

770089

José

ID: 7623

S/ replace

Brasil

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. da;
MENDONÇA, E. de S.; JORDÃO, C.P. Fracionamento
de metais pesados influenciados por horizontes e
calagem em latossolo vermelho-amarelo. In: SIMPOSIO
NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS
DEGRADADAS, 3., 1997, Ouro Preto, MG.
Trabalhos voluntários... Ouro Preto: SBSCS, 1997.
p.249-256.



FRACIONAMENTO DE METAIS PESADOS INFLUENCIADOS POR HORIZONTES E CALAGEM EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO¹

Paulo César GOMES², Maurício P. Ferreira FONTES³, Liovando Marciano da COSTA, Eduardo de Sá MENDONÇA³, Cláudio Pereira JORDÃO⁴

RESUMO - Com o objetivo de estudar o comportamento de metais pesados no solo, amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico, na ausência e na presença de calagem, foram incubadas com solução de sais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. O ensaio foi conduzido em condições de casa de vegetação, distribuídos em blocos ao acaso, com três repetições. As unidades experimentais corresponderam a sacos plásticos parcialmente abertos com 0,1 dm³ de solo. Após o período de incubação, as amostras foram secas ao ar, homogeneizadas, passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e guardadas em sacos plásticos para posterior extração dos metais. Os resultados permitiram concluir que: os óxidos de Fe e as argilas silicatadas, possivelmente a caulinita, adsorveram a maior parte dos metais, comparativamente à forma orgânica; o Cd foi o elemento que apresentou maior solubilidade; o Cr associou-se às formas óxidos de Fe e residual, independente do horizonte; apesar da forte complexação do Cu com a matéria orgânica, este metal foi o que apresentou maior afinidade pelos óxidos de Fe; o Pb foi o elemento que apresentou maior afinidade pela forma orgânica e o Ni, o de menor afinidade; a calagem diminuiu a solubilidade dos metais por meio do incremento das reações de troca e de adsorção específica; a influência da calagem na associação dos metais com a forma orgânica variou com o tipo de metal e, possivelmente, com a qualidade da matéria orgânica. O Cd, comparativamente ao Ni, apresentou maior afinidade pelas cargas dependentes de pH, originadas na forma orgânica, após a calagem. Parte considerável do Cr e do Cu ligou-se, possivelmente, a compostos mais facilmente mineralizados pela atividade microbiana. Por outro lado, o Pb associou-se a compostos orgânicos de maior resistência à degradação microbiana.

Palavras-chave: Fracionamento, metais pesados, horizontes, calagem.

ABSTRACT - The objective of this work was to study heavy metals behavior in soil, under the influence of lime. Samples of A and B horizons of a humic Red-yellow Latosol were incubated with salt solutions of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn with and without liming. The experiment was conducted in a greenhouse in partially open plastic bags containing 0.1 dm³ of soil, arranged in a randomized block design with three replications. After the incubation period, the samples were air dried, homogenized, passed through a 2 mm sieve and stored in plastic bags for posterior extraction of metals. It was concluded that: a) the iron oxides and silicated clays (possibly kaolinite) adsorbed the largest part of the metals as compared to the organic forms; b) Cd showed the highest solubility; c) Cr was always associated with oxides of Fe regardless of the horizon; d) despite the strong complexation of Cu with the organic matter, it showed the highest affinity for the oxides of Fe; e) Pb and Ni showed the highest and the lowest affinity for the organic forms, respectively; f) liming reduced the solubility of metals through higher exchange reactions and specific adsorptions; g) the influence of liming on the association of metals with organic matter varied with the type of metal and possibly with the quality of organic matter. After liming, Cd showed higher affinity as compared to Ni, for the pH dependent charges, originating from the organic matter. A considerable part of Cr and Cu was possibly bound to compounds more easily mineralized by microbial activity. On the other hand, Pb associated to organic compounds with a higher resistance to microbial degradation.

Key words: Fractionation, heavy metals, horizons and liming.

INTRODUÇÃO

O tema central da poluição do solo por metais pesados está ligado a processos de acúmulo e transporte dessas espécies que dependem, em grande parte, de suas interações com a fase sólida

do mesmo. Tais interações são complexas, envolvendo reações de adsorção, dessorção, precipitação, dissolução, complexação e oxirredução com as fases inorgânica e orgânica do sistema. O conhecimento das interações e da cinética envolvida nesses processos constitui requisito

¹ Trabalho apresentado no III SIMPÓSIO NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS-SINRAD, realizado pela Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas-SOBRADÉ, de 18 a 24 de maio de 1997, em Ouro Preto-MG.

² DS Pesquisador EMBRAPA/CNPS, Rua Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). ³ PhD Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, CEP 36571-000 Viçosa-MG. ⁴ PhD Professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, CEP 36571-000 Viçosa-MG.

imprescindível ao entendimento do controle das concentrações de metais pesados na solução e das suas mobilidades em tal sistema e, conseqüentemente, a previsão de toxicidade para as plantas e possível contaminação de aquíferos, rios, lagos e mares (Amaral Sobrinho, 1993).

Os mecanismos de interação dos metais com a fase sólida do solo variam com o tipo de constituinte considerado. A complexação dos metais com as substâncias húmicas ou com os compostos produzidos por microorganismos e pelas plantas (Stevenson & Fitch, 1986) ocorre principalmente por reação com os grupos carboxílicos e, ou, OH-fenólicos. Dentre as substâncias húmicas, os ácidos fúlvicos se destacam, em razão de sua maior acidez e solubilidade (Schnitzer, 1969).

As ligações dos metais às argilas do tipo 1:1 ocorrem nos grupos O e OH na superfície externa ou nas faces quebradas dessas argilas, que pode ou não ser intermediada por solvente. No caso da não-participação da água, ocorre a formação de ligações iônicas ou covalentes, caracterizando a adsorção específica (Swift & McLaren, 1991). A adsorção dos metais aos óxidos dos solos pode ocorrer por forças eletrostáticas ou por meio da formação de ligações covalentes com a OH e o O na superfície desses colóides (Schwertmann & Taylor, 1989). Da mesma forma que ocorre para as argilas 1:1, essas ligações são afetadas pelo pH do solo. Entretanto, a maior área superficial desses óxidos possibilita a adsorção específica numa larga faixa de pH (Hsu, 1989). É conveniente lembrar que, nos sistemas naturais, os colóides do solo encontram-se associados, formando complexos (Greenland, 1971).

Diversos trabalhos, entre eles Dowdy & Larson (1975); Jarvis & Jones (1980); Sanders & Adams (1987), King (1988) e Amaral Sobrinho et al. (1992), têm demonstrado que o valor do pH é um dos fatores mais importantes no controle da concentração de metais na solução do solo. Elliott et al. (1986) propuseram que, em condições ácidas, o fenômeno da adsorção é mais importante no controle da biodisponibilidade de metais, enquanto reações de precipitação e complexação têm maior influência em condições neutras e alcalinas. McBride & Blasiak (1979) verificaram, para Zn e Cu em solo ácido, reações de troca catiônica para valores de pH menor que 5,5 e adsorção específica na faixa de 5,5 a 7,5. O aumento do pH, portanto, favorece a adsorção por meio do incremento das espécies hidrolisadas, pela menor

competição com íons Al^{3+} e H^+ pelos sítios de troca e pelo aumento da CTC do solo.

Como regra geral, a formação de complexos é favorecida em valores de pH próximo da neutralidade, pois os ligantes estão protonados, sob condições ácidas, enquanto os metais podem precipitar na forma de hidróxidos, sob condições alcalinas (McCarthy & Perdue, 1991).

Os metais têm comportamentos diferentes no solo. De acordo com Hsu (1989), cátions com menor afinidade pelo O, como por exemplo o Cd, podem liberar o H^+ da molécula da água ou da OH^- , da superfície dos óxidos apenas em maiores valores de pH, originando complexos do tipo Al-OH-M. Para aqueles com alta afinidade, Cr, Cu e Pb, o H^+ pode ser liberado mesmo em baixos valores de pH, formando complexos do tipo Al-O-M. Sob condições de maior acidez, o H^+ não pode ser liberado, o que limita a adsorção específica.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência das fases orgânica e mineral do solo e da prática da calagem no comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Pb, em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVh), na ausência e na presença de calagem, foram incubadas com solução de sais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas formas $CdCl_2$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ e $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, respectivamente. As unidades experimentais corresponderam a sacos plásticos, parcialmente abertos, com volume de solo de $0,1 dm^3$. O ensaio foi conduzido em condições de casa de vegetação, no período de 27 de março a 26 de setembro de 1994, no delineamento em blocos casualizados, com três repetições. As características químicas, físicas e mineralógicas das amostras de solo são apresentadas no Quadro 1.

A calagem foi feita com uma mistura corretiva de $CaCO_3$ e $MgCO_3$ p.a. na relação estequiométrica 4:1, para atingir o valor de pH 7, definida pelo método de incubação. Para as amostras do horizonte A, foram adicionados o correspondente a 14.000 kg/ha da mistura e 4.000 kg/ha, para as amostras do horizonte B.

Foram adicionados a cada unidade experimental 20 mL da solução de metais, ajustada a pH 2,7, e, em seguida, acrescentou-se água deionizada para atingir 100% da capacidade de campo. As doses adicionadas

(Quadro 2) foram definidas em pré-teste de adsorção, com o objetivo de obter os metais associados às formas solúvel, trocável, orgânica, óxidos de Al, óxidos de Fe e residual do solo. Durante o período de incubação, a umidade das amostras foi mantida entre 70 e 100% da capacidade de campo. As condições de maior umidade e temperatura tiveram por objetivo favorecer o processo de difusão (Schwertmann & Taylor, 1989).

Quadro 1 - Características químicas, físicas e mineralógicas das amostras dos horizontes A e B de um LVh

Características	Horizontes	
	A	B
Ph em água (1:2,5)	5,4	4,8
Al ³⁺ (cmole/dm ³) ¹	0,0	0,7
Ca ²⁺ (cmole/dm ³) ¹	0,8	0,1
Mg ²⁺ (cmole/dm ³) ¹	0,0	0,0
K (mg/dm ³) ²	17	1
P (mg/dm ³) ²	2,4	0,8
Cd total (mg/dm ³) ³	1,1	0,6
Cr total (mg/dm ³) ³	29,9	32,3
Cu total (mg/dm ³) ³	8,4	6,2
Ni total (mg/dm ³) ³	22,5	17,6
Pb total (mg/dm ³) ³	16,9	16,9
Zn total (mg/dm ³) ³	60,5	62,5
H + Al (cmole/dm ³) ⁴	12,9	1,5
Soma de bases (cmole/dm ³)	0,88	0,84
CTC efetiva (cmole/dm ³)	0,88	0,84
CTC total (cmole/dm ³)	13,78	2,34
Carbono Orgânico (g/kg) ⁵	46,0	5,1
Fe citrato-ditionito (g/kg) ⁶	52,7	76,1
Fe oxalato (g/kg) ⁶	2,6	0,1
Densidade aparente (g/cm ³)	1,1	1,1
Areia grossa (%)	12,0	9,0
Areia fina (%)	10,0	7,0
Silte (%) ⁷	8,0	19,0
Argila (%) ⁷	70,0	65,0
Capacidade de campo (%) ⁸	36,0	32,0
Minerais da fração argila: caulinita, gibbsita, goethita e hematita ⁹		

- 1 Extrator KCL 1 mol/L (DEFELIPO & RIBEIRO, 1981).
- 2 Extrator mehlich-1 (DEFELIPO & RIBEIRO, 1981).
- 3 Extrator HNO₃/HClO₄/HF e HCl (MANN & RITCHIE, 1993).
- 4 Extrator acetato de cálcio 2 mol/L a pH 7 (DEFELIPO & RIBEIRO, 1981).
- 5 Método Walkley e Black (EMBRAPA, 1979).
- 6 Extratores citrato-ditionito e oxalato (JACKSON, 1979).
- 7 Método da pipeta (EMBRAPA, 1979).
- 8 Método da coluna transparente (FERNANDES & SYKES, 1968).
- 9 Difractogramas de raios-x da fração argila (JACKSON, 1979).

Quadro 2 - Doses dos metais aplicadas nas amostras dos horizontes A e B, de um LVh, referentes aos níveis N2 e N3

Metais	Horizontes			
	Níveis			
	A		B	
	2	3	2	3
----- µg/cm ³ -----				
Cd	2,4	7,2	1,6	3,6
Cr	132	396	88	198
Cu	72	216	48	108
Ni	36	108	24	54
Pb	96	288	64	144
Zn	24	72	16	36

Após a incubação, as amostras foram secas ao ar, homogeneizadas, passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e guardadas em sacos plásticos para posterior análise.

As amostras foram submetidas à metodologia de extração fracionada segundo Mann & Ritchie (1993), com as seguintes modificações, conforme Gomes (1996):

(i) quantificação das amostras com base em volume (1 cm³ em vez de 1 g), para facilitar a comparação dos resultados, em razão da variação dos valores de densidade aparente dos solos; (ii) diluição do extrato da forma solúvel, com solução diluída de ácido nítrico, a fim de permitir a leitura de maior número de elementos e aumentar o tempo de conservação dos extratos; (iii) alteração da relação solo:solução da forma óxidos de Fe de 1:40 para 1:20, em razão do menor volume dos frascos utilizados na extração; (iv) adição de solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio e oxalato de amônio, deduzido de Shuman (1985), a fim de possibilitar a dosagem dos metais diretamente no extrato e (v) caracterização dos metais ligados à forma óxidos de Al, por meio de tratamento com NaOH, com base em Kämpf & Schwertmann (1982).

A leitura dos metais foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica. Foram medidos, também, os valores do pH em água na relação solo:solução 1:2,5. Os extratos guardados em frascos com tampas de borracha foram contaminados com Zn, inviabilizando o estudo deste elemento.

Os dados foram submetidos às análises de variância, teste de F, para avaliar os efeitos de horizontes e de calagem, por meio do sistema de análises estatísticas (SAEG-UFV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência de horizontes

Observaram-se maiores percentuais de Cd, Cr, Cu, Ni e Pb na fração MO (metal-NaOCl), para as amostras do horizonte A, e na fração RES (metal-HNO₃/HClO₄/HF/HCl), para as amostras do horizonte B (Figuras 1 e 2), demonstrando a importância da matéria orgânica na adsorção dos metais, no horizonte A, e dos óxidos e das argilas silicatadas, predominantemente caulinita, no horizonte B. Esses resultados indicam, também, que a metodologia deve ser desenvolvida no sentido de melhor caracterizar a forma óxidos de Fe, a fim de reduzir a quantidade de metais na forma residual.

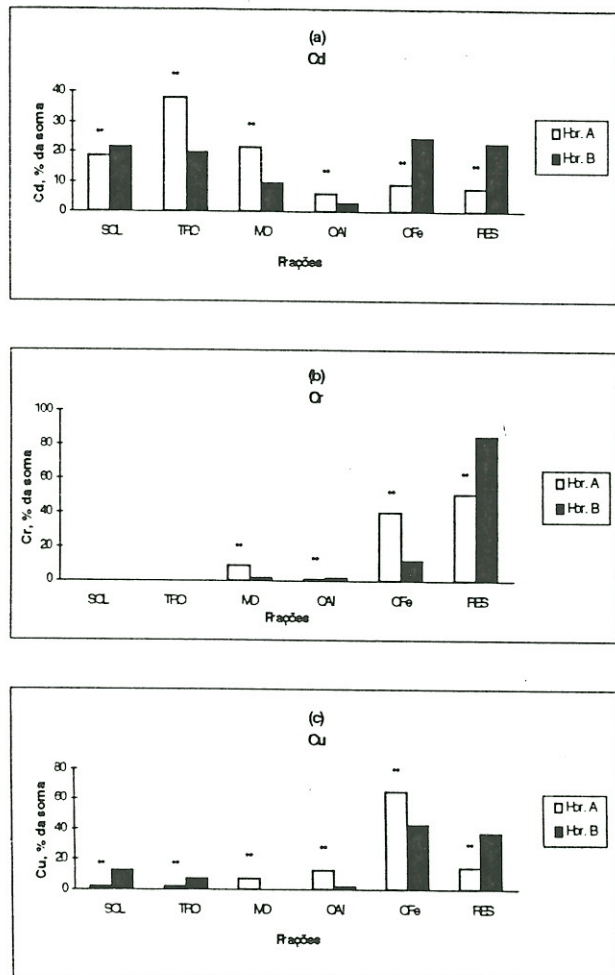


Figura 1 - Frações de Cd (a), Cr (b) e Cu (c) solúvel (SOL), trocável (TRO), matéria orgânica (MO), óxidos de Al (OAI), óxidos de Fe (OFe) e residual (RES), em relação à soma, em amostras dos horizontes A e B de um LVh. Valores seguidos de asteriscos, * e **, dentro de cada fração, são significativamente diferentes pelo teste de F, a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente.

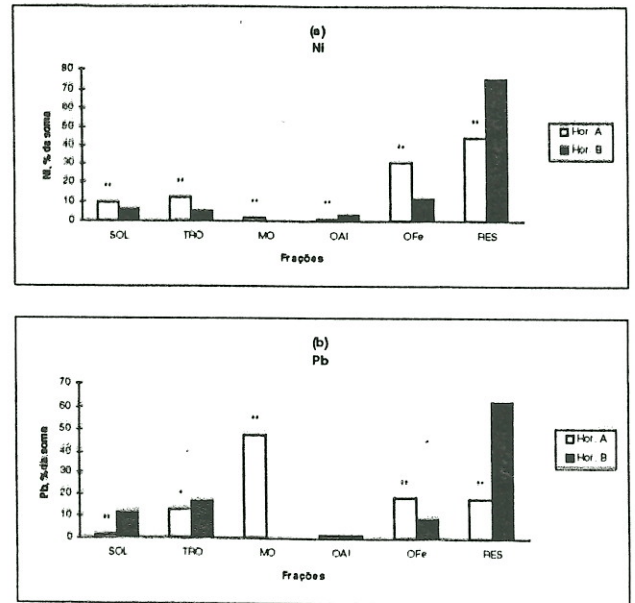


Figura 2 - Frações de Ni (a) e Pb (b) solúvel (SOL), trocável (TRO), matéria orgânica (MO), óxidos de Al (OAI), óxidos de Fe (OFe) e residual (RES), em relação à soma, em amostras dos horizontes A e B de um LVh. Valores seguidos de asteriscos, * e **, dentro de cada fração, são significativamente diferentes pelo teste de F, a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente.

A distribuição dos metais, nas diversas frações, variou também com o tipo de metal. A maior parte do Cd foi encontrada nas frações SOL (Cd - KCl), TRO (Cd - BaCl₂) e MO (Cd - NaOCl), nas amostras do horizonte A (Figura 1a). Nas amostras do horizonte B, parte considerável do Cd ocorreu, também, nas frações OFe (Cd - oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico) e RES (Cd - HNO₃/HClO₄/HF/HCl). Estas frações extraem os metais adsorvidos especificamente aos óxidos e às argilas silicatadas do solo. Com base nos mecanismos de ligação dos metais aos colóides do solo, espera-se que o Cd esteja mais fortemente retido nas amostras do horizonte B, comparativamente ao horizonte A.

Para os elementos Cr, Cu, Ni e Pb (Figuras 1b, 1c, 2a e 2b), foram observados maiores percentuais nas frações OFe e RES, nos dois horizontes. Verificaram-se maiores valores da fração OFe, nas amostras do horizonte A, e da fração RES, nas amostras do horizonte B. Esse comportamento pode estar relacionado com (i) problemas de cunho metodológico. Presume-se que houve incremento da fração RES em decorrência da baixa eficiência de extração da fração OFe, principalmente nas amostras do horizonte B, em que a adsorção dos metais ocorre, preferencialmente, nos óxidos. Portanto, a fração RES extraiu os metais associados às argilas silicatadas e, também, aqueles ligados aos óxidos de Fe, que não foram extraídos pela fração OFe, e (ii) o maior teor de Fe amorfo, nas amostras do

horizonte A, pode ter favorecido a adsorção. Shuman (1977) observou adsorção em óxidos amorfos de Fe e de Al dez vezes maior do que em óxidos cristalinos.

O Cu, apesar de ser fortemente complexado pela matéria orgânica, foi encontrado, principalmente, na fração OFe (Figura 1c). Nos solos ricos em óxidos, o Cu encontra-se adsorvido ou ocluído, acarretando baixa quantidade deste metal na solução (Baker, 1990). Os maiores percentuais de Cu observados nas frações SOL e TRO, nas amostras do horizonte B, e na fração MO, no horizonte A, estão diretamente relacionados com a maior formação de complexos Cu-matéria orgânica, no horizonte superficial. Esses resultados indicam maior solubilidade de Cu no horizonte B. Nesse aspecto, o Pb apresentou o mesmo comportamento observado para o Cu (Figuras 1c e 2b).

Foram verificados, também, maiores percentuais de Cd e de Cu na fração OAl (metal-NaOH), para as amostras do horizonte A (Figuras 1a e 1c). O tratamento com NaOH extraiu os metais associados aos óxidos de Al e, também, aqueles fortemente ligados à matéria orgânica, não extraídos pelo tratamento com NaOCl, principalmente nas amostras do horizonte A. Considerando o baixo teor de carbono orgânico do horizonte B, espera-se que parte considerável dos metais extraídos pela fração OAl, nas amostras deste horizonte, seja oriunda da gibbsita. Contudo, os baixos percentuais observados nesta fração (Figuras 1 e 2) prejudicaram este estudo.

Dos elementos estudados, o Ni foi o que apresentou menor afinidade pela forma orgânica. A maior proporção de Ni foi encontrada nas formas óxidos de Fe e residual (Figura 2a), o que está de acordo com Smith & McGrath (1990).

Com base no comportamento dos metais, pode-se inferir que a adição de resíduos orgânicos ao solo, desde que em quantidades suficientes, contribui para reduzir a contaminação de Cu e Pb; contudo, esses efeitos podem ser temporários, conforme registrado por Zimdahl & Foster (1976). Para os elementos Cr e Ni esta prática pode ser ineficiente, em razão da baixa afinidade destes elementos pela forma orgânica.

Influência da calagem

Observou-se incremento de 1,8 unidade de pH nas amostras do horizonte A e de 2,6 unidades no horizonte B, após a calagem (Quadro 3). Esse aumento, certamente, favoreceu a associação dos metais aos colóides do solo, por meio do incremento das espécies hidrolisadas (Elliott et al., 1986 e Schwertmann & Taylor, 1989), pela menor competição com íons Al^{3+} e H^+ pelos sítios de troca e pelo aumento da CTC do solo (Elliott et al., 1986).

Quadro 3 - Valores de pH na ausência (SC) e na presença (CC) de calagem, em amostras dos horizontes A e B de um LVh

Tratamento	pH
SC d/A	3,9
CC d/A	5,7**
SC d/B	4,1
CC d/B	6,7**

** Médias seguidas de asteriscos, para ausência e presença de calagem, dentro de cada horizonte, são significativamente diferentes pelo teste de F, a 1% de probabilidade.

A quantidade dos metais extraída, nas diversas frações químicas, variou com a calagem, o horizonte e o tipo de metal (Quadros 4, 5 e 6). Para o elemento Cd (Quadro 4), verificou-se decréscimo da quantidade extraída na fração SOL, com conseqüente aumento nas frações TRO e MO, nas amostras do horizonte A. Nessas condições, a calagem favoreceu as reações de troca, com o desenvolvimento de cargas dependentes de pH, e reações de complexação com a matéria orgânica. Para as amostras do horizonte B, houve incremento das frações MO e OFe, indicando favorecimento das reações de complexação com a forma orgânica e adsorção específica aos óxidos de Fe. Esse comportamento está relacionado, em parte, com os maiores valores de pH das amostras do horizonte B (Quadro 3). Segundo McBride & Blasiak (1979), a adsorção específica é favorecida com o aumento do pH. Portanto, a calagem favoreceu a retenção do Cd, contudo, a força de ligação deste elemento aos colóides do solo foi maior nas amostras do horizonte B.

A ausência de incremento de Cd na fração RES, com a prática da calagem, está em desacordo com o aumento observado por Mann & Ritchie (1993), para a forma residual. Isto pode ter ocorrido, em parte, pela competição com os outros metais pelos sítios de adsorção dos óxidos de Fe e das argilas silicatadas, conforme registrado por Alloway (1990).

As variações apresentadas pela fração SOM (soma das frações) podem estar relacionadas com problemas de cunho metodológico. Os resultados deveriam ser semelhantes, pois as doses adicionadas foram as mesmas, quando se compara apenas o efeito de calagem.

As quantidades de Cr extraídas pelas diversas frações químicas pouco variaram com a calagem (Quadro 4). As baixas quantidades de Cr extraídas pelas frações SOL e TRO indicam que o solo, em condições normais, é capaz de adsorver grandes quantidades de Cr (Quadro 4). Smith & McGrath (1990) concluíram que o Cr insolúvel apresenta-se nas formas hidratadas de Cr^{3+} e, ou, oclusos em óxidos de Fe. Verificou-se, também, que a

calagem desfavoreceu a complexação do Cr com a matéria orgânica, nas amostras do horizonte A, e não influenciou a adsorção específica aos colóides inorgânicos do solo.

O Cu apresentou decréscimo nas frações SOL, TRO e MO e aumento nas frações OFe e RES (Quadro 5). Resultados semelhantes foram encontrados por Zhu & Alva (1993). Segundo estes autores, o decréscimo na solubilidade do Cu, com o aumento dos valores de pH, é resultado da mudança do Cu da forma orgânica, mais solúvel, para formas mais estáveis, como a residual. McBride & Blasiak (1979) verificaram, para Cu e Zn, aumento da adsorção específica na faixa de pH 5,5 a 7,5. A redução de Cu e de Cr na fração MO, na presença de calagem, deve estar relacionada com a maior atividade microbiana, nessas condições. Gerringa (1990), citado por Brown et al. (1994), observou aumento na mobilidade de diversos metais concomitante com a degradação aeróbica da matéria orgânica. No presente trabalho, os resultados indicaram que, com a mineralização da matéria orgânica, os íons Cr e Cu liberados foram adsorvidos pelos óxidos de Fe.

O incremento do pH reduziu a quantidade de Ni extraída pelas frações SOL e TRO e aumentou a quantidade da fração OFe (Quadro 5), indicando favorecimento da adsorção específica aos óxidos de Fe. Smith & McGrath (1990) verificaram que o pH é o fator mais importante na distribuição de Ni nas diversas formas do solo.

A prática da calagem, também, foi importante na redução das frações SOL e TRO para o Pb (Quadro 6). Nota-se que, apesar da alta afinidade do Pb pela forma orgânica, não ocorreu incremento nas reações de complexação, fração MO, na presença de calagem; em contrapartida, houve favorecimento da adsorção específica do Pb aos óxidos de Fe e, provavelmente, à caulinita, frações OFe e RES, respectivamente.

Os resultados indicaram que a calagem reduziu a solubilidade dos metais pesados no solo, por meio do incremento das reações de troca e de adsorção específica. O efeito da calagem na associação dos metais com a forma orgânica variou com o tipo de metal e, possivelmente, com a qualidade da matéria orgânica. O Cd, comparativamente ao Ni, apresentou maior afinidade pelas cargas dependentes de pH, originadas na forma orgânica, após a calagem. Parte considerável do Cr e do Cu, possivelmente, ligou-se a compostos mais facilmente mineralizados pela atividade microbiana. Por outro lado, o Pb, possivelmente, associou-se a compostos orgânicos de maior resistência à degradação microbiana.

Quadro 4 - Frações de Cd e Cr solúvel (SOL), trocável (TRO), matéria orgânica (MO), óxidos de Al (OAl), óxidos de Fe (OFe), residual (RES), soma das frações (SOM) e total (TOT), na ausência (SC) e na presença (CC) de calagem, em amostras dos horizontes A e B de um LVh

Tratamento	SOL	TRO	MO	OAl
Cd µg/cm ³				
SC d/A	2,3	2,2	0,5	0,4
CC d/A	0,0**	2,4**	2,2**	0,3
SC d/B	1,2	0,6	0,1	0,1
CC d/B	0,1**	0,6	0,5**	0,1
	OFe	RES	SOM	TOT
SC d/A	0,5	0,5	6,3	5,5
CC d/A	0,5	0,4	5,9**	5,5
SC d/B	0,6	0,8	3,5	3,9
CC d/B	0,9*	0,6*	2,6**	4,0
	SOL	TRO	MO	OAl
Cr µg/cm ³				
SC d/A	0,3	1,2	41,4	2,9
CC d/A	0,1**	0,1**	31,6*	2,5
SC d/B	0,3	0,8	6,4	7,6
CC d/B	0,1**	0,1**	7,3	4,7*
	OFe	RES	SOM	TOT
SC d/A	178,2	219,0	443,0	245,9
CC d/A	166,4	219,1	419,8	240,2
SC d/B	37,8	314,1	367,1	148,1
CC d/B	47,8	292,6*	352,6	149,7

*, ** Médias seguidas de asteriscos, para ausência e presença de calagem, dentro de cada horizonte, são significativamente diferentes pelo teste de F, a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente.

Quadro 5 - Frações de Cu e Ni solúvel (SOL), trocável (TRO), matéria orgânica (MO), óxidos de Al (OAl), óxidos de Fe (OFe), residual (RES), soma das frações (SOM) e total (TOT), na ausência (SC) e na presença (CC) de calagem, em amostras dos horizontes A e B de um LVh

Tratamento	SOL	TRO	MO	Oal
Cu µg/cm ³				
SC d/A	5,4	5,1	14,4	17,9
CC d/A	0,0**	0,1**	7,4**	18,2
SC d/B	20,8	11,6	nd	1,5
CC d/B	0,2**	1,3**	nd	2,3
	OFe	RES	SOM	TOT
SC d/A	92,0	19,5	154,3	175,5
CC d/A	107,1**	22,1**	155,0	171,8
SC d/B	29,0	28,3	91,1	75,6
CC d/B	44,8**	36,2**	84,8**	78,4
	SOL	TRO	MO	Oal
Ni µg/cm ³				
SC d/A	24,8	25,0	1,8	0,7
CC d/A	0,3**	6,3**	2,1	2,5*
SC d/B	13,9	8,5	nd	3,3
CC d/B	0,6**	3,4**	nd	3,6
	OFe	RES	SOM	TOT
SC d/A	22,5	53,2	127,9	95,4
CC d/A	58,5**	62,5	132,3	94,0
SC d/B	8,7	85,8	120,3	64,7
CC d/B	19,2**	98,2	125,0	65,2

*, ** Médias seguidas de asteriscos, para ausência e presença de calagem, dentro de cada horizonte, são significativamente diferentes pelo teste de F, a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente. nd: Não-detectado.

Quadro 6 - Frações de Pb solúvel (SOL), trocável (TRO), matéria orgânica (MO), óxidos de Al (OAl), óxidos de Fe (OFe), residual (RES), soma das frações (SOM) e total (TOT), na ausência (SC) e na presença (CC) de calagem, em amostras dos horizontes A e B de um LVh

Tratamento	SOL	TRO	MO	OAl
	————— Pb µg/cm ³ —————			
SC d/A	5,2	48,4	93,5	1,8
CC d/A	0,0**	3,5**	96,5	3,6
SC d/B	16,4	21,2	0,0	0,5
CC d/B	0,1**	2,6**	0,0	1,2
	OFe	RES	SOM	TOT
SC d/A	30,4	26,4	205,7	178,9
CC d/A	43,5**	46,9**	193,9	183,7
SC d/B	4,0	30,7	72,9	104,9
CC d/B	8,5	57,7**	70,1	107,5

*, ** Médias seguidas de asteriscos, para ausência e presença de calagem, dentro de cada horizonte, são significativamente diferentes pelo teste de F, a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente.

CONCLUSÕES

Influência de horizontes

- Os óxidos de Fe e, provavelmente, a caulinita adsorveram a maior parte dos metais, comparativamente à forma orgânica;
- Houve incremento da forma residual em detrimento da forma óxidos de Fe, principalmente nas amostras do horizonte B;
- O Cd associou-se à fase sólida do solo por reações de troca e adsorção específica;
- O Cr associou-se aos óxidos de Fe e à forma residual por adsorção específica, independente do horizonte;
- Apesar da forte complexação do Cu com a matéria orgânica, este metal foi o que apresentou maior afinidade pelos óxidos de Fe; e
- O Pb foi o elemento que apresentou maior afinidade pela forma orgânica e o Ni, o de menor afinidade.

Influência de calagem

- A calagem diminuiu a solubilidade dos metais por meio do incremento das reações de troca e de adsorção específica; e

- A influência da calagem na associação dos metais com a forma orgânica variou com o tipo de metal e, possivelmente, com a qualidade da matéria orgânica. O Cd, comparativamente ao Ni, apresentou maior afinidade pelas cargas dependentes de pH, originadas na forma orgânica, após a calagem. Parte considerável do Cr e do Cu, possivelmente ligados a compostos orgânicos mais facilmente mineralizados, foi mobilizada pela atividade microbiana e, em seguida, adsorvida aos óxidos de Fe. Por outro lado, o Pb associou-se a compostos orgânicos de maior resistência à degradação microbiana.

LITERATURA CITADA

- ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. 1.ed. Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1990. p.100-124.
- 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, Campinas, 16:271-276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho-amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993. 163p. (Tese de Doutorado)
- BAKER, D.E. Copper. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. 1.ed. Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1990. p.151-176.
- BROWN, R.L.; BOWMAN, R.S. & KIEFT, T.L. Microbial effects on nickel and cadmium sorption and transport in volcanic tuff. J. Environ. Qual., Madison, 23:723-729, 1994.
- DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (metodologia). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981. 17p. (Boletim, 29)
- DOWDY, R.H. & LARSON, W.E. Metal uptake by barley seedlings grown on soils amended with sewage sludge. J. Environ. Qual., Madison, 4:229-233, 1975.
- ELLIOTT, H.A.; LIBERATI, M.R. & HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Qual., Madison, 15:214-217, 1986.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de solo. Rio de Janeiro, 1979.
- FERNANDES, B. & SYKES, J.O. Capacidade de campo e retenção de água em três solos de Minas Gerais. Rev. Ceres, Viçosa, 15:1-39, 1968.

- GOMES, P.C. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996, 161p. (Tese de Doutorado).
- GREENLAND, D.J. Interaction between humic and fulvic acids and clays. *Soil Science*, Baltimore, 111:34-41, 1971.
- HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., ed. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1989. p.331-378.
- JACKSON, M.L. *Soil chemistry analysis, advanced course*. 2.ed. Madison. Publicado pelo autor, 1979. 895p.
- JARVIS, S.C. & JONES, H.P. The contents and sorption of cadmium in some agricultural soils of England and Wales. *J. Soil Sci.*, Oxford, 31:469-479, 1980.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. *Clays and Clay Minerals*, Lawrence, 30:401-408, 1982.
- KING, L.D. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, Madison, 17:239-246, 1988.
- LE RICHE, H.H. & WEIR, A.H. A method of studying trace elements in soil fractions. *J. Soil Sci.*, Oxford, 14:225-235, 1963.
- MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, Melbourne, 31:255-270, 1993.
- McBRIDE, M.B. & BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 43:866-870, 1979.
- McCARTHY, P. & PERDUE, E.M. Complexation of metal ions by humic substances: fundamental considerations. In: BOLT, F.H.; DeBOOT, M.F.; HAYES, M.H.B. & McBRIDE, M.B., ed. *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. 1.ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1991. p.469-489.
- SANDERS, J.R. & ADAMS, T.M. The effects of pH and soil type on concentrations of zinc, copper and nickel extracted by calcium chloride from sewage sludge-treated soils. *Environ. Pollut.*, New York, 43:219-228, 1987.
- SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 33:75-81, 1969.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., ed. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1989. p.379-438.
- SHUMAN, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 41:703-706, 1977.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, Baltimore, 140:11-22, 1985.
- SMITH, S. & McGRATH, S.P. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. 1.ed. Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1990. p.125-150.
- STEVENSON, F.J. & FITCH, A. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUANG, P.M.; SCHNITZER, M.; ADAMS, Jr.R.S.; SPOSITO, G. & WHITE, J.L., ed. *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. 1.ed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1986. p.29-58.
- SWIFT, R.S. & McLAREN, R.G. Micronutrient adsorption by soil and soil colloids. In: BOLT, F.H.; DeBOOT, M.F.; HAYES, M.H.B. & McBRIDE, M.B., ed. *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. 1.ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1991. p.257-292.
- ZHU, B. & ALVA, A.K. Comparison of single and sequential soil extractions for predicting copper phytotoxicity. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, 24:475-486, 1993.
- ZIMDAHL, R.L. & FOSTER, J.M. The influence of applied phosphorus, manure, or lime on uptake of lead from soil. *J. Environ. Qual.*, Madison, 5:31-34, 1976.