com o aumento da adsorção (PRUTTON e MARON, 1951).

A isoterma de Freundlich, forma potencial, é:

$$x/m = kC^{1/n},$$

em que k e n são constantes; x/m e C têm o mesmo significado já definido para a isoterma de Langmuir. A obtenção desta equação baseia-se no pressuposto de que há decréscimo exponencial da energia de ligação com a saturação da superfície do adsorvente, ou seja, existem diferentes sítios de adsorção com variações em “energia de adsorção” (PRUTTON e MARON, 1951).

A constante k da isoterma de Freundlich representa a concentração do elemento adsorvido, em mmol kg^{-1} , necessária para manter, em

solução, a concentração de 1 mmol L⁻¹. Apesar de as constantes k e n serem puramente empíricas, sem um significado físico como o presente nos coeficientes da isoterma Langmuir, correlações, em estudos de adsorção de P, consideram a constante k uma medida do Fator Capacidade, ou poder tampão, de P (NOVAIS e SMITH, 1999). O coeficiente n tem sido relacionado com a velocidade de adsorção de P (GONÇALVES et al., 1985).

Encontram-se, na literatura, vários relatos sobre as diferenças de ajustes de isotermas em estudos sobre metais pesados. A maioria dos estudos utiliza os modelos em seus formatos linearizados e, em geral, a isoterma de Freundlich apresenta os melhores ajustes (SIDLE e KARDOS, 1977; ELRASHIDI e O'CONNOR, 1982; NICHOLAICHUK et al., 1988; MOHAMED e SJIAOLA, 1998). No entanto, tal resultado não foi verificado por HOUNG e LEE (1998) que, utilizando as isotermas em seu formato linearizado, não encontraram diferença entre seus ajustes. CUNHA et al. (1994) utilizaram três isotermas não-linearizadas para descrever a adsorção de zinco em sete solos do Estado de São Paulo. Apesar de concluírem que as isotermas de Langmuir e de Freundlich foram capazes de descrever adequadamente a adsorção, os autores encontraram melhores ajustes para a isoterma de Freundlich.

O uso das isotermas não-linearizadas justifica-se na medida em que a linearização é uma aproximação do modelo, e não o modelo propriamente dito. Segundo HARTER (1984), a linearização reduz a variabilidade dos dados e, para o caso da isoterma de Langmuir, pode haver erros na predição da capacidade de adsorção máxima. Já para MULJADI et al. (1966), a linearização é necessária para a visualização dos desvios em relação às pressuposições da isoterma e para a escolha da

região da curva mais adequada para ajuste do modelo e cálculo da capacidade máxima de adsorção.

2.4. Extração de metais pesados

A quantificação de metais pesados presentes no solo tem sido avaliada, principalmente, por meio de dois procedimentos de extração química: extrações discretas e extrações seqüenciais. Esses procedimentos procuram identificar diferentes formas químicas em que os metais apresentam-se no solo por meio do uso de extratores seletivos, que apresentam certa especificidade para a extração de determinada forma química. A extração seqüencial apresenta certa vantagem em relação à extração discreta por fornecer melhor resolução, ou seja, distinguir, com maior nível de detalhe, diferentes formas químicas presentes (PICKERING, 1981).

Os procedimentos seqüenciais de fracionamento permitem inferir, dentre outras coisas, sobre o potencial de disponibilização destes elementos, na medida em que identificam formas prontamente lábeis, passíveis de absorção pelas plantas e de mobilização pelo solo. Apesar da aceitação, por parte de alguns autores, de que as extrações, ocasionalmente, quantificam com restrita exatidão as diferentes formas de metais, a abordagem seqüencial é considerada adequada para estimar-se a disponibilidade (CHLOPECKA et al., 1996).

Dentre os métodos de fracionamento, o desenvolvido por TESSIER (1979) e adaptado por GOMES et al. (1997) utiliza, para extração de espécies em solução, KCl 5,0 mmol L⁻¹ na relação solo:solução de 1:5 e, para formas trocáveis, BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ na relação solo:solução de 1:10. Alguns trabalhos utilizam, como extratores de formas lábeis, o MgCl₂ (MATOS et al., 1996) ou agentes complexantes como o DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) (LINDSAY e NORVELL, 1978).

Outro método de extração de formas lábeis utiliza resinas de troca iônica como meio adsorvente. A resina de troca iônica foi utilizada, inicialmente, para avaliação do *status* de P no solo por AMER et al. (1955), constituindo-se em medida do fator Quantidade (Q ou lábil), o qual consiste no P adsorvido à matriz mineral do solo em equilíbrio com o P da solução, este, chamado fator Intensidade (I). O uso da resina, para extração de formas lábeis de P, encontra-se amplamente difundido, apresentando vantagens, sob certas condições, de sofrer pequena influência de formas não-lábeis e do poder-tampão de P do solo, tornando-se bastante aplicável às condições edáficas brasileiras (NOVAIS e SMITH, 1999).

A resina também vem sendo utilizada para a quantificação de formas disponíveis de K, Ca e Mg, juntamente com o P (RAIJ et al., 1986). Neste caso, utiliza-se uma mistura de resinas aniônica (RTA) e catiônica (RTC) para extração simultânea.

A resina trocadora de íons tem se mostrado muito útil na quantificação do fator quantidade (ESNAOLA e MILLÁN, 1998) e de formas disponíveis de metais pesados no solo (WINISTÖRFER, 1995). A resina funciona como um sumidouro de formas iônicas, imitando a absorção pelas plantas e, por isso, é utilizada para prever a capacidade do solo em suprir formas iônicas de elementos às plantas (JING e LOGAN, 1991; SKOGLEY, 1992; McBRIDE, 1994).

AGBENIN et al. (1999) concluíram que o uso da resina iônica, na forma de esferas, como extrator de Fe, Mn, Cu e Zn, foi adequado para quantificar formas disponíveis desses elementos em solos brasileiros.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Amostras de solo

Foram utilizadas amostras dos horizontes A e B de seis Latossolos do Estado de Minas Gerais (Quadro 1), escolhidos com base nas características químicas, físicas, físico-químicas e mineralógicas levantadas por FERNANDES, 2000 (Quadro 2). As amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), utilizada na execução dos experimentos.

Quadro 1 – Classificação, localização e material de origem dos solos

Identificação	Horizonte	Classe de solo		Localização	Material de Origem
		Classificação Brasileira	Soil Taxonomy		
LB	A B	Latossolo Bruno	Xantic Hapludox	Poços de Caldas S21°57'00"; W46°26'14"	Rocha alcalina do complexo alcalino de Poços de Caldas
LVwf	A B	Latossolo Vermelho acriférrico	Rhodic Hapludox	Capinópolis - CEPET S18°43'31"; W49°33'20"	Basalto
LVe	A B	Latossolo Vermelho eutrófico	Rhodic Eutrudox	Barroso S21°10'16"; W43°59'59"	Calcário
LAd	A B	Latossolo Amarelo distrófico	Xantic Hapludox	São Gotardo S19°21'17"; W46°07'04"	Sedimento da cobertura detrítica laterítica
LVj	A B	Latossolo Vermelho perférrico	Rhodic Acrudox	Belo Horizonte S20°07'40"; W43°57'53"	Itabirito
LVwf ₍₂₎	A B	Latossolo Vermelho acriférrico	Rhodic Hapludox	Abre Campo S20°16'17"; W42°33'47"	Gnaise com contribuição de material máfico

CEPET – Centro de Experimentação, Pesquisa e Extensão do Triângulo Mineiro.

Quadro 2 – Características químicas, físicas e mineralógicas das amostras de solo

	Solo											
	LB		LVwf		LVe		LAd		LVj		LVwf ₍₂₎	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Características químicas												
pH (H ₂ O) (1:2,5)	4,8	4,4	5,4	5,0	6,2	6,2	4,9	5,2	4,5	5,0	4,9	5,0
P (mg dm ⁻³)	0,9	0,4	2,8	0,6	3,4	0,5	2,7	0,3	1,7	1,6	3,7	0,7
K ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,3	0,2	1,7	0,2	11,4	2,0	0,1	0,2	0,5	0,2	0,6	0,3
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,8	0,1	3,3	1,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,8	0,6	0,3	0,5	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1	0,0	1,3	0,6
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	5,9	4,0	4,0	3,3	0,3	0,3	7,3	3,0	6,6	4,0	12,2	7,3
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,5	0,3	2,7	0,3	14,7	3,1	0,3	0,2	0,5	0,2	0,9	0,3
CTC(t) (cmol _c dm ⁻³)	2,3	0,9	3,0	0,8	14,7	3,1	0,9	0,2	0,6	0,2	2,2	0,9
CTC(T) (cmol _c dm ⁻³)	6,4	4,3	6,7	3,6	15,0	3,4	7,6	3,2	7,1	4,2	13,1	7,6
V (%)	8	6	40	9	98	90	4	5	7	5	7	4
m (%)	77	69	10	60	0	0	69	0	16	0	58	68
C.O. (g kg ⁻¹)	17,9	4,7	14,6	4,0	26,4	6,1	25,4	10,8	19,6	11,6	39,4	18,2
CMAp (mg g ⁻¹)	1,842	1,811	1,001	1,295	1,845	1,962	1,719	1,799	918	1,026	1,758	1,713
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	245	266	150	179	222	281	311	322	36	42	205	212
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	82	69	200	204	103	114	66	66	734	750	167	187
Características físicas												
Dens. do solo (kg dm ⁻³)	1,09	1,02	1,40	1,04	nd	nd	1,59	1,80	0,96	1,11	0,83	0,81

Dens. de partícula (kg dm ⁻³)	2,59	2,63	2,85	2,81	2,56	2,70	4,08	4,16	2,53	2,46	2,70	2,73
Características mineralógicas												
Gibbsita (g kg ⁻¹)	121	169	121	161	284	385	410	426	20	17	188	172
Caulinita (g kg ⁻¹)	417	387	168	183	73	50	97	99	19	22	183	230
Goethita (g kg ⁻¹)	32	37	52	53	51	47	36	37	157	209	60	60
Hematita (g kg ⁻¹)	0	0	84	80	51	60	0	0	235	277	80	80

nd: não determinado

3.2. Análise textural

A análise textural foi realizada, utilizando-se um pré-tratamento para eliminação de óxidos de ferro amorfos, de acordo com BARRETO (1986), a fim de aumentar a dispersão dos agregados e, assim, quantificar as frações de forma mais real. Em um becker com capacidade para 250 mL adicionaram-se 50 g de solo e 200 mL de HCl 5 mmol L⁻¹. A suspensão foi homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro, e depois transferida para um copo de um agitador mecânico tipo “coqueteleira”, onde foi submetida à agitação mecânica por 5 min a 12.000 rpm. Efetuada a agitação, a suspensão foi transferida para o becker e deixada em repouso por 12 h. Decorrido o tempo, o sobrenadante foi descartado e a suspensão foi seca em estufa a 60 °C até a obtenção de peso constante. O material seco foi destorroado, passado em peneira de 2 mm de diâmetro de malha e submetido à determinação da textura pelo método da pipeta (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 1997). Utilizou-se a Lei de Stokes, que rege a sedimentação das partículas, para o cálculo do tempo de sedimentação. Os resultados da análise textural encontram-se no Quadro 3.

Quadro 3 – Análise textural das amostras de solo estudadas

Solo	Horizonte	%			
		Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila
LB	A	2	2	17	79
	B	2	2	12	83
LVwf	A	11	18	16	55
	B	8	16	17	59
LVe	A	34	16	27	23
	B	20	13	21	46
LAd	A	5	3	24	68
	B	4	5	12	79
LVj	A	67	9	12	12
	B	62	11	17	10
LVwf ₍₂₎	A	28	8	14	50
	B	10	8	8	74

3.3. Experimento de adsorção

Inicialmente, os valores das concentrações crescentes dos metais, para a execução do experimento de adsorção, foram escolhidos com base na literatura, em dados de experimentos semelhantes. Posteriormente, foram feitas modificações com o intuito de minimizar a formação de precipitados sem, no entanto, diminuir, demasiadamente, a amplitude de concentrações considerada adequada (Quadro 4).

Soluções, contendo individualmente os metais Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , na forma de nitratos, e Zn^{2+} , na forma de cloreto, em dez concentrações crescentes, foram preparadas em soluções de CaCl_2 2 mmol L^{-1} . Cada solução teve o pH ajustado para o valor de $5,4 \pm 0,01$, utilizando-se soluções de HCl 1,0 mol L^{-1} ou NaOH 1,0 mol L^{-1} . O valor de pH igual a 5,4 foi escolhido, considerando-se a média dos valores de pH em água das amostras de solo em estudo.

As soluções foram colocadas para agitar com as amostras de solo, na proporção 1:25 (solo:solução). Para isso, foram utilizados 25 mL de cada solução e 1 g de TFSA, corrigido pela umidade residual, em tubos de centrífuga, com capacidade para 50 mL. Os tubos foram tampados e, em seguida, agitados em uma mesa agitadora orbital a 150 oscilações min^{-1} , por 8 h, à temperatura ambiente. Decorrida a agitação, as suspensões foram centrifugadas a 2.200 rpm por 10 min para separação do sobrenadante, o qual, após filtração em papel-filtro rápido, foi recolhido em frasco plástico e acondicionado em geladeira até a dosagem dos elementos por espectrofotometria de absorção atômica.

Em ensaios preliminares, por muitas vezes, constataram-se concentrações de Zn nas soluções sobrenadantes em valores altos, o que ocasionou valores de Zn adsorvido abaixo do esperado e, por vezes, nulos. Esse problema foi solucionado a

partir do uso de frascos de vidro para recolher as soluções de equilíbrio contendo Zn, o que, nesse caso, foi feito sem filtração prévia.

O experimento foi composto por um fatorial 12x5x10, sendo 12 amostras de solo (seis superficiais e seis subsuperficiais), cinco metais e dez concentrações. Os tratamentos foram distribuídos em um delineamento inteiramente casualizado com três repetições.

Quadro 4 – Soluções individuais, com concentrações crescentes dos elementos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , em CaCl_2 2 mmol L^{-1} , utilizadas no experimento de adsorção

Metais	Soluções									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	mmol L^{-1}									
Cd^{2+}	0	0,02	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,32
Cu^{2+}	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,6	2,4	2,8	3,4
Ni^{2+}	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8
Pb^{2+}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
Zn^{2+}	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4

Os dados foram ajustados aos modelos não-linearizados de Langmuir e de Freundlich, relacionando-se a concentração do elemento adsorvido por unidade de adsorvente (solo) e a concentração do elemento na solução de equilíbrio (sobrenadante). A concentração do elemento adsorvido foi calculada a partir da diferença entre a concentração da solução inicial e a concentração do elemento na solução de equilíbrio.

Foram calculados a capacidade máxima de adsorção (*b*) dos metais e o coeficiente relacionado com a energia de ligação dos metais aos colóides do solo (*a*), a partir da isoterma de Langmuir, e os coeficientes *k* e *n* da isoterma de Freundlich.

3.4. Quantificação de formas lábeis de metais pesados

3.4.1. Incubação das amostras de solo

Incubaram-se amostras de solo por um período de 45 dias após receberem uma dose dos metais (Quadro 5), na forma de soluções, com o pH ajustado para 4,4. As doses foram escolhidas com base na literatura, em experimentos de extração seqüencial e em experimentos de adsorção. Foram adotados como dose, na maioria das vezes, valores próximos aos valores de capacidade máxima de adsorção, obtidos por meio do uso da isoterma de Langmuir.

Foram incubados 50 cm³ de solo em potes plásticos com capacidade para 200 cm³. Os potes foram vedados com tampas furadas para restringir a perda de água por evaporação sem, no entanto, impedir a realização de trocas gasosas. Cada unidade experimental consistiu em uma amostra de solo contendo apenas um metal.

Os tratamentos originaram-se de um arranjo fatorial 12x5x3, sendo 12 amostras de solo (seis superficiais e seis subsuperficiais), adição de cinco metais e três tempos de

incubação, 15, 30 e 45 dias. Os tratamentos foram distribuídos em delineamento inteiramente casualizado com três repetições (totalizando 180 unidades experimentais).

Durante o período de incubação das amostras, a umidade foi mantida a 80 % da capacidade de campo, e controlada semanalmente, por meio de pesagens.

Quadro 5 – Dose dos metais, em $\mu\text{mol dm}^{-3}$, utilizada na incubação das amostras

Metal	Dose ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
Cd	329
Cu	3.900
Ni	2.860
Pb	1.440
Zn	2.260

Decorrido cada tempo de incubação, parte do volume das amostras incubadas foi retirada dos potes plásticos, seca ao ar e passada em peneira de 2 mm de diâmetro de malha, material que recebeu a denominação de *solo contaminado*.

3.4.2. Extração das formas lábeis de metais pesados com uso da resina

Para extração das formas lábeis de metais pesados utilizou-se resina de troca catiônica, em forma de membrana, da marca *Ionics*, nova, com capacidade de troca de 2,80 mol_c kg⁻¹ de resina seca.

3.4.2.1. Preparo, condicionamento e uso da resina

O preparo das resinas consistiu no corte das membranas em lâminas de 50 x 20 mm e lavagem em água deionizada. As lâminas foram transferidas para uma bandeja plástica, a qual foi posteriormente montada sobre um agitador horizontal recíproco.

O condicionamento foi realizado com a seguinte seqüência de procedimentos: i) agitação com HCl 1 mol L⁻¹ por 1 h; ii) descarte da solução e lavagem rápida com água deionizada; iii) agitação com HCl 1 mol L⁻¹ por 1 h; iv) troca da solução e agitação por 30 min; v) descarte da solução e agitação com NH₄Cl 1 mol L⁻¹ por 30 min; vi) troca da solução e agitação por 30 min; vii) descarte da solução e agitação com NaHCO₃ 1 mol L⁻¹ por 30 min; viii) troca da solução e agitação por 30 min; ix) descarte da solução e agitação com água deionizada por 30 min; x) troca e agitação por 30 min e acondicionamento em água deionizada.

Após estes procedimentos, as lâminas de resina foram consideradas prontas para uso. Caso o uso não fosse imediato, as lâminas eram transferidas para potes plásticos, contendo água deionizada e acondicionadas em geladeira.

3.4.2.2. Extração

Em tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL, adicionaram-se 3 g de solo contaminado, 30 mL de água

deionizada e uma lâmina de resina catiônica. Os tubos foram tampados e, em seguida, agitados em uma mesa agitadora orbital, a 150 oscilações min^{-1} , por 16 h. Decorrido o tempo de agitação, a lâmina foi retirada com auxílio de uma pinça e lavada com jatos de água deionizada para remoção do solo aderido. Posteriormente, a lâmina foi seca em papel-filtro e transferida para um frasco de vidro, com capacidade para 200 mL, contendo 40 mL de HCl 1 mol L^{-1} . Agitaram-se os frascos em uma mesa agitadora orbital, a 150 oscilações min^{-1} , por 2 h. Os metais foram dosados no extrato por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados foram expressos em $\mu\text{mol dm}^{-3}$ após conversão, utilizando-se os valores de densidade do solo das amostras.

3.5. Análises estatísticas

3.5.1. Experimento de adsorção

O ajuste dos dados aos modelos, em sua forma não-linearizada, foi realizado iterativamente, utilizando-se o método Quasi-Newton para estimativa dos coeficientes, com o número máximo de 50 iterações para a convergência. Eventualmente, foram fornecidos valores iniciais dos coeficientes, estimados a partir do ajuste aos modelos em sua forma linearizada. A escolha dos ajustes aos modelos não-linearizados mais adequados foi feita com base na observação da distribuição dos resíduos em relação à distribuição normal esperada e do R^2 .

Realizou-se um estudo de correlação, em que se relacionaram parâmetros das equações (capacidade máxima de adsorção (b) e o coeficiente relacionado com a energia de ligação (a) da isoterma de Langmuir e as constantes k e n da isoterma de Freundlich) com algumas características dos solos (pH, capacidade de troca catiônica efetiva (CTC efetiva), teores

de carbono orgânico (CO), argila (*arg*), gibbsita (Gb), caulinita (Ka), goethita (Gt) e hematita (Hm)).

3.5.2. Metais extraídos pela resina

Os dados obtidos com a extração de metais pela resina foram submetidos à análise de variância, à comparação por contrastes ortogonais e a teste de comparação de médias (Tukey), a fim de avaliar a influência do tempo de incubação e dos horizontes na partição de metais pesados em formas lábeis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Adsorção de metais pesados

4.1.1. Isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich

O grau de ajuste obtido pelas equações de Langmuir e de Freundlich foram semelhantes, com valores de R^2 , em geral, em torno de 0,90 (Quadro 6). Com relação à isoterma de Langmuir, os ajustes variaram de 0,82 a 0,99 para Cd (média de 0,94), de 0,73 a 0,97 para Cu (média de 0,91), de 0,67 a 0,99 para Ni (média de 0,89), de 0,92 a 0,99 para Pb (média de 0,96) e de 0,90 a 0,99 para Zn (média de 0,96). Com relação à isoterma de Freundlich, os ajustes variaram de 0,83 a 0,99 para Cd (média de 0,94), de 0,68 a 0,98 para Cu (média de 0,91), de 0,69 a 0,99 para Ni (média de 0,89), de 0,88 a 0,98 para Pb (média de 0,94) e de 0,91 a 0,99 para Zn (média de 0,96).

Quadro 6 – Coeficientes das isotermas de Langmuir e de Freundlich e coeficientes de determinação (R^2) obtidos a partir do ajuste aos modelos

Solos	Horizonte	Langmuir		R^2	Freundlich		R^2
		a (mmol L^{-1})	b (mmol kg^{-1})		k (mmol kg^{-1})	n	
Cádmio							
LB	A	3,7024	0,0296	0,88	0,0355	1,5109	0,87
	B	5,6566	0,0357	0,94	0,0475	1,7000	0,93
LVwf	A	9,3307	0,3665	0,99	0,8208	1,5018	0,99
	B	9,9795	0,2010	0,99	0,3581	1,7441	0,99
LVe	A	201,9503	0,2038	0,96	0,3931	3,8042	0,98
	B	51,1943	0,3195	0,99	0,9910	2,0574	0,99
LAd	A	6,7419	0,0159	0,85	0,0220	1,7579	0,83
	B	2,6207	0,0553	0,93	0,0564	1,4581	0,94
LVj	A	0,9856	0,3397	0,98	0,2112	1,2044	0,98
	B	3,2263	0,1892	0,98	0,2402	1,3695	0,97
LVwf(2)	A	0,3380	0,8285	0,96	0,2270	1,0959	0,97
	B	7,7513	0,0559	0,82	0,0620	2,5789	0,88
Cobre							
LB	A	0,5183	1,0097	0,95	0,3322	1,6389	0,96
	B	0,3017	1,0830	0,95	0,2505	1,4880	0,96
LVwf	A	8,1590	1,2040	0,97	1,0179	3,4934	0,98
	B	6,4596	0,7138	0,94	0,5769	3,8323	0,96
LVe	A	17,9680	3,1965	0,96	4,2856	2,7052	0,97
	B	20,3250	1,1479	0,89	1,0834	4,5268	0,96
LAd	A	1,9487	0,7555	0,95	0,4601	2,5774	0,95
	B	1,4602	0,7058	0,93	0,3898	2,3479	0,96
LVj	A	10,1270	0,2444	0,78	0,2115	9,0107	0,75
	B	3,6235	0,2864	0,91	0,2084	4,0667	0,89
LVwf(2)	A	5,5213	0,5765	0,92	0,4517	4,0968	0,91
	B	5,6960	0,3374	0,73	0,2679	5,6326	0,68
Níquel							
LB	A	0,1110	1,5394	0,93	0,1505	1,1233	0,94
	B	0,2945	0,6853	0,99	0,1525	1,3791	0,99
LVwf	A	0,3493	1,6693	0,96	0,4181	1,3531	0,96
	B	0,2610	1,4124	0,93	0,2858	1,3083	0,93
LVe	A	18,5989	1,9549	0,98	2,9417	2,8809	0,89
	B	4,3532	0,6643	0,91	0,5098	3,2008	0,92
LAd	A	1,9293	0,2960	0,67	0,1824	2,5722	0,69
	B	0,2214	1,0274	0,84	0,1895	1,3990	0,85
LVj	A	0,6022	0,4751	0,70	0,1801	2,0100	0,74
	B	0,3398	0,6681	0,76	0,1725	1,6043	0,78
LVwf(2)	A	0,3997	2,0223	0,99	0,5618	1,4006	0,99
	B	1,9000	0,9402	0,97	0,5786	2,1815	0,98
Chumbo							
LB	A	3,3766	0,5932	0,97	0,4946	2,0326	0,97
	B	6,7812	0,3052	0,92	0,2734	3,1076	0,88
LVwf	A	62,7024	1,0420	0,97	1,5537	3,3266	0,95
	B	45,4856	0,6028	0,97	0,7097	3,9879	0,97
LVe	A	20,7292	0,3409	0,94	0,3466	4,5340	0,92
	B	54,3336	0,3251	0,96	0,3383	6,4209	0,92
LAd	A	3,8639	0,3900	0,97	0,3226	2,2933	0,95
	B	6,5325	0,2319	0,93	0,2057	3,1205	0,90
LVj	A	10,7080	1,0341	0,97	1,2120	2,4614	0,94
	B	19,1825	0,9734	0,99	1,1662	3,1709	0,96
LVwf(2)	A	5,7890	0,8541	0,98	0,8514	2,2927	0,98
	B	13,4272	0,4717	0,95	0,4863	3,4978	0,96
Zinco							
LB	A	0,1814	1,0222	0,90	0,1590	1,3274	0,91
	B	1,7154	0,3562	0,94	0,2145	2,3228	0,95
LVwf	A	2,6945	0,7585	0,95	0,5357	2,4294	0,94
	B	3,0324	0,4722	0,92	0,3404	2,7699	0,92
LVe	A	11,6409	2,8519	0,98	4,6597	1,9526	0,98
	B	12,1806	0,5167	0,95	0,4764	4,3272	0,96
LAd	A	1,0794	1,4791	0,96	0,7503	1,8151	0,97
	B	0,6825	1,8715	0,98	0,7465	1,4262	0,97
LVj	A	0,9842	0,3212	0,98	0,1516	1,8440	0,98
	B	0,4810	0,4763	0,96	0,1502	1,5147	0,96
LVwf(2)	A	0,3734	3,6305	0,99	0,9857	1,2214	0,99
	B	1,0229	1,7307	0,95	0,8595	1,8363	0,97

CUNHA et al. (1994), utilizando as isotermas de Langmuir e de Freundlich em suas formas não-linearizadas, concluíram que ambas isotermas foram capazes de descrever, adequadamente, a adsorção de Zn em solos do Estado de São Paulo, mas que o modelo de Freundlich apresentou os melhores ajustes. No entanto, HOUNG e LEE (1998) não encontraram diferença entre os ajustes das isotermas, quando utilizaram suas formas linearizadas.

A capacidade máxima de adsorção (CMA), dada em mmol kg^{-1} de solo, (coeficiente b da isoterma de Langmuir) variou de 0,0159 a 0,8285 para Cd, de 0,2444 a 3,1965 para Cu, de 0,2960 a 2,0223 para Ni, de 0,2319 a 1,0420 para Pb e de 0,3212 a 3,6305 para Zn. Os menores valores de b para Cd e Ni estão atribuídos às amostras LAd, horizonte A. O menor valor de b para Pb corresponde à amostra LAd horizonte B. Os menores valores de b para Cu e Zn correspondem à amostra do LVj, horizonte A. Os maiores valores de b para Cd, Ni e Zn correspondem à amostra LVwf₍₂₎, horizonte A; o maior valor de b para Cu corresponde à amostra do LVe, horizonte A e, para Pb, o maior valor de b corresponde ao LVwf, horizonte A.

O coeficiente a da isoterma de Langmuir, relacionado à energia de adsorção, dado em $(\text{mmol L}^{-1})^{-1}$, variou de 0,3380 a 61,950 para Cd, de 0,3017 a 20,3250 para Cu, de 0,1110 a 18,5989 para Ni, de 3,3766 a 62,7024 para Pb e de 0,1814 a 12,1806 para Zn. O menor valor de a para Cu corresponde à amostra LVwf₍₂₎, horizonte A. Para Ni, Pb e Zn, os menores valores de a correspondem à amostra do LB, horizonte A. Para Cu, o menor valor de a corresponde à amostra do LB, horizonte B. Os maiores valores de a para Cd e Ni correspondem à amostra do LVe, horizonte A. Para Cu e Zn, os maiores valores de a correspondem à amostra do LVe, horizonte B. Para Pb, o maior valor de a corresponde à amostra do LVwf, horizonte A.

O coeficiente k da isoterma de Freundlich, que representa a concentração do metal adsorvido, em mmol kg^{-1} de solo,

necessária para manter uma concentração de equilíbrio de 1 mmol L⁻¹, variou de 0,0220 a 0,9910 para Cd, de 0,2084 a 4,2856 para Cu, de 0,1505 a 2,9417 para Ni, de 0,2057 a 1,5537 para Pb e de 0,1502 a 4,6597 para Zn. O menor valor de k para Cd corresponde à amostra LAd, horizonte A. Para Pb, o menor valor refere-se à amostra do LAd, horizonte B. Para Cu, o menor valor refere-se à amostra do LVj, horizonte B. Para Ni, o menor valor corresponde à amostra do LB, horizonte A. Para Zn, o menor valor de k corresponde à amostra do LVwf₍₂₎, horizonte A. Os maiores valores de k para Cu, Ni e Zn correspondem às amostras do LVe, horizonte A. Para Cd, o maior valor refere-se à amostra do LVe, horizonte B. Para Pb, o maior valor corresponde à amostra do LVwf, horizonte A.

O coeficiente n da isoterma de Freundlich, relacionado com a velocidade de adsorção, variou de 1,0959 a 3,8042 para Cd, de 1,4880 a 9,0107 para Cu, de 1,1233 a 3,2008 para Ni, de 2,0326 a 6,4209 para Pb e de 1,2214 a 4,3272 para Zn. Os menores valores de n para Cd e Zn correspondem à amostra do LVwf₍₂₎, horizonte A. Para Ni e Pb, os menores valores correspondem à amostra do LB, horizonte A. Para Cu, o menor valor corresponde à amostra do LB, horizonte B. O maior valor de n para Cd refere-se à amostra do LVe, horizonte A. Para Ni, Pb e Zn, os maiores valores correspondem à amostra do LVe, horizonte B. Para Cu, o maior valor de n refere-se à amostra do LVj, horizonte A.

4.1.2. Relações entre os coeficientes das isotermas e características dos solos

4.1.2.1. Isoterma de Langmuir

O comportamento dos valores de capacidade máxima de adsorção (CMA) variou dentre os elementos estudados. Para Cd, houve correlações significativas entre este fator e os valores de pH das amostras de horizonte B ($r=0,780^*$) e entre os valores de carbono orgânico em todas as amostras de solo ($r=0,532^{**}$) (Quadro 7). A tendência de variação concomitante dos valores de CMA e pH, neste caso, pode indicar reações de adsorção específica, uma vez que não houve efeito da CTC efetiva no aumento da CMA de Cd. Apesar de ter sido mantido, na fase inicial do experimento de adsorção, o mesmo valor de pH ($5,4 \pm 0,01$), a capacidade tampão do solo difere entre as amostras, e os valores de pH, após a adsorção, teriam variado em função desta capacidade. Tal propriedade dos solos pode ter mantido, nesta nova condição de equilíbrio, as mesmas proporções da variação entre os valores de pH originais.

A correlação significativa existente entre o teor de carbono orgânico das amostras e a CMA do Cd não representa o real comportamento entre estas duas variáveis, que não se relacionam em uma tendência linear típica. Tal resultado ocorre em decorrência da relação entre o teor de carbono orgânico e a CMA de Cd da amostra do LVwf₍₂₎, horizonte A (Figura 2a). Esta amostra de solo, que apresenta o teor mais alto de carbono orgânico (Quadro 2), também apresentou o valor mais alto de CMA para o Cd. Tal relação entre as variáveis destacou-se entre as demais, influenciando toda a dispersão dos pontos, o que resultou em uma falsa relação linear. Isto pode ser mais bem visualizado ao remover-se a amostra do LVwf₍₂₎, horizonte A, do gráfico de dispersão (Figura 2b).

Quadro 7 – Matriz de correlação entre pH, CTC efetiva, carbono orgânico (CO), argila (Arg), gibbsita (Gb), caulinita (Ka), goethita (Gt), hematita (Hm) e os coeficientes a e b da isoterma de Langmuir e k e n da isoterma de Freundlich para Cd, considerando todas as amostras (solos), amostras do horizonte A e amostras do horizonte B.

Variáveis	Langmuir		Freundlich	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
		solos		
pH	0,738**	0,120	0,706**	0,646*
CTC efetiva	0,972**	0,092	0,279	0,824**
CO	0,199	0,532**	-0,235	0,073
Arg	-0,364	-0,405	-0,328	-0,101
Gb	0,270	-0,201	0,087	0,308
Ka	-0,259	-0,260	-0,369	-0,091
Gt	-0,153	0,165	-0,027	-0,274
Hm	-0,127	0,310	0,136	-0,244
		horizonte A		
pH	0,892**	-0,085	0,516	0,891**
CTC efetiva	0,987**	-0,105	0,279	0,956**
CO	0,115	0,632	-0,320	0,024
Arg	-0,453	-0,299	-0,245	-0,323
Gb	0,344	-0,315	-0,267	0,464
Ka	-0,300	-0,172	-0,210	-0,256
Gt	-0,165	0,268	0,012	-0,277
Hm	-0,153	0,412	0,225	-0,286
		horizonte B		
pH	0,868*	0,780*	0,874*	0,218
CTC efetiva	0,978**	0,681	0,886**	0,461
CO	-0,310	-0,387	-0,404	0,447
Arg	-0,186	-0,659	-0,411	0,332
Gb	0,480	0,091	0,344	0,088
Ka	-0,341	-0,649	-0,508	0,273
Gt	-0,249	0,230	-0,051	-0,393
Hm	-0,134	0,368	0,076	-0,242

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste t.

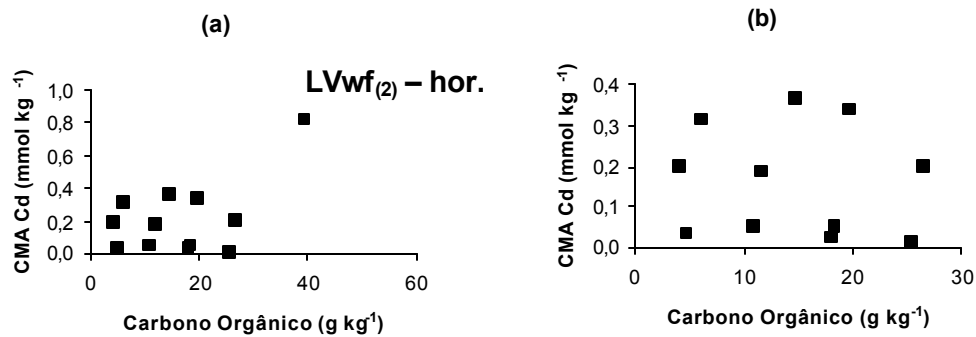


Figura 2 – Relação entre a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Cd e os teores de carbono orgânico presentes em todas as amostras em estudo (a) e após remover a amostra LVwf₍₂₎, horizonte A (b).

A capacidade máxima de adsorção de Cu correlacionou-se com os valores de pH e de CTC efetiva (Quadro 8). Isto mostra a importância da densidade de carga superficial na retenção deste elemento nos solos estudados. Os íons H⁺ e OH⁻ atuam sobre as hidroxilas presentes nas superfícies dos óxidos e nos colóides orgânicos, gerando cargas elétricas nestas superfícies (SPOSITO, 1984). Tal processo constitui-se no principal mecanismo de retenção de metais em superfícies de carga variável (NAIDU et al., 1998).

Quadro 8 – Matriz de correlação entre pH, CTC efetiva, carbono orgânico (CO), argila (Arg), gibbsita (Gb), caulinita (Ka), goethita (Gt), hematita (Hm) e os coeficientes *a* e *b* da isoterma de Langmuir e *k* e *n* da isoterma de Freundlich para Cu, considerando todas as amostras (solos), amostras do horizonte A e amostras do horizonte B.

Variáveis	Langmuir		Freundlich	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
		solos		
pH	0,812**	0,676**	0,747**	-0,119
CTC efetiva	0,632*	0,950**	0,985**	-0,192
CO	0,028	0,137	0,241	0,120
Arg	-0,545*	-0,123	-0,354	-0,583
Gb	0,182	0,313	0,261	-0,415
Ka	-0,536*	-0,007	-0,253	-0,519*
Gt	0,031	-0,386	-0,198	0,585*
Hm	0,176	-0,370	-0,152	0,712**
		horizonte A		
pH	0,718	0,959**	0,946**	-0,452
CTC efetiva	0,798*	0,977**	0,991**	-0,315
CO	0,041	-0,002	0,088	-0,056
Arg	-0,835*	-0,232	-0,424	-0,745*
Gb	-0,055	0,367	0,339	-0,598
Ka	-0,624	-0,101	-0,294	-0,604
Gt	0,331	-0,384	-0,213	0,989**
Hm	0,403	-0,343	-0,171	0,976**
		horizonte B		
pH	0,909**	0,281	0,877*	0,472
CTC efetiva	0,927**	0,652	0,889**	0,314
CO	-0,188	-0,762*	-0,450	0,562
Arg	-0,301	0,370	-0,111	-0,388
Gb	0,389	0,560	0,594	-0,175
Ka	-0,463	0,283	-0,390	-0,415
Gt	-0,137	-0,643	-0,362	0,257
Hm	0,016	-0,662	-0,234	0,446

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste t.

Não se explica a correlação negativa ($r=-0,762^*$), demonstrada na Figura 3b, entre a CMA do Cu e os valores de carbono orgânico presentes nas amostras de horizonte B (Quadro 8). Há relatos na literatura de que o Cu manifesta fortes interações pelas superfícies orgânicas, por meio da formação de ligações predominantemente covalentes (STEVENSON e FITCH, 1986). Não há variação concomitante entre os valores de CMA e os valores de carbono orgânico, quando são consideradas todas as amostras de solo (Figura 3a).

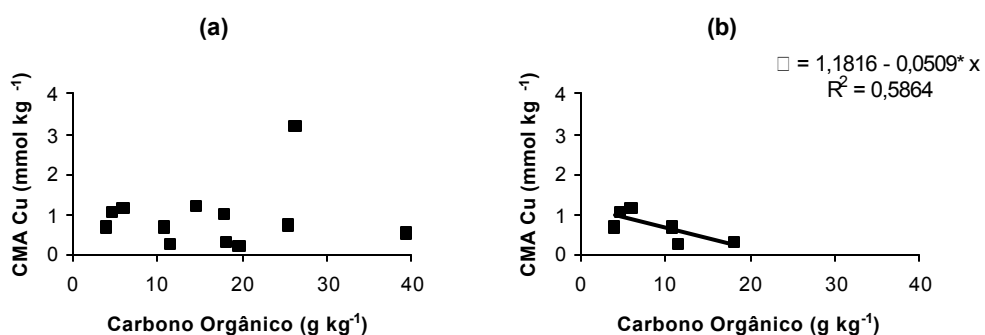


Figura 3 – Relação entre a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Cu e os teores de carbono orgânico presentes em todas as amostras em estudo (a) e nas amostras de horizonte B (b).

Para Ni, os valores de CMA correlacionaram-se com os valores de CTC efetiva, quando consideraram-se todas as amostras de solo (Quadro 9). No entanto, observando-se os diagramas de dispersão (Figura 4), verifica-se que não há relação linear entre as variáveis em questão. Isto decorre da relação entre os valores de CMA de Ni e CTC efetiva da amostra LVe, horizonte A. Tal relação destaca-se dentre as demais, o que influencia a tendência da distribuição dos pontos (Figura 4a). Do mesmo modo, quando são consideradas apenas as amostras do horizonte A (Figura 4b), a relação entre os valores de CMA de Ni e CTC efetiva manifesta falsa tendência linear e, apesar de não haver correlação neste sentido ($r=0,540$), observa-se que grande parte da tendência de distribuição dos valores da correlação, considerando todas as amostras de solo, está relacionada com as amostras do horizonte A, o que pode ser mais bem evidenciado quando se retira a amostra do LVe, horizonte A, das correlações. O ajuste da curva para todas as amostras, com valor de $R^2=0,29$ (Figura 4a), reduz-se para $R^2=0,23$ (Figura 3c), passando a apresentar um coeficiente de correlação linear não-significativo ($r=0,488$). No entanto, considerando-se as amostras do horizonte A, o valor de $R^2=0,29$ (Figura 4b) eleva-se para $0,78$ (Figura 4d), passando a apresentar um coeficiente de correlação linear significativo ($r=0,884^*$).

Quadro 9 – Matriz de correlação entre pH, CTC efetiva, carbono orgânico (CO), argila (Arg), gibbsita (Gb), caulinita (Ka), goethita (Gt), hematita (Hm) e os coeficientes *a* e *b* da isoterma de Langmuir e *k* e *n* da isoterma de Freundlich para Ni, considerando todas as amostras (solos), amostras do horizonte A e amostras do horizonte B.

Variáveis	Langmuir		Freundlich	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
	solos			
pH	0,711**	0,314	0,671**	0,659**
CTC efetiva	0,962**	0,547*	0,973**	0,484
CO	0,265	0,414	0,356	0,118
Arg	-0,364	0,020	-0,352	-0,333
Gb	0,291	-0,097	0,195	0,493
Ka	-0,282	0,254	-0,223	-0,540*
Gt	-0,142	-0,328	-0,148	-0,042
Hm	-0,122	-0,218	-0,102	-0,011
	horizonte A			
pH	0,870*	0,575	0,904**	0,482
CTC efetiva	0,972**	0,540	0,988**	0,563
CO	0,152	0,301	0,225	0,157
Arg	-0,461	0,048	-0,474	-0,474
Gb	0,398	-0,120	0,321	0,631
Ka	-0,344	0,386	-0,308	-0,713
Gt	-0,154	-0,413	-0,164	0,072
Hm	-0,156	-0,256	-0,127	-0,017
	horizonte B			
pH	0,839*	-0,147	0,563	0,837*
CTC efetiva	0,930**	-0,313	0,625	0,890**
CO	0,041	-0,120	0,422	0,121
Arg	-0,129	0,306	0,078	-0,206
Gb	0,436	0,058	0,228	0,386
Ka	-0,307	0,080	-0,105	-0,367
Gt	-0,218	-0,334	-0,273	-0,117
Hm	-0,097	-0,225	-0,094	-0,004

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste t.

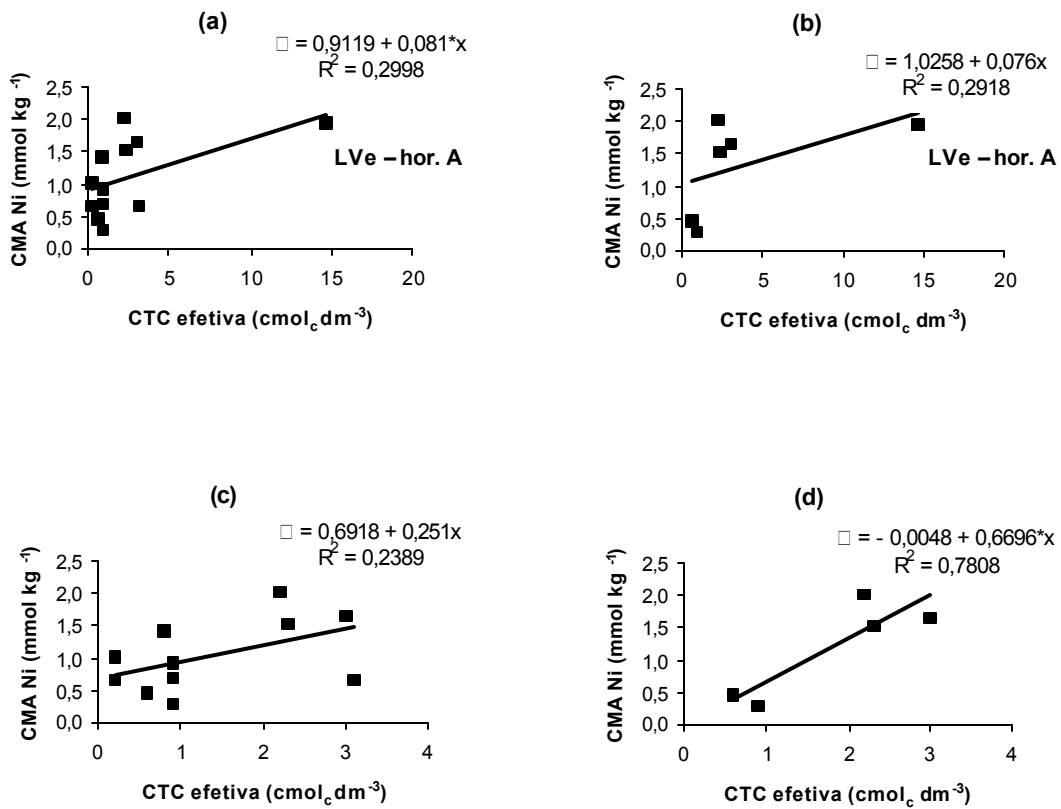


Figura 4 – Relação entre a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Ni e a CTC efetiva de todas as amostras em estudo (a), das amostras de horizonte A (b) e após remover a amostra LVe, horizonte A de todas as amostras em estudo (c) e das amostras de horizonte A (d).

Apesar de os dados serem pouco conclusivos, percebe-se uma tendência de correlação entre CMA de Ni e CTC efetiva quando consideram-se as amostras do horizonte A.

Os valores da CMA de Pb correlacionaram-se, positivamente, com os teores de goethita ($r=0,657^*$) e de hematita ($r=0,749^{**}$) e, negativamente, com os teores de argila ($r=-0,557^*$) e de gibbsita ($r=-0,789^{**}$) (Quadro 10). Tomando-se somente as amostras do horizonte B, onde os teores de argila são maiores, estes valores tornam-se bem mais próximos da unidade ($r=0,918^{**}$, $0,960^{**}$, $-0,836^*$ e $-0,827^*$, respectivamente).

Os teores de goethita e de hematita são os fatores que melhor explicam a retenção de Pb pelas amostras. Apesar de ocorrerem, de maneira geral, em menor quantidade na fração argila, foram capazes de manifestar grande afinidade pelo Pb, a ponto de suplantarem, em CMA, os minerais caulinita e gibbsita, presentes em maior quantidade. Alguns trabalhos confirmam a grande afinidade do Pb pelas superfícies dos óxidos. McKENZIE (1980) encontrou que, dentre Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, o elemento Pb foi o que manifestou maior afinidade pelos óxidos hematita e goethita. KING (1988), estudando a adsorção em solos dos Estados Unidos, verificou que Pb foi o elemento mais adsorvido em relação a Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Sb e Zn, e que os valores de Pb retido, tanto em formas trocáveis como em não-trocáveis, correlacionaram-se, principalmente, com os teores de Fe extraído por ditionito e Fe extraído pelo oxalato de amônio.

Em face dos dados, poderia-se supor, inicialmente, que o fator responsável pela correlação negativa entre teor de argila e CMA de Pb seria a existência, apenas, de um efeito direto e específico da composição mineralógica da fração argila na CMA de Pb. Dentre as amostras estudadas, os maiores teores de argila pertencem aos solos LB e LAd (Quadro 3), predominantemente caulíníticos e gibbsíticos (Quadro 2). Apesar de não haver correlação entre a CMA de Pb e a caulinita, os

teores deste mineral correlacionaram-se, positivamente, com os teores de argila ($r=0,734^{**}$), demonstrando que a caulinita participa em proporção marcante nesta fração. Isto denotaria uma restrita capacidade de adsorção de Pb dos minerais caulinita e gibbsita frente os demais minerais. No entanto, salienta-se que, possivelmente, a razão desta estreita relação inversa entre teor de argila e CMA de Pb seja devido, além de um efeito específico, ao efeito da constituição mineralógica na estabilidade dos agregados e, por fim, na dificuldade de separação e quantificação da fração argila, fato bastante comum em solos altamente intemperizados em razão da constituição, predominantemente, oxidica (DONAGEMMA, 2000).

Uma vez que os complexos argilo-húmicos são mais estáveis com óxidos do que com a caulinita (JENKINSON, 1988, OADES et al., 1989), possivelmente os reduzidos teores de argila encontrados para o LVj e para o LVe (Quadro 3) são atribuídos a dificuldades de dispersão durante a determinação da textura, a despeito do pré-tratamento para eliminação de óxidos de Fe amorfos a que foram submetidos. Tal fato estaria contribuindo para uma subestimação dos teores de argila das amostras mais ricas em hematita e goethita, justamente os dois componentes mineralógicos que mostraram-se mais adsorptivos com relação ao Pb. Desta forma, aliado a um efeito específico de capacidade de adsorção da caulinita e da gibbsita relativamente menor, mas não na magnitude que se supõe, existiria a quantificação de maiores teores de argila nas amostras de solo predominantemente caulínicas e gibbsíticas e de menores teores de argila nas amostras mais hematíticas e goethíticas, estas, com maior CMA de Pb. Tal conjunto de fatores explicaria a correlação negativa entre teor de argila e CMA de Pb.

Quadro 10 – Matriz de correlação entre pH, CTC efetiva, carbono orgânico (CO), argila (Arg), gibbsita (Gb), caulinita (Ka), goethita (Gt), hematita (Hm) e os coeficientes *a* e *b* da isoterma de Langmuir e *k* e *n* da isoterma de Freundlich para Pb, considerando todas as amostras (solos), amostras do horizonte A e amostras do horizonte B.

Variáveis	Langmuir		Freundlich	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
		solos		
pH	0,560*	-0,303	-0,180	0,805**
CTC efetiva	0,133	-0,226	-0,177	0,381
CO	-0,436	0,238	0,103	-0,442
Arg	-0,187	-0,557*	-0,537*	-0,190
Gb	-0,017	-0,789**	-0,729**	0,364
Ka	-0,254	-0,210	-0,260	-0,344
Gt	-0,050	0,657*	0,601*	-0,129
Hm	0,126	0,749**	0,714**	-0,034
		horizonte A		
pH	0,439	-0,455	-0,225	0,941**
CTC efetiva	0,163	-0,533	-0,379	0,906**
CO	-0,495	-0,213	-0,360	-0,074
Arg	-0,085	-0,244	-0,263	-0,509
Gb	-0,231	-0,811*	-0,714	0,193
Ka	-0,124	-0,079	-0,169	-0,415
Gt	-0,063	0,593	0,497	-0,089
Hm	0,127	0,717	0,653	0,004
		horizonte B		
pH	0,709	-0,167	-0,133	0,885**
CTC efetiva	0,724	-0,360	-0,341	0,956**
CO	-0,472	0,181	0,147	-0,325
Arg	-0,381	-0,836*	-0,850*	-0,213
Gb	0,157	-0,827*	-0,803*	0,460
Ka	-0,413	-0,395	-0,427	-0,384
Gt	-0,071	0,918**	0,910**	-0,243
Hm	0,115	0,960**	0,958**	-0,103

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste t.

A capacidade máxima de adsorção de Zn correlacionou-se positivamente ($r=0,813^{**}$) com os valores de carbono orgânico presentes nas amostras (Quadro 11). A influência marcante da matéria orgânica na retenção de metais pesados ocorre em virtude da presença de inúmeros grupamentos reativos em sua estrutura, que atuam por meio de reações de troca e por meio da formação de complexos e quelatos (STEVENSON e FITCH, 1986). Na literatura, verifica-se grande capacidade de adsorção dos metais Cu e Pb pelos colóides orgânicos (BAKER, 1995, DAVIES, 1995). Os resultados encontrados mostram que há certa afinidade do Zn pela matéria orgânica e que a CMA de Zn é influenciada pela presença destes compostos no solo.

Os valores do coeficiente relacionado com a energia de ligação (a) correlacionaram-se com o pH e com a CTC efetiva para todos os metais, à exceção do Pb. O pH é tido como um dos principais fatores envolvidos no controle da adsorção de metais (MSAKY e CALVET, 1990; AMARAL SOBRINHO et al., 1992 e 1997). Sua relação com a energia de ligação manifesta-se por meio da formação de espécies hidrolisadas, que são adsorvidas mais intensamente frente as não-hidrolisadas. A capacidade de formação de espécies de hidrólise varia de metal para metal e, normalmente, está relacionada com a afinidade do elemento pelo oxigênio. Elementos como o Pb e Cu têm grande capacidade de deslocar o H^+ das moléculas da água, o que pode ocorrer mesmo em valores relativamente baixos de pH. Elementos de pequena afinidade pelo O, como o Cd e Ni, necessitam de valores de pH mais alcalinos (ALLOWAY, 1995b).

Quadro 11 – Matriz de correlação entre pH, CTC efetiva, carbono orgânico (CO), argila (Arg), gibbsita (Gb), caulinita (Ka), goethita (Gt), hematita (Hm) e os coeficientes *a* e *b* da isoterma de Langmuir e *k* e *n* da isoterma de Freundlich para Zn, considerando todas as amostras (solos), amostras do horizonte A e amostras do horizonte B.

Variáveis	Langmuir		Freundlich	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>n</i>
	solos			
pH	0,886**	0,253	0,626*	0,527*
CTC efetiva	0,726**	0,468	0,946*	0,077
CO	-0,123	0,813**	0,419	-0,562*
Arg	-0,302	0,040	-0,276	-0,036
Gb	0,409	0,342	0,301	0,275
Ka	-0,339	-0,044	-0,231	-0,182
Gt	-0,216	-0,306	-0,206	-0,202
Hm	-0,136	-0,289	-0,185	-0,087
	horizonte A			
pH	0,930**	0,428	0,898**	0,441
CTC efetiva	0,976**	0,472	0,973**	0,224
CO	0,032	0,898**	0,283	-0,604
Arg	-0,486	-0,044	-0,427	-0,290
Gb	0,312	0,449	0,438	0,002
Ka	-0,367	-0,032	-0,337	-0,486
Gt	-0,137	-0,372	-0,219	0,114
Hm	-0,099	-0,321	-0,195	0,211
	horizonte B			
pH	0,843*	0,028	0,261	0,685
CTC efetiva	0,971**	-0,316	0,039	0,949**
CO	-0,414	0,734*	0,641	-0,555
Arg	-0,165	0,465	0,527	-0,077
Gb	0,490	0,437	0,563	0,365
Ka	-0,312	-0,071	-0,036	-0,106
Gt	-0,284	-0,279	-0,488	-0,365
Hm	-0,172	-0,309	-0,442	-0,231

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste t.

Esperava-se que os valores de a para Pb tivessem seguido o mesmo comportamento que o verificado para os demais metais. Dentre os metais estudados, o Pb possui a maior afinidade pelo oxigênio e, portanto, maior capacidade de formar espécies hidrolisadas (Brummer, citado por ALLOWAY, 1995b).

As correlações significativas entre os valores de a e de CTC efetiva provavelmente devem-se à variação concomitante entre este fator e o pH ($r=0,692^{**}$), pois a CTC efetiva estaria mais relacionada com a CMA.

4.1.2.2. Isoterma de Freundlich

Apesar de não haver, a princípio, um significado físico para os coeficientes k e n da isoterma de Freundlich, têm sido relatadas suas relações, respectivamente, com a capacidade tampão de P (NOVAIS e SMITH, 1999) e com a velocidade de adsorção de P (GONÇALVES, 1985).

Para os metais Cd, Ni e Zn, os valores de k e n , de modo geral, correlacionaram-se com os valores de pH e de CTC efetiva. Para Cu, apenas os valores de k correlacionaram-se com essas duas variáveis, seguindo a tendência de seus valores de CMA e do coeficiente a . Os valores de n para Cu correlacionaram-se, positivamente, com os teores de hematita e goethita e, negativamente, com os teores de caulinita, de gibbsita e de argila. Para Pb, a correlação com a CTC efetiva e o pH foi verificada para os valores de n . Seus valores de k seguiram a tendência dos valores do coeficiente a , correlacionando-se, positivamente, com goethita e hematita e, negativamente, com gibbsita e argila. Conforme apontado para as correlações entre o teor de argila e a CMA de Pb (item 4.1.2.1), cabe salientar que a dificuldade na quantificação exata da fração argila das amostras mais oxídicas pode ter ocasionado subestimação dessa

fração, resultando, conseqüentemente, nas correlações negativas verificadas entre esse fator e os coeficientes n para Cu e k para Pb.

Pode-se inferir, em face dos dados, que, para os metais Cd, Ni e Zn, o pH e a CTC efetiva são importantes fatores na regulação do coeficiente k , relacionado com a capacidade tampão, do coeficiente n , relacionado com a velocidade de adsorção, bem como para o coeficiente a , e, à exceção do Zn, para CMA. Tais dados confirmam os relatos da literatura que atribuem aos fatores pH e CTC grande importância nos fenômenos de retenção de metais pesados em solos com predominância de superfícies com carga variável (ALLOWAY, 1995b; MATOS et al., 1996; FONTES et al., 2000).

Para Cu, a influência da CTC efetiva e do pH estão, da mesma forma, relacionados com o poder tampão. Além disso, a existência de correlações positivas entre o coeficiente n e os teores de minerais pode, de certa forma, indicar uma relativa afinidade entre esse metal e as diferentes superfícies minerais. Verificam-se, portanto, maiores afinidades entre o Cu e os óxidos de Fe e menores afinidades entre o Cu e a caulinita.

O coeficiente k para Pb mostra correlações positivas com o teor dos óxidos de Fe e correlações negativas com o teor de gibbsita e teor de argila. Uma vez que os solos mais argilosos possuem, predominantemente, caulinita e gibbsita em sua fração mineral, a menor capacidade de retenção de Pb pela argila pode estar relacionada inclusive com os teores de caulinita, apesar de não terem sido verificadas correlações que atestassem essa afirmação. Cabe novamente salientar que a correlação negativa verificada entre o coeficiente k e o teor de argila pode estar relacionada com a maior dificuldade de dispersão das amostras de solo predominantemente hematíticas e goethíticas, frente a maior facilidade de dispersão das amostras ricas em caulinita e gibbsita.

Os valores de n encontrados para Pb correlacionaram-se com pH e CTC efetiva (Quadro 10). A correlação verificada entre n e pH pode estar

relacionada com a capacidade de formação de espécies hidrolisadas que, para o Pb, é a maior dentre os elementos estudados (Brummer, citado por ALLOWAY, 1995b). Em razão desta capacidade, há o aparecimento de espécies do tipo Pb-OH^+ , mesmo em valores de pH relativamente baixos, nos quais não se processa o fenômeno para outros metais. A maior afinidade dos colóides do solo por essas espécies, no caso, pelo Pb hidrolisado, pode provocar uma rápida remoção deste hidroxí-complexo da solução, refletindo-se nos valores de n do modelo ajustado. A correlação entre os valores de n e de CTC efetiva, nesse caso, pode tanto indicar o papel da CTC na velocidade da adsorção como ser devida à correlação existente entre esse fator e o pH ($r=0,692^{**}$).

4.2. Quantificação das formas lábeis de metais pesados

De maneira geral, foram obtidas baixas concentrações das formas lábeis dos metais, cujos percentuais do total aplicado variaram de 0,03 a 2,45% para o Cd (Quadro 12), de 0,01 a 3,35% para o Cu (Quadro 13), de 0,01 a 4,67% para o Ni (Quadro 14), de 0,03 a 1,69% para o Pb (Quadro 15) e de 0,01 a 4,18% para o Zn (Quadro 16). Os dados refletem a alta energia com que esses elementos são adsorvidos nas superfícies dos colóides em solos oxídicos. Esse comportamento deve-se à grande afinidade dos metais pelo oxigênio da superfície dos óxidos, com a tendência para a formação de ligações covalentes (McBRIDE, 1989).

Quadro 12 – Valores de Cd extraído pela resina aos 15, 30 e 45 dias de incubação da dose de 329 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ com as amostras de solo estudadas, Quadrado Médio de Tratamentos (QMT x 10^3) para horizonte dentro de cada solo e contrastes médios dos efeitos de 15 vs 30 + 45 dias (C_1) e 30 vs 45 dias (C_2)

solo	horizonte	tempo de incubação (dias)			média	QMT x 10^3	contrastes	
		15	30	45			C_1	C_2
		$\mu\text{mol dm}^{-3}$					$\mu\text{mol dm}^{-3}$	
LB	A	7,73 (2,35)	6,16 (1,87)	7,29 (2,21)	7,06 (2,14)	84,050	1,01*	-1,14
	B	6,84 (2,08)	5,54 (1,68)	5,12 (1,56)	5,84 (1,78)		1,50**	0,42
média					6,45A (1,95)			
LVwf	A	0,61 (0,18)	0,69 (0,21)	0,28 (0,09)	0,52 (0,16)	0,672	0,12	0,40
	B	0,70 (0,21)	0,39 (0,12)	0,17 (0,05)	0,42 (0,15)		0,43	0,22
média					0,47C (0,15)			
LVe	A	0,15 (0,05)	0,15 (0,05)	0,18 (0,05)	0,16 (0,05)	0	-0,02	-0,03
	B	0,21 (0,05)	0,15 (0,05)	0,12 (0,03)	0,16 (0,05)		0,07	0,03
média					0,16C (0,05)			
LAd	A	8,07 (2,45)	7,28 (2,21)	7,29 (2,21)	7,54 (2,30)	1502,222**	0,79	-0,01
	B	2,69 (0,82)	1,88 (0,57)	2,64 (0,80)	2,40 (0,73)		0,43	-0,76
média					4,97B (1,51)			
LVj	A	0,48 (0,15)	1,43 (0,43)	0,65 (0,20)	0,85 (0,27)	31,250**	-0,56	0,78
	B	0,09 (0,03)	0,70 (0,21)	0,15 (0,05)	0,31 (0,11)		-0,34	0,55
média					0,58C (0,19)			
LVwf ₍₂₎	A	6,82 (2,07)	6,38 (1,94)	6,39 (1,94)	6,53 (1,97)	115,200**	0,43	-0,01
	B	5,82 (1,77)	4,81 (1,46)	4,70 (1,43)	5,11 (1,54)		1,07*	0,12
média					5,82A (1,76)			

Valores entre parênteses correspondem à percentagem da dose adicionada extraída pela resina.

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5 % de probabilidade.
 * e ** – significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 13 – Valores de Cu extraído pela resina aos 15, 30 e 45 dias de incubação da dose de 3900 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ com as amostras de solo estudadas, Quadrado Médio de Tratamentos (QMT x 10^3) para horizonte dentro de cada solo e contrastes médios dos efeitos de 15 vs 30 + 45 dias (C_1) e 30 vs 45 dias (C_2)

solo	horizonte	tempo de incubação (dias)			média	QMT x 10^3	contrastos	
		15	30	45			C_1	C_2
		$\mu\text{mol dm}^{-3}$					$\mu\text{mol dm}^{-3}$	
LB	A	61,12 (1,57)	58,38 (1,50)	55,34 (1,42)	58,28 (1,49)	42935,550**	4,26	3,05
	B	104,95 (2,69)	130,89 (3,35)	84,66 (2,17)	106,83 (2,74)		-2,83	46,23**
média					82,55A (2,11)			
LVwf	A	3,00 (0,08)	3,27 (0,08)	2,59 (0,07)	2,95 (0,08)	16,200**	0,08	0,69
	B	2,48 (0,06)	2,08 (0,05)	1,47 (0,04)	2,01 (0,05)		0,70	0,61
média					2,48E (0,06)			
LVe	A	0,31 (0,01)	0,31 (0,01)	0,21 (0,005)	0,28 (0,01)	0,005	0,05	0,11
	B	0,37 (0,01)	0,26 (0,01)	0,26 (0,01)	0,30 (0,01)		0,11	0
média					0,29E (0,01)			
LAd	A	56,50 (1,45)	73,56 (1,88)	58,45 (1,50)	62,84 (1,61)	952,200	-9,51**	15,11*
	B	55,74 (1,43)	63,86 (1,64)	47,21 (1,21)	55,60 (1,42)		0,20	16,65**
média					59,22B (1,52)			
LVj	A	7,45 (0,19)	17,94 (0,46)	6,81 (0,17)	10,74 (0,27)	245,000	-4,92	11,13
	B	5,32 (0,14)	14,03 (0,36)	5,99 (0,15)	8,45 (0,22)		-4,69	8,04
média					9,59D (0,23)			
LVwf ₍₂₎	A	40,96 (1,05)	48,00 (1,23)	38,23 (0,98)	42,40 (1,08)	2128,673**	-2,16	9,77
	B	55,75 (1,43)	55,81 (1,43)	47,99 (1,23)	53,18 (1,36)		3,86	7,83

média

47,79C (1,22)

Valores entre parênteses correspondem à percentagem da dose adicionada extraída pela resina.

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5 % de probabilidade.

* e ** – significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 14 – Valores de Ni extraído pela resina aos 15, 30 e 45 dias de incubação da dose de 2860 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ com as amostras de solo estudadas, Quadrado Médio de Tratamentos (QMT x 10^3) para horizonte dentro de cada solo e contrastes médios dos efeitos de 15 vs 30 + 45 dias (C_1) e 30 vs 45 dias (C_2)

solo	horizonte	tempo de incubação (dias)			média	QMT x 10^3	contrastes	
		15	30	45			C_1	C_2
		$\mu\text{mol dm}^{-3}$					$\mu\text{mol dm}^{-3}$	
LB	A	119,15 (4,16)	75,39 (2,63)	76,16 (2,66)	90,23 (3,15)	853,689	43,38**	-0,77
	B	133,76 (4,67)	80,91 (2,83)	78,23 (2,73)	97,63 (3,41)		54,19**	2,69
média					93,93A (3,28)			
LVwf	A	18,55 (0,65)	10,49 (0,37)	5,61 (0,20)	11,55 (0,40)	530,450	10,49**	4,882
	B	29,32 (1,02)	13,19 (0,46)	9,54 (0,33)	17,35 (0,61)		17,96**	3,65
média					14,45E (0,50)			
LVe	A	0,26 (0,01)	0,17 (0,01)	0,17 (0,01)	0,20 (0,01)	0,450	0,09	0
	B	0,88 (0,03)	0,17 (0,01)	0,17 (0,01)	0,41 (0,01)		0,71	0
média					0,30E (0,01)			
LAd	A	104,69 (3,66)	82,89 (2,90)	62,36 (2,18)	83,31 (2,91)	330,755	32,07**	20,53**
	B	116,15 (4,06)	76,00 (2,66)	71,73 (2,51)	87,96 (3,07)		42,29**	4,27
média					85,63B (2,99)			
LVj	A	30,84 (1,08)	26,26 (0,92)	25,81 (0,90)	27,64 (0,97)	1894,756*	4,81	0,44
	B	24,87 (0,87)	15,05 (0,53)	16,45 (0,57)	18,79 (0,66)		9,12*	-1,40
média					23,21D (0,77)			
LVwf ₍₂₎	A	76,44 (2,67)	52,08 (1,82)	40,41 (1,41)	56,31 (1,97)	23598,450**	30,20**	11,67

	B	120,94 (4,22)	84,99 (2,97)	79,95 (2,79)	95,29 (3,33)		38,47**	5,04
média		75,80 C (2,64)						

Valores entre parênteses correspondem à percentagem da dose adicionada extraída pela resina.
Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5 % de probabilidade.
* e ** – significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 15 – Valores de Pb extraído pela resina aos 15, 30 e 45 dias de incubação da dose de 1440 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ com as amostras de solo estudadas, Quadrado Médio de Tratamentos (QMT x 10^3) para horizonte dentro de cada solo e contrastes médios dos efeitos de 15 vs 30 + 45 dias (C_1) e 30 vs 45 dias (C_2)

solo	horizonte	tempo de incubação (dias)			média	QMT x 10^3	contrastos	
		15	30	45			C_1	C_2
		$\mu\text{mol dm}^{-3}$					$\mu\text{mol dm}^{-3}$	
LB	A	12,76 (0,89)	9,29 (0,65)	11,17 (0,78)	11,07 (0,77)	261,605	2,53**	-1,88
	B	13,72 (0,95)	8,42 (0,59)	14,56 (1,01)	12,23 (0,85)		2,23**	-6,14**
média					11,65 C (0,81)			
LVwf	A	1,78 (0,12)	0,76 (0,05)	1,69 (0,12)	1,41 (0,10)	22,755	0,56	-0,93
	B	1,46 (0,10)	0,48 (0,03)	1,24 (0,09)	1,06 (0,07)		0,60	-0,76
média					1,23 D (0,08)			
LVe	A	1,28 (0,09)	0,87 (0,06)	0,80 (0,06)	0,99 (0,07)	28,800*	0,45	0,07
	B	1,55 (0,11)	0,94 (0,07)	1,62 (0,11)	1,37 (0,10)		0,27	-0,68
média					1,18 D (0,08)			
LAd	A	24,24 (1,69)	15,41 (1,07)	23,28 (1,62)	20,98 (1,46)	23552,670**	4,90**	-7,87**
	B	12,24 (0,85)	7,17 (0,50)	10,39 (0,72)	9,94 (0,69)		3,46**	-3,22*
média					15,46 A (1,07)			
LVj	A	1,90 (0,13)	1,41 (0,10)	2,20 (0,15)	1,84 (0,13)	44,005*	0,10	-0,79
	B	1,74 (0,12)	1,43 (0,10)	1,59 (0,11)	1,59 (0,11)		0,24	-0,16
média					1,71 D (0,11)			

LVwf ₍₂₎	A	16,75 (1,16)	10,57 (0,73)	17,29 (1,20)	14,87 (1,03)	2282,672*	2,82**	-6,73**
	B	12,27 (0,85)	7,81 (0,54)	14,23 (0,99)	11,44 (0,80)		1,25	-6,42**
média					13,15 B (0,91)			

Valores entre parênteses correspondem à percentagem da dose adicionada extraída pela resina.

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5 % de probabilidade.

* e ** – significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 16 – Valores de Zn extraído pela resina aos 15, 30 e 45 dias de incubação da dose de 2260 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ com as amostras de solo estudadas, Quadrado Médio de Tratamentos (QMT x 10^3) para horizonte dentro de cada solo e contrastes médios dos efeitos de 15 vs 30 + 45 dias (C_1) e 30 vs 45 dias (C_2)

solo	horizonte	tempo de incubação (dias)			média	QMT x 10^3	contrastos	
		15	30	45			C_1	C_2
		$\mu\text{mol dm}^{-3}$					$\mu\text{mol dm}^{-3}$	
LB	A	19,27 (0,85)	17,64 (0,78)	81,43 (3,60)	39,45 (1,74)	249,689	-30,27**	-63,79**
	B	19,73 (0,87)	21,50 (0,95)	87,89 (3,88)	43,04 (1,90)		-34,97**	-66,39**
média					41,24 A (1,82)			
LVwf	A	22,19 (0,98)	18,62 (0,82)	17,03 (0,75)	19,28 (0,85)	1717,422**	4,37	1,59
	B	11,68 (0,52)	10,16 (0,45)	7,71 (0,34)	9,85 (0,44)		2,74	2,45
média					14,56 B (0,64)			
LVe	A	0,14 (0,01)	0,23 (0,01)	0,15 (0,01)	0,18 (0,01)	10,272**	-0,05	0,08
	B	0,81 (0,04)	1,01 (0,04)	0,96 (0,04)	0,93 (0,04)		-0,18	0,05
média					0,55 C (0,02)			
LAd	A	22,35 (0,99)	18,28 (0,81)	89,47 (3,95)	43,37 (1,92)	785,422	-31,53**	-71,19**
	B	18,46 (0,82)	16,37 (0,72)	76,21 (3,37)	37,01 (1,64)		-27,83**	-59,84**
média					40,19 A (1,77)			
LVj	A	17,33 (0,77)	24,56 (1,09)	17,69 (0,78)	19,86 (0,88)	756,450*	-3,80	6,87
	B	15,27 (0,67)	21,14 (0,93)	12,91 (0,57)	16,44 (0,73)		-1,76	8,23

média					18,15 B (0,81)			
LVwf ₍₂₎	A	21,77 (0,96)	19,87 (0,88)	94,58 (4,18)	2,97 (2,01)	483,472	-35,46**	-74,71**
	B	20,10 (0,89)	17,94 (0,79)	83,18 (3,68)	2,64 (1,79)		-30,46**	-65,24**
média					2,80 A (1,89)			

Valores entre parênteses correspondem à percentagem da dose adicionada extraída pela resina.
Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5 % de probabilidade.
* e ** – significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

A variação dos teores das formas lábeis entre solos permitiu separá-los em dois grupos: i) solos com maior labilidade de metais – LB, LAd e LVwf₍₂₎–; e ii) solos com menor labilidade de metais – LVe, LVj e LVwf.

Os solos com maior labilidade de metais possuem os maiores percentuais de argila (Quadro 3), esta, composta por elevados teores de caulinita e gibbsita e ausência de hematita, à exceção do LVwf₍₂₎, que possui teores consideráveis deste mineral. Os solos do grupo de menor labilidade possuem, predominantemente, hematita e goethita como as amostras LVe e LVj. Para o LVwf, além da presença destes dois minerais, há a presença marcante da caulinita (Quadro 2).

SPARK et al. (1995b) encontraram que as quantidades adsorvidas dos metais Cu, Co e Cd seguiram uma tendência de valores de acordo com a seguinte seqüência de materiais: goethita>alumina>sílica.

McLAREN et al. (1981), estudando a adsorção de Cu, verificaram maiores quantidades deste metal adsorvido em óxidos de Fe, de Mn e em ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de turfa do que nos minerais caulinita, montmorilonita e ilita.

Apesar da constituição mineralógica muito semelhante das amostras LVwf e LVwf₍₂₎, estes dois solos sempre aparecem em grupos distintos. A presença de caulinita é marcante em ambos, no entanto, há diferenças entre seus índices de cristalinidade, conforme observado por FERNANDES (2000). As amostras do LVwf₍₂₎ possuem caulinitas com maior índice de cristalinidade (12,5 e 10,8 cm cm⁻¹, nos horizontes A e B, respectivamente) quando comparadas com as amostras do LVwf (9,7 e 9,4 cm cm⁻¹). Segundo o mesmo autor, os valores dos índices de cristalinidade correlacionaram-se, negativamente, com os valores de superfície específica (r=-0,63*), sugerindo que a caulinita presente no LVwf₍₂₎, por ser mais cristalina, possuiria menor superfície específica. É possível que este fator esteja contribuindo para as diferenças entre as

concentrações das formas lábeis de metais correspondentes às duas amostras em questão.

4.2.1. Influência do tempo de incubação

O comportamento esperado dos teores das formas lábeis, ao longo do tempo de incubação, era de diminuição de seus valores em virtude da continuidade dos processos de difusão e adsorção. No entanto, diferenças significativas nesta direção foram observadas em poucas amostras de solo e, nos casos de Cu, Pb e Zn, houve aumento significativo dos teores das suas formas lábeis com o tempo. É possível que esta tendência geral justifique-se por meio do conhecimento sobre a cinética de adsorção de metais em solos. As reações do processo de adsorção ocorrem muito rapidamente (McBRIDE, 1994, GROSSL e SPARKS, 1995).

Possivelmente, grande parte do processo de adsorção teria estabilizado-se antes da primeira determinação, o que seria a causa de tal tendência dos valores e, além disso, da pequena magnitude das diferenças significativas entre as concentrações de formas lábeis ao longo do tempo de incubação.

Observando-se os valores dos contrastes médios dos efeitos (em $\mu\text{mol dm}^{-3}$) nos Quadros 12 a 16, verifica-se que somente foram observadas diminuições significativas dos teores das formas lábeis ao longo do tempo para o Cd, nas amostras LB, horizontes A (1,01*) e B (1,50**) e LVwf₍₂₎, horizonte B (1,07*) (Quadro 12); para o Ni, nas amostras LB, horizontes A (43,38**) e B (54,19**); LVwf, horizontes A (10,49**) e B (17,96**); LAd, horizontes A (32,07**) e B (42,29**); LVj, horizonte B (9,12*) e LVwf₍₂₎, horizontes A (30,20**) e B (38,47**) (Quadro 14); e para o Pb, nas amostras LB, horizontes A (2,53**) e B (2,23**); LAd, horizontes A (4,90**) e B (3,46**) e LVwf₍₂₎, horizonte A (2,82**) (Quadro 15).

Diferenças significativas das concentrações de formas lábeis ao longo do tempo foram observadas para o Cu somente no final do período

de incubação (C_2), nas amostras do LB, horizonte B (46,23**) e LAd, horizontes A (15,11*) e B (16,65**) (Quadro 13). Nesse caso, é possível que a cinética de adsorção do Cu nas amostras estudadas processe-se diferentemente do observado para os demais metais, demandando tempo maior para a estabilização das reações, o que foi observado para o Ni, na amostra do LAd, horizonte A (20,53**) (Quadro 14). Verificam-se essas diferenças, principalmente, nas amostras de solo com maior labilidade de metais, o que pode indicar maior sensibilidade do método de extração para concentrações mais altas de metais em formas lábeis.

Dentre os elementos estudados, observou-se com maior frequência a tendência esperada de diminuição da concentração das formas lábeis com o tempo nas amostras incubadas com o Ni. Segundo McGRATH (1995), a magnitude e a intensidade da adsorção de Ni em minerais de argila silicatados e em óxidos de Fe são as menores dentre os elementos de transição, o que pode explicar a ocorrência dos maiores percentuais recuperados pela resina. A menor afinidade existente entre o Ni e os colóides do solo pode ter influenciado a determinação, tornando-a mais sensível às variações ocorridas ao longo do tempo.

Com relação ao Pb, foram observados, de modo geral, os menores percentuais de recuperação pela resina, os quais em nenhum momento chegam a alcançar 2 % da dose adicionada (Quadro 15). Isto indica uma forte tendência para a retenção desse elemento no solo em formas não lábeis, o que normalmente está relacionado com o fenômeno de adsorção específica. Brummer (1986), citado por ALLOWAY (1995b), afirma que a formação de complexos metálicos estáveis com superfícies minerais depende da capacidade para a formação de espécies hidrolisadas, indicando a seguinte seqüência de metais em relação ao aumento da adsorção específica: $Cd < Ni < Zn < Cu < Pb$. Desta forma, a maior tendência para a formação de ligações específicas entre o Pb e os colóides minerais do solo pode explicar os menores percentuais recuperados desse elemento.

4.2.2. Diferença entre os horizontes

Observando-se os valores de Quadrado Médio de Tratamentos ($QMT \times 10^3$) nos Quadros 12 a 16, verificam-se diferenças nos teores das formas lábeis entre as amostras dos horizontes A e B dos solos. Para o Cd, foram obtidos maiores teores nas amostras do horizonte A do LAd (1502,222**), LVj (31,250**) e LVwf₍₂₎ (115,200**) (Quadro 12). Isto pode estar relacionado com os menores teores de argila, normalmente presentes em amostras superficiais (BUOL et al., 1997), o que é confirmado pelos resultados da análise textural (Quadro 3), à exceção do LVj, cujas dificuldades de dispersão de seus agregados podem ter levado a uma quantificação inexata das frações texturais.

Para o LVe, a diferença marcante dos teores de argila entre os horizontes A e B não provocou diferença nos teores de Cd lábil. É possível que o poder complexante da matéria orgânica, presente em maiores quantidades no horizonte A (Quadro 2), tenha diminuído a concentração de formas lábeis de Cd nesse horizonte, o que pode ter compensado o efeito da argila presente em maiores quantidades no horizonte B.

GOMES et al. (1997), utilizando extração seqüencial de metais em um LVA húmico, encontraram que o Cd estava presente, predominantemente, nas fases solúvel, trocável e ligado à matéria orgânica, e que as forças de ligação deste elemento foram maiores no horizonte B do que no horizonte A.

A diferença entre os horizontes A e B, na retenção de Cu, foi observada para os solos LVwf (16,200**), LVwf₍₂₎ (2128,673**) e LB (42935,550**) (Quadro 13). Para os dois últimos, possivelmente os menores teores de formas lábeis de Cu no horizonte A sejam devidos à influência da matéria orgânica, presente cerca de 3,6 e 2,2 vezes mais no horizonte A que no B, respectivamente (Quadro 2). Para o LVwf, apesar dos maiores teores de matéria orgânica presentes no horizonte A (Quadro

2), foram encontradas maiores concentrações de formas lábeis de Cu no horizonte A (16,200**).

Para o Ni, verificou-se a influência da matéria orgânica no LVwf₍₂₎ (23598,450**) e no LVj (1894,756*) (Quadro 14), com teores das formas lábeis, significativamente, maiores no horizonte B.

As substâncias húmicas, em função de seu estado coloidal e da presença de inúmeros grupos funcionais que contêm oxigênio, possuem grande capacidade de reter íons metálicos, seja por atração eletrostática ou por complexação (STEVENSON e FITCH, 1986). Tem sido verificada, na literatura, a predominância da complexação no fenômeno de retenção de Cu (BASTA et al., 1993) e percentuais altos de retenção, tanto deste elemento como do Pb, em ácidos húmicos de Latossolo, comparativamente a Zn e Cd (JORDÃO et al., 1990, 1993). MATOS et al. (2001) também encontraram expressiva influência da matéria orgânica na retenção de Cu e Pb em Latossolos. Apesar disso, somente foi verificada diferença significativa entre teores de formas lábeis de Pb relacionada à presença da matéria orgânica no LVe (28,800*) (Quadro 15). A retenção deste elemento, no presente estudo, parece estar mais relacionada à diferença dos teores de argila entre os horizontes, verificada para LAd (23552,670**), LVj (44,005*) e LVwf₍₂₎ (2282,672*).

Com relação ao Ni, são poucos os relatos de que haja grande afinidade entre este metal e a matéria orgânica. CAMARGO et al. (1989), estudando a adsorção de Ni em Latossolos do Estado de São Paulo, encontraram que a capacidade máxima de adsorção de Ni correlacionou-se, positivamente, com a CTC efetiva e com os teores de matéria orgânica. No entanto, GOMES et al. (1997) verificaram que Ni apresentou pequena afinidade pela matéria orgânica, que se encontrava, predominantemente, retido na fase mineral do solo.

Para o Zn, foram verificados maiores teores de formas lábeis nas amostras de horizonte A do LVwf (1717,422**) e do LVj (756,450**), o que poderia ser atribuído aos menores teores de argila dessas amostras e

na amostra de horizonte B do LVe (10,272) (Quadro 16). Neste caso, é possível que os maiores teores de matéria orgânica presentes no horizonte**

A possam explicar a manutenção de formas não-lábeis, pois estariam contribuindo para a formação de complexos organo-metálicos com o Zn, da mesma forma que encontrado para o Pb. A elevada CTC e a grande superfície específica, características das substâncias húmicas, podem estar sendo superiores ao efeito da diferença entre os teores de argila dos horizontes A e B do LVe.

5. CONCLUSÕES

Os dados de adsorção ajustaram-se, adequadamente, às duas isotermas, não havendo diferença de grau de ajuste entre os dois modelos.

Os fatores que mais influenciaram a capacidade máxima de adsorção (coeficiente b da isoterma de Langmuir) foram pH (Cd e Cu), CTC efetiva (Cu e Ni), teor de goethita e de hematita (Pb) e teor de carbono orgânico (Zn), indicando uma tendência para reações de adsorção não-específica de Cu e Ni e de adsorção específica de Cd, Pb e Zn nas amostras de solo estudadas.

As correlações entre os valores do coeficiente a , relacionado à energia de ligação, e os valores de pH para os metais Cd, Cu, Ni e Zn indicaram, possivelmente, presença de reações de hidrólise em razão do aumento dos valores de pH das amostras de solo.

Correlações negativas entre a CMA de Pb e os teores de argila e de gibbsita foram atribuídas, principalmente, à subestimação da fração argila nas amostras de solo

mais ricas em hematita e goethita e à CMA de Pb, relativamente menor da caulinita e da gibbsita.

As correlações entre os valores dos coeficientes k (Cd, Cu, Ni e Zn) e de n (Cd, Ni, Pb e Zn) da isoterma de Freundlich e os valores de pH e de CTC efetiva indicaram a densidade de carga negativa e a formação de espécies hidrolisadas como sendo os principais fatores relacionados com a capacidade tampão e com a velocidade de adsorção nas amostras de solo estudadas.

As correlações entre os coeficientes k e n e os teores de argila, caulinita, gibbsita, hematita e goethita, para os metais Cu e Pb, indicaram maior capacidade sortiva dos óxidos de Fe para esses metais em relação à caulinita e à gibbsita e, possivelmente, subestimação dos teores de argila das amostras mais ricas em óxidos de Fe.

Foram obtidas baixas concentrações de formas lábeis dos metais, o que foi atribuído à grande intensidade das reações de adsorção entre os metais e os colóides do solo.

A partir da variação dos valores das formas lábeis de metais recuperados pela resina, foi possível separar os solos estudados em dois grupos: i) solos com maior labilidade de metais – LB, LAd, LVwf₍₂₎; e ii) solos com menor labilidade de metais – LVe, LVj e LVwf. A maior labilidade foi atribuída à presença de gibbsita e de caulinita; e a menor labilidade foi atribuída à presença de hematita e de goethita.

Verificou-se a influência do tempo de incubação de forma mais nítida para o metal Ni, o que foi atribuído à grande rapidez com que se processam as reações de

adsorção e à tendência mais pronunciada desse elemento de manter-se retido no solo de forma não-específica.

Os menores percentuais de recuperação pela resina foram observados para o Pb, indicando a tendência para a retenção desse elemento no solo em formas não-lábeis, em razão da predominância do fenômeno de adsorção específica.

Houve diferenças entre as concentrações das formas lábeis dos metais para os horizontes A e B das amostras estudadas, verificando-se, assim, uma tendência para a manutenção de formas não-lábeis de Cd, Pb e Zn pela argila e de formas não-lábeis de Cu e Ni pela matéria orgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBENIN, J.O., ABREU, C.A., RAIJ, B. van. Extraction of phytoavailable trace metals from tropical soils by mixed ion exchange resin modified with inorganic and organic ligands. **Sci. Total Environ.**, v.227, n.2-3, p.187-196, 1999.

ALLOWAY, B.J. Introduction. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, p.3-10. 1995a.

ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of heavy metals. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, p.11-37. 1995b.

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**, v.16, n.2, p.271-276, 1992.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B., VELLOSO, A.C.X., OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **R. Bras. Ci. Solo**, v.21, n.1, p.9-16, 1997.

AMER, F., BOULDIN, D.R., BLACK, C.A., DUKE, F.R. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and ³²P-equilibration. **Plant Soil**, v.6, n.4, p.391-408, 1955.

BAKER, D.E, SENFT, J.P. Copper. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, p.179-205. 1995.

BARRETO, W. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: capacidade da dupla camada elétrica. **Itaguaí, RJ: UFRRJ, 1986. 273p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1986.**

BASTA, N.T., PANTONE, D.J., TABATABAI, M.A. Path analysis of heavy metals adsorption by soil. *Agron. J.*, v.85, p.1054-1057, 1993.

BOWDEN, J.W., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. Adsorption and charging phenomena in variable charge soils. In: **THENG, B.K.G. (Ed.)**. Soils with variable charge. **Palmerston North: New Zealand Society of Soil Science, 1980. p.147-166.**

BUOL, S.W., HOLE, F.D., McCracken, R.J., Southard, R.J. **Soil Genesis and Classification**. 4.ed. Iowa: Iowa State University Press, 1997. 527p.

CAMARGO, O.A., ROVERS, H., VALADARES, J.M.A.S. Adsorção de níquel em latossolos paulistas. **R. Bras. Ci. Solo**, v.13, p.125-129, 1989.

CHLOPECKA, A., BACON, J.R., WILSON, M.J., KAY, J. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Environ. Qual.*, v.25, n.1, p.69-79, 1996.

CUNHA, R.C.A., CAMARGO, O.A. de, KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. **R. Bras. Ci. Solo**, v.18, n.1, p.15-20, 1994.

DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, p.206-223. 1995.

DONAGEMMA, G.K. **Pré-tratamento na análise textural visando a minimização do pseudo-silte em Latossolos de Minas Gerais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2000. 89p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.

ELRASHIDI, M.A., O'CONNOR, G.A. Boron sorption and desorption in soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.46, p.27-31, 1982.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA – CNPS, 1997. 212p.

ESNAOLA, M.V., MILLÁN, E. Evaluation of heavy metal lability in polluted soils by a cation exchange batch procedure. *Environ. Pollut.*, v.99, n.1, p.79-86, 1998.

EYSINK, G.G.J., MORAES, R.P. Subsídios para manejo e recuperação de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados. In: DIAS, L.E. e MELLO, J.W.V. (Eds.). Recuperação de áreas degradadas. Viçosa: UFV – DPS, Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 1998. 251p.

FERNANDES, R.B.A. **Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do sudeste brasileiro**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2000. 265p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.

FONTES, M.P.F, MATOS, A.T., COSTA, L.M. NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v.31, n.17-18, p.2939-2958, 2000.

FORBES, E.A., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. Specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.*, v.27, n.2, p.154-166, 1976.

GARCIA, C. HERNANDEZ, T., COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy metal extractability from some organic wastes. *Biol. Wastes*, v.31, p.291-301, 1990.

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**, v.21, n.4, p.543-551, 1997.

GONÇALVES, J.L.M., FIRME, D.J., NOVAIS, R.F., RIBEIRO, A.C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de Cerrado. **R. Bras. Ci. Solo**, v.9, p. 107-111, 1985

GROSSL, P.R., SPARKS, D.L. Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics. **Geoderma**, n.67, p.87-101, 1995.

HARTER, R.D. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.749-752, 1984.

HARTER, R.D., NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Adv. Agron.**, v.55, p.220-263, 1995.

HOUNG, K.H., LEE, D.Y. Comparisons of linear and nonlinear Langmuir and Freundlich curve-fit in the study of Cu, Cd, and Pb adsorption on Taiwan soils. **Soil Sci.**, v.163, n.2, p.115-121, 1998.

JENKINSON, D.S. Soil organic matter and its dynamics. In: WILD, A. (Ed.). *Russel's soil conditions and plant growth*. 11.ed., New York: Longman, 1988. p.564-706.

JING, J., LOGAN, T.J. Chelating resin method for estimation of sludge-cadmium bioavailability. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v.22, n.19-20, p.2029-2035, 1991.

JING-SHENG, C., BAO-SHAN, D., MAO, P., XUE-JUN, W., SHUI-QUAN, Z., QUN, H. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from granite, basalt and limestone of Eastern China. **Pedosphere**, v.3, p.45-55, 1993.

JORDÃO, C.P., SIQUEIRA, R.N.B., GOULART, A.T., BRUNE, W. Adsorção competitiva de Cu, Pb, Zn e Cd por ácidos húmicos em suspensões aquosas. *Ciência e Cultura*, v.42, n.10, p.797-801, 1990.

JORDÃO, C.P., COSTA, E.D., BRUNE, W., GOULART, A.T. Adsorção cátions metálicos em ácidos húmicos de Latossolo. *Química Nova*, v.16, n.6, p.517-520, 1993.

KING, L.D. Retention of metals by several soil of the southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, v.17, p.239-246, 1988.

KINNIBURGH, D.G., JACKSON, M.L., SYERS, J.K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.40, p.796-799, 1976.

KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of nutrients. In: MORTVEDT, J.J., GIRDANO, P.M., LINDSAY, W.M. (Eds.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1972. p.7-40.

LINDSAY, W.L., NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.42, n.3, p.421-428, 1978.

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*, v.20, n.3, p.379-386, 1996.

MATOS, A.T., FONTES, M.P.F., COSTA, L.M., MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Pollut.*, v.111, n.3, p.429-435, 2001.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

McGRATH, S.P. Chromiun and nickel. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, p.152-178. 1995.

McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Aust. J. Soil Res., v.18, n.1, p.61-73, 1980.
McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. (Eds.). Minerals in soil environments. 2.ed. Madison: SSSA, 1989. p.439-466.

McLAREN, R.G., SWIFT, R.S., WILLIAMS, J.G. The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentrations. **J. Soil Sci.**, v.32, p.247-256, 1981.

MITCHELL, R.L. 1964. Trace elements in soils. In: BEAR, F.E. (Ed.). **Chemistry of the Soil**. New York: Reinhold, 1964. p.320-368.

MOHAMED, M.H., SJIAOLA, J. Cadmium and zinc in acid tropical soils: I. Soil physico-chemical properties effect on their adsorption. Comm. Soil Sci. Plant Anal., v.29, n.11-14, p.1919-1931, 1998.

MOURA FILHO, W., BUOL, S.W. Studies of Latosol Roxo (Eutruxox) in Brazil: micromorphology effect on ion release. **Experientiae**, v.21, n.8, p. 161-177, 1972.

MSAKY, J.J., CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. Soil Sci., v.150, n.2, p.513-522, 1990.

76

MULJADI, D., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and effect of pH on adsorption. J. Soil Sci., v.17, p.212-219, 1966.

NAIDU, R. BOLAN, N.S., KOOKANA, R.S., TILLER, K.G. Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **Eur. J. Soil Sci.**, v.45, n.4, p.419-429, 1994.

NAIDU, R., SUMNER, M.E., HARTER, R.D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environ. Geochem. Health**, v.20, n.1, p.5-9, 1998.

NICHOLAICHUK, W., LEYSHON, A.J., JAME, Y.W., CAMPBELL, C.A. Boron and salinity survey of irrigation projects and boron adsorption characteristics of some saskatchewan soils. **Can. J. Soil Sci.**, v.68, p.77-90, 1988.

NOVAIS, R.F., SMITH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV – DPS, 1999. 399p.

OADES, J.M., GILMAN, G.P., UEHARA, G., HUE, N.V., van NOORDWIJK, M., ROBERTSON, G.P., WADA, K. Interactions of soil organic matter and variable-charge clays. In: COLEMAN, D.C., OADES, J.M., UEHARA, G. (Eds.) **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Hawaii: NifTal Project, 1989. p.69-95.

OLIVEIRA, T.S., FONTES, M.P.F., COSTA, L.M., HORN, A.H. Relationship between magnetization and trace elements content of Brazilian soils from different parent materials. **Soil Sci.**, v.165, p.825-834, 2000.

OLSEN, S.R., WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by Langmuir isotherm. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.21, p.144-149, 1957.

PICKERING, W.F. Seletive chemical extraction of soil components and bound metal species. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.12, n.4, p.233-266, 1981.

PRUTTON, C.F., MARON, S.H. Fundamental principles of physical chemistry. **New York: Macmillan Company, 1951. 806p.**

RAIJ, B. van, QUAGGIO, J.A., DA SILVA, N.M. Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v.17, n.5, p.547-566, 1986.

SCHEIDEGGER, A.M., SPARKS, D.L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. **Soil Sci.**, v.161, n.12, p.813-831, 1996.

SCHWERTMANN, U., TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison: SSSA, 1989. p.379-438.

SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.39, n.3, p.454-458, 1975.

SHUMAN, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging pH. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.41, n.4, p.703-706, 1977.

SIDLE, R.C., KARDOS, L.T. Adsorption of copper, zinc, and cadmium by a forest soil. **J. Environ. Qual.**, v.6, n.3, p.313-317, 1977.

SKOGLEY, E.O. The universal bioavailability environment/soil test unibest. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v.23, n.17-20, p.2225-2246, 1992.

SLAVEK, J., PICKERING, W.F. Metal ion interaction with the hydrous oxides of aluminum. **Water Air Soil Pollut.**, v.39, p.201-216, 1988.

SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA - SSSA. **Glossary of soil science terms**. Madison: SSSA, 1997. 138p.

SPARK, K.M., WELLS, J.D., JOHNSON, B.B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. **Eur. J. Soil Sci.**, v.46, n.4, p.633-640, 1995a.

SPARK, K.M., JOHNSON, B.B., WELLS, J.D. Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. **Eur. J. Soil Sci.**, v.46, n.4, p.621-631, 1995b.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984. 234p.

SRIVASTAVA, P.C., GUPTA, U.C. **Trace elements in crop production**. Lebanon: Science Publishers, 1996. 356p.

STEVENSON, F.J., ARKADANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J., GIORDANO, P. M., LINDSAY, W. L. (Eds.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1972. p.79-114.

STEVENSON, F.J., FITCH, A. Chemistry of complexation of metals ions with soil solution organics. In: HUANG, P.M., SCHNITZER, M., ADANS Jr., R.S. (Eds.). Interactions of soil minerals with natural organic and microbes. **Madison: SSSA, 1986. p.29-58.**

STIGLIANI, W.M. Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. *Environ. Monit. Assess.*, v.10, n.3, p.245-307, 1988.

TAVARES, T.M., CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v.15, n.2, p.147-153,1992.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51, n.7, p.844-850, 1979.

WELP, G., BRUMMER, G.W. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, v.162, n.2, p.155-161, 1999.

WINISTÖRFER, D. Speciation of heavy metals in extracted soil solution by a cation exchange batch equilibrium method. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, v.26, n.7-8, p.1073-1093, 1995.

YONG, R.N., WARKENTIN, B.P., PHADUNGCHWIT, Y., GALVEZ, R. Buffer capacity and lead retention in some clay minerals. *Water Air Soil Pollut.*, v.53, n.1, p.53-67, 1990.

YUAN, G., LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v.28, n.6-8, p.571-587, 1997.

APÊNDICE

APÊNDICE

Quadro 1A – Análise de variância do Cd extraído com resina

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio x 10 ³
Solo	5	2025,477**
Horizonte d/LB	1	84,050
C ₁ d/LB d/Horizonte A	1	25,877*
C ₂ d/LB d/Horizonte A	1	8,138
C ₁ d/LB d/Horizonte B	1	57,179**
C ₂ d/LB d/Horizonte B	1	1,116
Horizonte d/LVwf	1	0,672
C ₁ d/LVwf d/Horizonte A	1	0,376
C ₂ d/LVwf d/Horizonte A	1	1,030
C ₁ d/LVwf d/Horizonte B	1	4,581
C ₂ d/LVwf d/Horizonte B	1	0,314
Horizonte d/LVe	1	0,000
C ₁ d/LVe d/Horizonte A	1	0,001
C ₂ d/LVe d/Horizonte A	1	0,001
C ₁ d/LVe d/Horizonte B	1	0
C ₂ d/LVe d/Horizonte B	1	0
Horizonte d/LAd	1	1502,222**
C ₁ d/LAd d/Horizonte A	1	15,635
C ₂ d/LAd d/Horizonte A	1	0,001
C ₁ d/LAd d/Horizonte B	1	4,709
C ₂ d/LAd d/Horizonte B	1	3,603
Horizonte d/LVj	1	31,250**
C ₁ d/LVj d/Horizonte A	1	7,939
C ₂ d/LVj d/Horizonte A	1	3,876
C ₁ d/LVj d/Horizonte B	1	2,850
C ₂ d/LVj d/Horizonte B	1	1,893
Horizonte d/LVwf ₍₂₎	1	115,200**
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte A	1	4,685

C ₂	d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal	1	0,001
A			
C ₁	d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal	1	28,685*
B			
C ₂	d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal	1	0,008
B			
Resíduo		72	5,311
CV (%)			21,209

C₁: efeito de 15 dias frente a 30 + 45 dias de incubação, C₂: efeito de 30 dias frente a 45 dias de incubação.

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 2A – Análise de variância do Cu extraído com resina

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio x 10 ³
Solo	5	86415,630**
Horizontal d/LB	1	42935,550**
C ₁ d/LB d/Horizontal A	1	146,691
C ₂ d/LB d/Horizontal A	1	18,727
C ₁ d/LB d/Horizontal B	1	64,528
C ₂ d/LB d/Horizontal B	1	4314,791**
Horizontal d/LVwf	1	16,200**
C ₁ d/LVwf d/Horizontal A	1	0,004
C ₂ d/LVwf d/Horizontal A	1	0,953
C ₁ d/LVwf d/Horizontal B	1	4,000
C ₂ d/LVwf d/Horizontal B	1	0,740
Horizontal d/LVe	1	0,005
C ₁ d/LVe d/Horizontal A	1	0,002
C ₂ d/LVe d/Horizontal A	1	0,002
C ₁ d/LVe d/Horizontal B	1	0,009
C ₂ d/LVe d/Horizontal B	1	0
Horizontal d/LAd	1	952,200
C ₁ d/LAd d/Horizontal A	1	729,929**
C ₂ d/LAd d/Horizontal A	1	460,944*

C ₁ d/LAd d/Horizontal B	1	0,336
C ₂ d/LAd d/Horizontal B	1	560,051**
Horizontal d/LVj	1	245,000
C ₁ d/LVj d/Horizontal A	1	195,87
C ₂ d/LVj d/Horizontal A	1	250,226
C ₁ d/LVj d/Horizontal B	1	177,396
C ₂ d/LVj d/Horizontal B	1	130,379
Horizontal d/LVwf ₍₂₎	1	2128,673**
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal A	1	37,508
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal A	1	192,559
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal B	1	120,097
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal B	1	123,686
Resíduo	72	74,709
<hr/>		
CV (%)		12,822

C₁: efeito de 15 dias frente a 30 + 45 dias de incubação, C₂: efeito de 30 dias frente a 45 dias de incubação.

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 3A – Análise de variância do Ni extraído com resina

8

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio x 10 ³
Solo	5	103734,000**
Horizontal d/LB	1	853,689
C ₁ d/LB d/Horizontal A	1	12965,500**
C ₂ d/LB d/Horizontal A	1	1,023
C ₁ d/LB d/Horizontal B	1	20231,590**
C ₂ d/LB d/Horizontal B	1	12,432
Horizontal d/LVwf	1	530,450
C ₁ d/LVwf d/Horizontal A	1	758,554**
C ₂ d/LVwf d/Horizontal A	1	41,055

C ₁ d/LVwf d/Horizontal B	1	2221,864**
C ₂ d/LVwf d/Horizontal B	1	22,965
Horizontal d/LVe	1	0,450
C ₁ d/LVe d/Horizontal A	1	0,006
C ₂ d/LVe d/Horizontal A	1	0
C ₁ d/LVe d/Horizontal B	1	3,452
C ₂ d/LVe d/Horizontal B	1	0
Horizontal d/LAd	1	330,755
C ₁ d/LAd d/Horizontal A	1	7083,153**
C ₂ d/LAd d/Horizontal A	1	726,181**
C ₁ d/LAd d/Horizontal B	1	12317,77**
C ₂ d/LAd d/Horizontal B	1	31,346
Horizontal d/LVj	1	1894,756*
C ₁ d/LVj d/Horizontal A	1	159,132
C ₂ d/LVj d/Horizontal A	1	0,339
C ₁ d/LVj d/Horizontal B	1	573,067*
C ₂ d/LVj d/Horizontal B	1	3,366
Horizontal d/LVwf ₍₂₎	1	23598,450**
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal A	1	6282,143**
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal A	1	234,705
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal B	1	10195,740**
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal B	1	43,732
Resíduo	72	91,662
CV (%)		10,591

C₁: efeito de 15 dias frente a 30 + 45 dias de incubação, C₂: efeito de 30 dias frente a 45 dias de incubação.

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 4A – Análise de variância do Pb extraído com resina

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio x 10 ³
Solo	5	34972,720**
Horizonte d/LB	1	261,605
C ₁ d/LB d/Horizonte A	1	584,550**
C ₂ d/LB d/Horizonte A	1	76,057
C ₁ d/LB d/Horizonte B	1	427,886**
C ₂ d/LB d/Horizonte B	1	809,375**
Horizonte d/LVwf	1	22,755
C ₁ d/LVwf d/Horizonte A	1	26,466
C ₂ d/LVwf d/Horizonte A	1	18,631
C ₁ d/LVwf d/Horizonte B	1	31,236
C ₂ d/LVwf d/Horizonte B	1	12,380
Horizonte d/LVe	1	28,800*
C ₁ d/LVe d/Horizonte A	1	17,084
C ₂ d/LVe d/Horizonte A	1	0,101
C ₁ d/LVe d/Horizonte B	1	6,356
C ₂ d/LVe d/Horizonte B	1	9,874
Horizonte d/LAd	1	23552,670**
C ₁ d/LAd d/Horizonte A	1	2058,690**
C ₂ d/LAd d/Horizonte A	1	1330,055**
C ₁ d/LAd d/Horizonte B	1	1029,878**
C ₂ d/LAd d/Horizonte B	1	222,222*
Horizonte d/LVj	1	44,005*
C ₁ d/LVj d/Horizonte A	1	0,774
C ₂ d/LVj d/Horizonte A	1	13,506
C ₁ d/LVj d/Horizonte B	1	4,726
C ₂ d/LVj d/Horizonte B	1	0,525
Horizonte d/LVwf ₍₂₎	1	2282,672*
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte A	1	680,556**
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte A	1	970,947**
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte B	1	133,233

B		
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizontal	1	885,805**
B		
Resíduo	72	37,307
CV (%)		12,630

C₁: efeito de 15 dias frente a 30 + 45 dias de incubação, C₂: efeito de 30 dias frente a 45 dias de incubação.

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

Quadro 5A – Análise de variância do Zn extraído com resina

Fonte de variação	GL	Quadrado Médio x 10 ³
Solo	5	24385,140**
Horizontal d/LB	1	249,689
C ₁ d/LB d/Horizontal A	1	7835,034**
C ₂ d/LB d/Horizontal A	1	8698,483**
C ₁ d/LB d/Horizontal B	1	10454,790**
C ₂ d/LB d/Horizontal B	1	9423,209**
Horizontal d/LVwf	1	1717,422**
C ₁ d/LVwf d/Horizontal A	1	162,938
C ₂ d/LVwf d/Horizontal A	1	5,385
C ₁ d/LVwf d/Horizontal B	1	64,267
C ₂ d/LVwf d/Horizontal B	1	12,871
Horizontal d/LVe	1	10,272**
C ₁ d/LVe d/Horizontal A	1	0,002
C ₂ d/LVe d/Horizontal A	1	0,001
C ₁ d/LVe d/Horizontal B	1	0,280
C ₂ d/LVe d/Horizontal B	1	0,001
Horizontal d/LAd	1	785,422
C ₁ d/LAd d/Horizontal A	1	8500,858**
C ₂ d/LAd d/Horizontal A	1	10834,41**
C ₁ d/LAd d/Horizontal B	1	6623,153**
C ₂ d/LAd d/Horizontal B	1	7656,438**

Horizonte d/LVj	1	756,450*
C ₁ d/LVj d/Horizonte A	1	123,564
C ₂ d/LVj d/Horizonte A	1	100,960
C ₁ d/LVj d/Horizonte B	1	26,332
C ₂ d/LVj d/Horizonte B	1	144,708
Horizonte d/LVwf ₍₂₎	1	483,472
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte A	1	10752,670**
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte A	1	11934,290**
C ₁ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte B	1	7933,693**
C ₂ d/LVwf ₍₂₎ d/Horizonte B	1	9100,567**
Resíduo	72	50,895
CV (%)		13,257

C₁: efeito de 15 dias frente a 30 + 45 dias de incubação, C₂: efeito de 30 dias frente a 45 dias de incubação.

* e ** Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.