

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

FREDERICO PRESTES GOMES

Sorção e dessorção de chumbo em Latossolos paranaenses

Maringá  
2015

FREDERICO PRESTES GOMES

Sorção e dessorção de chumbo em Latossolos paranaenses

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

Maringá  
2015

G592s **GOMES, Frederico Prestes**

**Sorção e Dessorção de Chumbo em Latossolos Paranaenses.**

Frederico Prestes Gomes. Maringá: UEM., 2015.

93 p.

Contém tabelas e figuras

Mestrado em Agronomia

Área de Concentração: Solos e nutrição de Plantas

Orientador: Profº. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

1. Adsorção. 2. Precipitação. 3. Complexo de Esfera Interna. 4. Complexo de Esfera Externa. 5. Metais pesados. Universidade Estadual de Maringá-UEM. I. Título.

CDD 22ª Ed. 631.4

NBR 12899 - AACR/2

# FOLHA DE APROVAÇÃO

FREDERICO PRESTES GOMES

Sorção e dessorção de chumbo em Latossolos paranaenses

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

## COMISSÃO JULGADORA

Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.  
Universidade Estadual de Maringá (Presidente)

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista  
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia  
Universidade Estadual de Londrina

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Adalberto e Rosa, e aos meus irmãos Gustavo e Michela, por todo carinho, incentivo e amor incondicional, sem vocês esse sonho não teria se tornado realidade; devo a vocês a minha eterna gratidão.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador de Iniciação científica e Mestrado, Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, por todos os conhecimentos transmitidos em todos esses anos de trabalho, pela amizade, paciência e disposição em poder ajudar em todos os momentos.

A todos os meus familiares que sempre estiveram ou me lado me dando apoio, e sempre me guiando para seguir o melhor caminho.

A Beatriz Berti e sua família, por todas as palavras de incentivo.

A todos os professores do departamento de agronomia, pelos conhecimentos transmitidos nesses sete anos de Universidade Estadual de Maringá.

Ao Eng. Agr. Ivan Granemann de Souza Junior, pelo auxílio em todas as atividades no laboratório, por todas as palavras de incentivo.

Aos meus colegas do Laboratório de Química e Mineralogia do Solo, Patricia, Alini, Rodolfo, Andrei, Cesar, Camila, Carol e Paulo.

A Cordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá.

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, pela realização das análises térmicas.

Aos meus colegas de república, e da cidade de Taquarituba, pelas palavras de incentivo.

Por fim, agradeço a Deus o criador da vida, pois sem ele nada disso seria possível.

## Sorção e dessorção de chumbo em Latossolos paranaenses

### RESUMO

O chumbo é um metal pesado potencialmente tóxico para humanos e animais. Sendo assim, o entendimento de sua dinâmica no solo vem a ser uma informação importante, pois nele é que são produzidos os alimentos que serão destinados à população e é o local em que são depositados os resíduos industriais. As reações entre o Pb na fase sólida e na fase líquida do solo são muito complexas, reações de adsorção, precipitação, formação de complexos tais como interna e externa são comuns e dependem de suas condições ambientais, o termo genérico para avaliar esses processos é sorção. Portanto, este trabalho teve por objetivo avaliar a sorção e dessorção de chumbo em Latossolos do Paraná. Inicialmente foram selecionados seis Latossolos do estado do Paraná onde foram coletadas amostras de seu horizonte A e Bw. Com os dados já publicados de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, foram feitas correlações com os valores de sorção e dessorção de chumbo. No processo de sorção de chumbo no solo foram obtidos valores de chumbo remanescente e adsorvido, capacidade máxima de sorção de chumbo (CMSPb), energia de ligação (EL) coeficiente de distribuição (Kd), energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) e envelope de sorção. No processo de dessorção foi avaliado o efeito do pH de sorção na dessorção sequencial de chumbo com solução de  $\text{CaCl}_2$  (0,01M) e Mehlich-1, um extrator ácido (pH=1,5). O chumbo adsorvido formou complexos de esfera externa-CEE e complexos de esfera interna-CEI com as superfícies das partículas dos solos. Os valores de CMSPb, EL, Kd e  $\Delta G_0$ , variaram de 5555 a 934  $\text{mg kg}^{-1}$ , 0,047 a 0,9  $\text{L mg}^{-1}$ , 16,9 a 2876,1  $\text{L kg}^{-1}$ , -9536 a -847  $\text{J mol}^{-1}$ , respectivamente. Os valores de dessorção com solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01M variaram de 19 a 70% em pH 3; 7 a 60% em pH 4; 3,3 a 62% em pH 5; 2 a 40% em pH 6; 1,4 a 19% em pH 7 e 2,6 a 63% no pH natural dos solos. Os valores de dessorção com solução de Mehlich-1 variaram de 14 a 80% em pH 3; 13 a 91% em pH 4; 23 a 96% em pH 5; 60 a 98% em pH 6; 80 a 97% em pH 7 e 17 a 97% no pH natural dos solos. Valores de correlação linear de Pearson entre os processos de sorção e dessorção e os atributos dos solos mostraram que os principais responsáveis pela sorção do chumbo no solo e que apresentaram correlação significativa ( $p < 0,1$ ) foram os atributos químicos pH, SB, CTC, V%, P e C e mineralógicos Mgh, Hm e Fe. No processo de dessorção com solução de  $\text{CaCl}_2$  ficou evidente que em maiores valores de pH de sorção, a porcentagem dessorvida de chumbo para a solução foi menor. Já na dessorção com solução de Mehlich-1 o chumbo que havia permanecido retido no solo foi

quase totalmente dessorvido para a solução em toda a faixa de pH de sorção. Com base nos dados de correlação foi possível observar que os principais atributos relacionados com uma menor dessorção do chumbo utilizando a solução de  $\text{CaCl}_2$  foram os atributos químicos : pH, CTC, P, C, SB e V% e atributos mineralógicos : Mgh, Hm,  $\text{Fe}_t$  e  $\text{Fe}_o$ . A porcentagem dessorvida com solução de Mehlich-1 apresentou correlação oposta à obtida para a solução de  $\text{CaCl}_2$  indicando uma menor porcentagem de dessorção de chumbo em solos mais intemperizados.

**Palavras-chave:** Adsorção. Precipitação. Complexo de esfera interna. Complexo de esfera externa. Metais pesados.



## Sorption and desorption of lead in paranaense Oxisols

### ABSTRACT

Lead is a potentially toxic heavy metal to humans and animals. Thus, the comprehension of its dynamics in the soil becomes important, since the soil is responsible for the food that will feed the population and it is the site where industrial waste are disposed. The reaction between Pb in the solid phase and liquid phase of the soil are very complex, precipitation, adsorption reactions with the formation of inner sphere and outer sphere complexes are common and depend on its environmental conditions, the generic term for these processes is to evaluate sorption. Therefore, this work aimed to evaluate the sorption and desorption of lead in Oxisols of Paraná. Initially it was selected six Oxisols from Paraná State sampled in the A and Bw horizons. With the previous published data on their physical, chemical and mineralogical characterization, they were correlated with the lead sorption and desorption values. With the lead sorption data, it was possible to calculate the remaining and adsorbed amounts of lead, the maximum lead adsorption capacity (CMSPb), the binding energy (EL), the distribution coefficient (Kd), the Gibbs free energy ( $\Delta G_0$ ) and the adsorption envelope. In the desorption process it was evaluated the effect of pH on the lead adsorption to the lead desorption with solution of  $\text{CaCl}_2$  (0.01M) and Mehlich-1, an acid extractant (pH = 1.5) solutions. Adsorbed lead formed either outer- sphere-complex-CEE and inner-sphere-complex with the soil particles surfaces. The CMSPb, EL, Kd and  $\Delta G_0$  values varied from 5555 to 934  $\text{mg kg}^{-1}$ , 0.047 to 0.9  $\text{L mg}^{-1}$ , 16.9 to 2876.1  $\text{L kg}^{-1}$ , -9536 to -847  $\text{J mol}^{-1}$ , respectively. The lead desorption values with solution of  $\text{CaCl}_2$  0.01M solution varied from 19 to 70% at pH 3; 7 to 60% at pH 4; 3.3 to 62% at pH 5; 2 to 40% at pH 6; 1.4 to 19% at pH 7; and 2.6 to 63% at the natural pH of the soil. The lead desorption values with solution of Mehlich-1 solution varied from 14 to 80% at pH3; 13 a 91% at pH 4; 23 to 96% at pH 5; 60 to 98% at pH 6; 80 to 97% at pH 7; and 17 to 97% at the natural soil pH. Using Pearson's linear correlation coefficient it was observed that the most important soil attributes responsible for the highest lead sorption in the soils were the chemical attributes : pH, SB, CTC, V%, P e C and the mineralogical attributes : Mgh, Hm e  $\text{Fe}_t$ . In the lead desorption process with solution of  $\text{CaCl}_2$  solution it became evident that at the higher adsorption pH values, the lead desorbed was smaller. But, the desorption with solution of Mehlich-1 solution, the lead which remained trapped in the soil was almost completely desorbed for the solution along all the adsorption pH range. Based on the correlation data it was possible to observe that the most

important attributes related to the lowest lead desorption with solution of  $\text{CaCl}_2$  solution were the chemical attributes : pH, CTC, P, C, SB and V% and the the mineralogical attributes : Mgh, Hm, Fet and Feo. The percentage of lead desorbed with solution of Mehlich-1 showed the opposite correlation obtained for  $\text{CaCl}_2$  indicating a smaller percentage of lead desorption in highly weathered soils.

**Keywords:** Adsorption. Precipitation. Inner-sphere-complex. Outer-sphere-complex. Heavy metals.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Identificação, município, horizonte, classificação pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos-SiBCS, acrônimo, classificação pelo Sistema Americano de classificação de solos, altitude, latitude, longitude e material de origem dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.....24
- Tabela 2. Teores de areia, silte e argila, relação silte/argila e relação textural dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná .....26
- Tabela 3. Valores de pH em H<sub>2</sub>O, acidez potencial, teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis, soma de bases, capacidade de troca de cátions efetiva e a pH 7, teor de fósforo disponível, teor de carbono, saturação por bases e saturação por alumínio das amostras dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Parana .....29
- Tabela 4. Teores de ferro e alumínio extraídos por ataque sulfúrico (Fe<sub>t</sub> e Al<sub>t</sub>), por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub>), por oxalato ácido de amônio (Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub>), índices pedogênicos (Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> e Al<sub>o</sub>/Al<sub>d</sub>) para a terra fina seca ao ar (TFSA) dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná .....32
- Tabela 5. Distribuição na TFSA e na fração Argila de maghemita, hematita e goethita identificadas e calculadas por difração de raios-x, quantificação de gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 por análise termogravimétrica na fração argila das amostras dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná .....36
- Tabela 6. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com os valores de Pb remanescente (Pbrem) e Pb adsorvido (Pbads)....44
- Tabela 7. Equações de regressão referente à forma linearizada da isoterma de Langmuir, capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb) e energia de ligação (EL) e coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) referente aos solos estudados .....46
- Tabela 8. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a capacidade máxima de sorção de chumbo (CMSPb) e a energia de

ligação (EL) das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná.....	51
Tabela 9. Coeficiente de distribuição, $K_d$ ( $L\ kg^{-1}$ ) calculado para cada concentração de Pb adicionado e o $K_{d\text{médio}}$ do horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná .....	54
Tabela 10. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná.....	57
Tabela 11. Energia livre de Gibbs calculada para cada concentração de Pb adicionado e a energia livre média do horizonte A e Bw dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná .....	59
Tabela 12. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná.....	61
Tabela 13. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a porcentagem dessorvida com solução de $CaCl_2$ e Mehlich-1 e a somatória dessa duas sendo a dessorção Total, das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná .....	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição das áreas de ocorrência de Latossolos no Brasil. Fonte: KER (1997). ..4	
Figura 2. Três mecanismos de adsorção de íons, ilustrada pela adsorção de cátions em uma montmorilonita. Adaptado: SPOSITO (2008). .... 5	
Figura 3. Localização esquemática da amostragem dos solos com base no mapa Geológico do estado do Paraná (MINEROPAR, 2001)..... 23	
Figura 4. Teor remanescente de Pb nas relações solo:solução de 1:10, 1:20 e 1:40 dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. Média de 2 repetições +/- desvio padrão..... 43	
Figura 5. Quantidade de Pb adsorvido nas relações solo:solução de 1:10, 1:20 e 1:40 dos horizontes A e B de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. Média de 2 repetições +/- desvio padrão..... 43	
Figura 6. Isotermas de sorção de Pb, a esquerda, e suas respectivas formas linearizadas, a direita, dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. .... 47	
Figura 7. Correlação entre o chumbo remanescente ( $Pb_{rem}$ ) e adsorvido ( $Pb_{ads}$ ) com a capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb)..... 49	
Figura 8. Correlação entre os valores de capacidade máxima de sorção (CMSPb) com os valores de energia de ligação (EL)..... 50	
Figura 9. Correlação entre a capacidade de troca catiônica efetiva ( $CTC_e$ ) a capacidade máxima de sorção de chumbo (CMSPb) e energia de ligação (EL) para os horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. 52	
Figura 10. Gráfico do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) versus a concentração inicial de Pb adicionada ao horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. .... 56	
Figura 11. Valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_o$ ) das reações de sorção de chumbo para o horizonte A e Bw dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. 60	
Figura 12. Envelope de sorção de Pb do horizonte A e Bw dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. .... 63	
Figura 13. Quantidade de chumbo dessorvida com solução de $CaCl_2$ em função do numero de dessorção, em diferentes pH de sorção do horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná..... 66	

Figura 14. Porcentagem total de chumbo dessorvida com solução de $\text{CaCl}_2$ dos horizontes A e Bw dos Latossolos estudados em função dos valores de pH de sorção de diversas localidades do estado do Paraná.....	68
Figura 15. Correlação entre a porcentagem de Pb dessorvida com solução de $\text{CaCl}_2$ no pH natural dos solos com os valores de capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb) e energia de ligação (EL) de diversas localidades do estado do Paraná.	70
Figura 16. Quantidade de chumbo dessorvida com a solução do extrator ácido Mehlich-1 em função do número de dessorções, em diferentes pH de sorção do horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. ....	72
Figura 17. Porcentagem total de chumbo dessorvida com a solução do extrator ácido Mehlich-1 dos horizontes A e Bw dos Latossolos estudados em função dos diferentes pHs de sorção de diversas localidades do estado do Paraná.....	74
Figura 18. Porcentagem da somatória dessorvida com solução de $\text{CaCl}_2$ e Mehlich-1 dos horizontes A e Bw dos Latossolos estudados em função do pH de sorção de diversas localidades do estado do Paraná.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al <sup>3+</sup>	Alumínio (III)
Al <sup>d</sup>	Teor de alumínio extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Al <sup>o</sup>	Teor de alumínio extraído com oxalato ácido de amônio
Al <sup>t</sup>	Teor de alumínio extraído com ataque sulfúrico
b	Constante de equilíbrio de Langmuir, geralmente ligada à energia de ligação
Ca <sup>2+</sup>	Cálcio (II)
Cau	Caulinita
Cd	Cádmio
CEE	Complexo de esfera externa
CEI	Complexo de esfera interna
CMSPb	Capacidade máxima de sorção de chumbo
CTC <sub>7</sub>	Capacidade de troca catiônica a pH 7
CTC <sub>e</sub>	Capacidade de troca catiônica efetiva
Cu	Cobre
DRX	Difração de raios-x
EL	Energia de ligação
Fe	Ferro
Fe <sub>d</sub>	Teor de ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Fe <sub>o</sub>	Teor de ferro extraído com oxalato ácido de amônio
Fe <sub>t</sub>	Teor de ferro extraído com ataque sulfúrico
Gib	Gibbsita
Gt	Goethita
Hm	Hematita
Hg	Mercúrio
K <sup>+</sup>	Potássio (I)
Kd	Coefficiente de distribuição
m%	Saturação por alumínio
Mgt	Maghemita
Mn	Manganês
Ni	Níquel
P	Fósforo
Pb	Chumbo
Pb <sub>rem</sub>	Chumbo remanescente
Pb <sub>ads</sub>	Chumbo adsorvido
pH	Potencial hidrogeniônico
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
SB	Soma de bases
TFSA	Terra fina seca ao ar
V%	Saturação po bases
ΔG <sub>0</sub>	Energia livre de Gibbs

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1	Latossolos .....	3
2.2	Sorção e dessorção de chumbo em solos .....	4
2.3	Isoterma de Langmuir .....	10
2.4	Origem dos metais pesados no solo .....	11
2.5	Atributos dos solos que afetam a sorção e dessorção de metais .....	12
2.5.1	pH do solo.....	13
2.5.2	Matéria orgânica.....	15
2.5.3	Textura, minerais de argila e CTC.....	17
2.5.4	Óxidos e hidróxidos.....	19
2.5.5	Precipitação/dissolução e fosfato .....	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1	Identificação, caracterização e classificação dos solos.....	23
3.1.1	Caracterização da terra fina seca ao ar – TFSA.....	25
3.1.2	Caracterização da fração argila.....	32
3.2	Sorção e dessorção de chumbo nos Latossolos .....	37
3.2.1	Teor remanescente de chumbo da TFSA (Pb <sub>rem</sub> ) .....	37
3.2.1	Capacidade máxima de sorção de chumbo da TFSA .....	38
3.2.2	Coeficiente de Partição - K <sub>d</sub> .....	38
3.2.3	Cálculo da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ).....	39
3.2.4	Envelope de sorção de chumbo da TFSA.....	40
3.2.5	Dessorção de chumbo com solução de CaCl <sub>2</sub> e Mehlich-1 após a sorção .....	40
3.3	Análise estatística .....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42



4.1	Teor remanescente e adsorvido de chumbo e sua relação com os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos.....	42
4.2	Capacidade máxima de sorção de chumbo e sua correlação com os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos Latossolos. ....	45
4.3	Coeficiente de distribuição (Kd) de chumbo e sua correlação com os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos Latossolos. ....	54
4.4	Energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) e sua correlação com os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos Latossolos. ....	59
4.5	Envelope de sorção de chumbo .....	62
4.6	Dessorção com soluções de $\text{CaCl}_2$ e Mehlich-1 .....	64
5	CONCLUSÕES.....	81
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82

# 1 INTRODUÇÃO

O chumbo (Pb) é um dos elementos que foram mais amplamente utilizados pelo homem ao longo do tempo. Isto levou à poluição pontual do solo principalmente associada a processos de mineração, rejeitos industriais e gasolina contendo Pb. No estado do Paraná a poluição com Pb são pontuais não apresentando poluição generalizada; um exemplo de poluição pontual com Pb no estado é a cidade de Adrianópolis onde por mais de 50 anos funcionou uma mineradora. No Brasil, a cidade de Santo Amaro na Bahia onde se instalou em 1960 a Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC) onde eram produzidas ligas de Pb, foi responsável por uma ampla contaminação de Pb nessa cidade.

Tanto quanto se sabe o chumbo não é essencial e nem benéfico para qualquer organismo vivo. Os vários usos de Pb e seus compostos têm levado à exposição considerável de grandes grupos populacionais nos últimos tempos, podendo causar grave comprometimento fisiológico, físico e cognitivo em crianças e adultos expostos a níveis tóxicos, anteriormente considerados seguros, com intoxicação crônica assintomática. Sendo assim, existe a possibilidade de que uma parcela da população esteja contaminada com Pb, tendo a sua saúde comprometida e sem o conhecimento casual. Deste modo, é importante conhecer a dinâmica do Pb no ambiente, de forma a estabelecer parâmetros que permitam indicar o real risco ambiental e à saúde associados a contaminação com Pb.

O interesse no estudo do comportamento do chumbo no solo surge pelo fato de que no solo são produzidos os alimentos que serão destinados à população e é o local em que são depositados resíduos industriais. Portanto, é importante entender a química do chumbo no solo a fim de avaliar a sua biodisponibilidade. O chumbo pode ser adsorvido às partículas do solo, sendo particularmente ligado fortemente à matéria orgânica e óxidos de ferro que o torna muito pouco móvel no solo. No entanto, em concentrações muito elevadas, o chumbo pode ser desorvido para a solução do solo e assim ser captado pelas plantas ou mover-se para as águas subterrâneas.

Solos são sistemas heterogêneos constituídos por diferentes frações orgânicas e inorgânicas que possuem diferentes afinidades pelo chumbo; assim a sorção e labilidade do Pb em diferentes tipos de solo é de interesse potencial para determinar a sua capacidade em sorver o metal e sua distribuição no perfil do solo. Estes dados podem ser utilizados para prever o impacto ambiental do Pb de fontes antropogênicas, bem como estabelecer políticas de governo sobre o uso de materiais contendo Pb em solos agrícolas.

Uma maneira satisfatória para estudar o comportamento do Pb no solo é por meio de modelos físico-químicos, como as isotermas de sorção, que representam graficamente a relação matemática entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida do solo e a sua concentração na solução do solo, o que permite conhecer mais a respeito dos processos de sorção. As isotermas de sorção fornecem subsídios a respeito da capacidade de retenção e da força pela qual o adsorbato é retido pelo solo.

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi: (i) Avaliar a capacidade de sorção/dessorção de chumbo dos horizontes A e Bw de Latossolos, (ii) Correlacionar a capacidade de sorção/dessorção com os atributos, químicos, físicos e mineralógicos dos horizontes A e Bw dos Latossolos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 LATOSSOLOS

Os Latossolos são os solos mais intemperizados do sistema de classificação. Eles se formam em climas quentes, com condições úmidas quase o ano inteiro (BRADY; WEIL, 2013). No entanto, alguns Latossolos são encontrados em áreas que são hoje muito secas do que quando os solos formaram suas características oxídicas (BRADY; WEIL, 2013).

De acordo com EMBRAPA (2013), os Latossolos são solos muito intemperizados resultado das intensas transformações no material de origem. São solos desprovidos de minerais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo, apresentando baixa CTC, inferiores a  $17 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de argila sem correção para o carbono. Mineralogicamente, variam desde cauliniticos, com valores de Ki em torno de 2,0, admitindo um máximo de 2,2; até oxídicos com Ki extremamente baixo. O atributo diagnóstico mais importante é um espesso horizonte subsuperficial óxido (BRADY; WEIL, 2013). Apresentam uma sequência de horizontes A, Bw, C com pouca diferenciação de horizontes e transições usualmente difusas ou graduais (EMBRAPA, 2013).

Devido ao intemperismo e a intensa lixiviação grande parte da sílica dos minerais silicatados destes solos foram removidos, permanecendo somente algumas argilas silicatadas do tipo 1:1 e Quartzo. Os hidróxidos de ferro e alumínio são frequentemente os minerais predominantes. As transições entre os horizontes subsuperficiais são difusas aparentando assim ser uniformes com a profundidade. Esses solos apresentam baixa fertilidade natural e são moderadamente ácidos devido à capacidade muito limitada para armazenar cátions nutrientes, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ . Esses solos normalmente apresentam uma alta concentração de óxidos de ferro e alumínio, tendo como consequência a fixação de ânions como o fosfato que passa a ser pouco disponível e deficiente, limitando o crescimento das plantas depois que a vegetação natural é retirada (BRADY; WEIL, 2013).

Os Latossolos encontram-se amplamente distribuídos pelo Brasil (Figura 1). Como unidade dominante, ocupam cerca de um terço da superfície do território nacional, ocorrendo praticamente em todas as regiões do país com diferentes condições climáticas, relevo e material de origem (KER, 1997).

O estado do Paraná apresenta o maior número de classes distintas de Latossolos (EMBRAPA, 1984). Segundo Souza Junior (2009) eles variam em relação a sua cor (vermelhos, amarelos e brunos), na sua saturação por bases (distróficos com saturação por bases  $< 50\%$  e eutróficos com saturação por bases  $\geq 50\%$ ); em sua mineralogia (cauliníticos e oxídicos), e na textura (argilosos e de textura média).

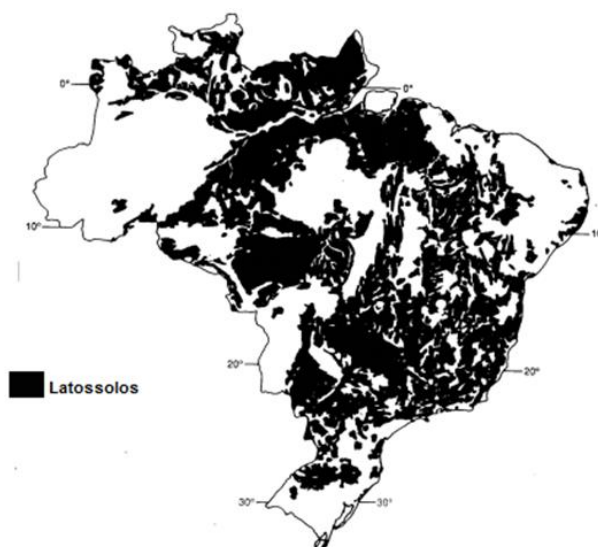


Figura 1. Distribuição das áreas de ocorrência de Latossolos no Brasil. Fonte: KER (1997).

## 2.2 SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CHUMBO EM SOLOS

O termo sorção se refere a todos os mecanismos de reação entre o adsorvivo e o adsorvente (SPOSITO, 2008). Esse processo pode ser considerado como o mais importante relacionado à disponibilidade de elementos tóxicos, pois controla a concentração de íons e complexos na solução do solo. Outra forma de avaliação da disponibilidade de metais nos solos é por meio do estudo da dessorção. O conhecimento desse processo é tão importante quanto o conhecimento dos mecanismos de adsorção (BOLT et al., 1986).

O entendimento dos mecanismos de adsorção de metais em solos podem nos auxiliar na compreensão dos processos de dessorção, pois quanto mais fortemente um cátion metálico é adsorvido ao solo, mais difícil será a sua dessorção para a solução (McBRIDE, 1994).

A adsorção de cátions metálicos acontece na superfície das partículas do solo por meio de três mecanismos como ilustrado na Figura 2, demonstrando a adsorção de cátions em uma montmorilonita (SPOSITO, 2008). A afinidade relativa de um adsorvivo por um

adsorbente do solo depende da composição da solução do solo, a sua afinidade adsorptiva pode ser definida em complexo de esfera interna (CEI), complexo de esfera externa (CEE) e íons na nuvem difusa. A força de interação do metal com a superfície de adsorção é maior para o complexo de esfera interna, intermediária para o complexo de esfera externa e baixa para os íons na nuvem difusa (SPOSITO, 2008).

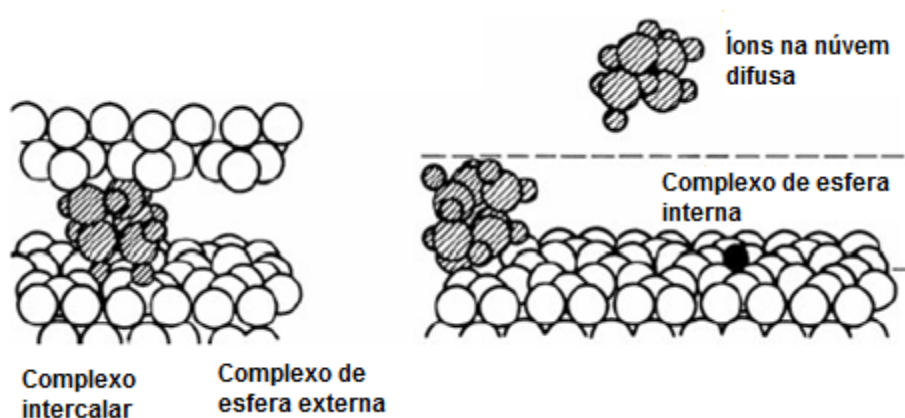


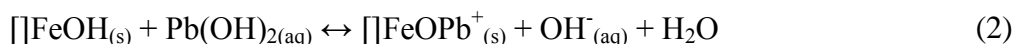
Figura 2. Três mecanismos de adsorção de íons, ilustrada pela adsorção de cátions em uma montmorilonita. Adaptado: SPOSITO (2008).

A ocorrência do complexo de esfera interna se deve a elevada afinidade existente entre a superfície adsorbente e os cátions livres em solução. Neste tipo de adsorção os íons conjugam ou repartem os elétrons com os átomos e ligam-se por meio de ligações covalentes ou iônicas com os grupos O e OH da superfície mineral. Este mecanismo de adsorção exemplifica a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à capacidade de troca catiônica (PHILIPS, 1999). Dentre os fatores que podem interferir nesta afinidade são a relação entre a valência e o raio iônico do cátion e a polarizabilidade do cátion quando submetido a um campo elétrico. Nos dois casos o raio iônico desempenha papel fundamental, uma vez que um maior raio iônico implica em menor campo elétrico capaz de manter a água de solvatação em face à competição pela complexação pelo grupo funcional da superfície coloidal. Além disso, o maior raio iônico permite ampla expansão da configuração eletrônica e maior tendência de distorção (polarizabilidade) mediante um campo elétrico, o que é pré-requisito para a ocorrência de ligações covalentes como as que existem nos complexos de esfera interna (SPOSITO, 2008).

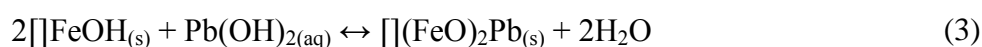
Dentre os componentes da fase sólida do solo que o chumbo pode formar complexo de esfera interna estão os óxidos de Fe e a matéria orgânica. Esses complexos podem ser tanto monodentados como bidentados (McBRIDE, 1994). A seguir são apresentadas as reações de

complexos de esfera interna bidentado e monodentado do Pb com os óxidos de ferro e a reação de complexo de esfera interna do Pb com o grupo carboxílico da matéria orgânica:

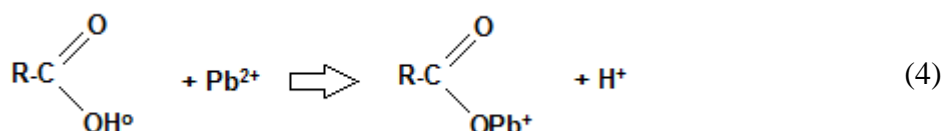
- 1) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna monodentados:



- 2) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna bidentados:



- 3) Reação de formação de complexo de esfera interna com o grupo carboxílico da matéria orgânica:

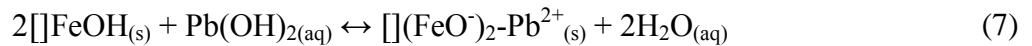
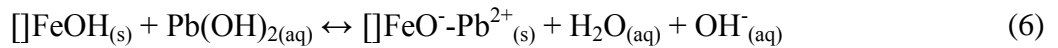


Os complexos de esfera externa ocorrem como resultado da ação de forças eletrostáticas entre cátions metálicos presentes na solução do solo e a superfície carregada com cargas negativas dos colóides. Estas interações eletrostáticas ocorrem quando um íon carregado entra no campo de influência de uma superfície sólida com carga líquida superficial de sinal contrário (FORD et al., 2001). Esse tipo de adsorção é de baixa energia, ou seja, os metais se encontram em equilíbrio com a solução do solo. O cátion adsorvido como complexo de esfera externa mantém sua água de solvatação. Nos complexos de esfera externa a valência do cátion é considerada como o principal fator determinante da seletividade de imobilização dos colóides (SPOSITO, 2008).

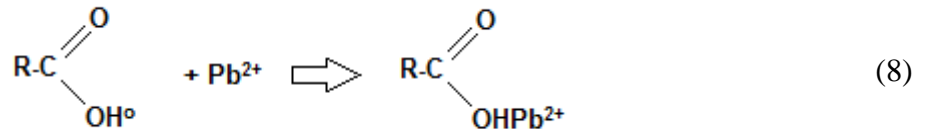
A seguir são ilustradas as reações de formação de complexo de esfera externa do Pb com os óxidos de ferro e com o grupo carboxílico da matéria orgânica:

- 1) Reações de formação de complexos de superfície de esfera externa:





2) Reação de formação de complexo de esfera externa com o grupo carboxílico da matéria orgânica:



Alguns parâmetros como o coeficiente de distribuição (Kd), energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ), dessorção e a isoterma de Langmuir que torna possível a determinação dos valores de capacidade máxima de sorção (CMSPb) e a energia de ligação (EL), auxiliando a compreensão da afinidade do metal com a fase sólida do solo e as formas como o Pb estão adsorvidos.

O coeficiente de distribuição (Kd) é um índice útil para comparar as capacidades absorventes de diferentes materiais para um determinado elemento em particular, sob as mesmas condições experimentais (ALLOWAY, 2013). É definida como a razão entre a concentração de um metal na fase sólida e a que permanece na solução de equilíbrio depois de um determinado tempo de reação específico (ALLOWAY, 2013). Esse processo ajuda a compreender os mecanismos pelos quais o elemento em estudo pode ser transferido entre o solo e a solução. Um alto valor de Kd indica retenção alta de metal pela fase sólida, por meio de reações químicas, levando assim a baixa disponibilidade do metal. Do mesmo modo, um baixo valor de Kd indica que uma quantidade elevada do metal permanece na solução (GOMES et al., 2001; COVELO et al., 2007a b c d). Quando baixas concentrações do elemento são adicionadas ao solo, os valores de Kd são maiores devido a adsorção nos sítios de alta seletividade como nos CEI. Já em concentrações maiores a adsorção que ocorre é de CEE, pois os sítios de adsorção específica tornam-se cada vez mais ocupados, resultando em menores valores de Kd (SHAHEEN, 2009; YU et al., 2002; SASTRE et al., 2006).

A partir dos resultados de adsorção de metais é possível realizar outras inferências, como o cálculo termodinâmico da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) (Equação 37). Valores mais negativos de ( $\Delta G_0$ ), indicam que a adsorção é mais espontânea. As mudanças que ocorrem quando um elemento é adsorvido podem servir como medida da extensão ou da força que governa determinada reação (SING, 1971).



Isotermas de adsorção como a de Langmuir vêm sendo amplamente utilizadas para descrever a retenção de Pb em solos podendo dar medidas quantitativas quanto a capacidade máxima de adsorção de Pb e a energia de ligação com a fase sólida do solo (SPOSITO, 2008). Inúmeros são os trabalhos que demonstraram bom ajuste dos resultados experimentais de adsorção de Pb à isoterma de Langmuir, para solos brasileiros (VILAR, 2010; DA SILVA, 2012; LINHARES et al., 2009; PIERANGELI et al., 2009, 2007). Vilar (2010) encontrou valores de CMS<sub>Pb</sub> variando de 938,4 a 11495,16 mg kg<sup>-1</sup> em Latossolos do estado do Paraná. Pierangeli et al. (2001b) encontrou valores entre 2419 a 19465 mg kg<sup>-1</sup>, com média de 11296 mg kg<sup>-1</sup> no horizonte A de 17 Latossolos do Brasil. Valores semelhantes foram encontrados por Ugochukwu et al. (2013) trabalhando com Latossolos da China, encontrou valores variando de 5000 a 2500 mg kg<sup>-1</sup>. Já Linhares et al. (2009), trabalhando com diversos solos brasileiros, encontraram variação entre 988,34 a 1659,67 mg kg<sup>-1</sup>. Com relação à energia de ligação Ugochukwu et al. (2013) encontrou valores variando de 0,6 a 0,1 L mg<sup>-1</sup> para Latossolos da China. Já Linhares et al. (2009) encontrou valores de energia de ligação variando de 1,04 a 0,028 L mg<sup>-1</sup> para solos do Brasil. Li et al. (2013) avaliando a dessorção de Cd e Pb onde os solos que apresentaram a maior energia de ligação foram também os que tiveram as menores quantidades de Cd e Pb dessorvidas.

Estudos de dessorção de metais com sais como o CaCl<sub>2</sub> (PIERANGELI et al., 2001a; YANG et al., 2006; LI et al., 2013; COVELO et al., 2007a b c d) e soluções ácidas como Mehlich-1 (HAMEL et al., 2007; MANTOVANI et al., 2003; PAIM et al., 2003; MARCHI et al., 2009; SILVA et al., 2008; KUO et al., 2006;) em solos vem sendo amplamente utilizadas visando avaliar a disponibilidade, as formas como os metais estão ligados à fase sólida do solo e a lavagem de solos contaminados.

A dessorção com solução de CaCl<sub>2</sub> visa avaliar as formas de Pb que estão adsorvidas como CEE, e podem se tornar disponíveis na solução do solo. Segundo Abumaizar et al. (1999) o Pb que é removido nas primeiras extrações, estão ligados mais fracamente à fase sólida do solo, retido como CEE ou íons na nuvem difusa. As formas de Pb que permanecem no solo após a dessorção com sais podem estar relacionadas a Pb ligados como CEI. Essas formas de Pb dificilmente retornam para a solução do solo sendo sua dessorção praticamente irreversível (McBRIDE, 1994).

Vários estudos avaliaram a utilização de compostos para a lavagem de solos, visando avaliar a sua eficácia para a remoção de metais pesados, como lavagem com ácidos (por exemplo, HCl e HNO<sub>3</sub>, quelato [por exemplo, ácido etilenodiamina tetra-acético (EDTA), dietilenotriamina penta acético ácido (DTPA)], e surfactantes (NEALE et al., 1997;

PICHTEL, 1997; DAVIS; HONTHA, 1998; DOONG et al., 1998; KUO et al., 2006). Kuo et al. (2006) avaliando a remoção de metais pesados em solos contaminados de Taiwan observaram que 80% do Pb foi desorvido do solo após 4 extrações com HCl. Segundo Neale et al. (1997) a desorção de metais devido a utilização de soluções ácidas pode estar ligada a reações de troca ou dissolução de componentes da fase sólida do solo.

A concentração do metal em solução pode acarretar em significativas mudanças nos valores de ( $\Delta G_0$ ), Kd, CMSPb e desorção. Com o aumento da concentração do metal em solução, mais sítios das superfícies de adsorção são preenchidos e se torna mais difícil para o metal encontrar sítios disponíveis. Isso irá acarretar em maiores valores de ( $\Delta G_0$ ) e menores valores de Kd (UGOCHUKWU et al., 2013). Segundo Saha et al. (2002) em baixas concentrações os metais são adsorvidos principalmente em sítios específicos, enquanto em concentrações mais elevadas o metal perde a capacidade de se ligar ao solo devido a sobreposição, tornando-se assim menos específico para o metal.

Considerando o chumbo, nesse contexto, o mecanismo predominante na adsorção desse elemento aos Latossolos é do tipo CEI com os óxidos de ferro e alumínio (PIERANGELI et al., 2001b; LINHARES et al., 2009). Entretanto, em solos de carga variável a adsorção predominante ocorre como CEE (WAHBA; ZAGHLOUL, 2007; PROUST, 2013). A adsorção específica do Pb em solos já foi observada em diversos trabalhos. Appel e Ma (2002) avaliaram a adsorção de Pb em Latossolos e observaram que a adsorção foi maior que a carga superficial negativa. Isso indica a participação do Pb em reações de CEI.

Araújo e Amaral Sobrinho (2000), estudando a correlação simples e direta entre a adsorção de Pb e os atributos dos solos das regiões Sul, Sudeste e Norte do Brasil, concluíram que a adsorção de Pb ocorre principalmente por óxidos de Fe e Al, não havendo correlação direta com o teor de carbono orgânico e com a capacidade de troca catiônica efetiva (T), evidenciando, assim, que nesses solos a adsorção específica de Pb predomina sobre a não específica existindo preferência pelos grupos funcionais OH presentes na superfície da caulinita e óxidos de Fe e Al.

A configuração eletrônica do Pb ( $Pb^{2+}$ ): $[(Xe) 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2]^{2-}$  em cuja camada externa possui elétrons desemparelhados facilita as ligações e o compartilhamento de elétrons. Além disso, o espaço vazio nos orbitais desse elemento permite a formação de complexos. Isto faz o Pb ter preferência para reações de sorção/complexação, com formação de CEI (McBRIDE, 1994; PIERANGELI et al., 2001b; SHAHEEN, 2009).

### 2.3 ISOTERMA DE LANGMUIR

A relação gráfica entre a concentração de metal sorvida pela fase sólida e aquela da solução do solo é chamada de isoterma de adsorção. O modelo de adsorção de Langmuir pode ser reduzido a equações de regressão que explicam o processo de adsorção do adsorbato sobre o adsorbente em termos quantitativos.

A análise das isotermas de adsorção é uma técnica útil para estudar a retenção de metais em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorvivo está preso ao solo (MORERA et al., 2001).

A isoterma de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas. Ela se baseia em algumas pressuposições: i) não há movimentação lateral de moléculas na superfície; ii) as superfícies são homogêneas e não se interagem; iii) a adsorção ocorre em uma única camada, com número fixo de sítios de adsorção os quais só podem adsorver uma única molécula; e iv) a adsorção é reversível. Assim, a equação de Langmuir deve ser utilizada para descrever o fenômeno apenas de forma quantitativa, visto que suas suposições não são válidas para superfícies heterogêneas. Com ela é possível estimar a CMSPb (declividade da reta,  $a$ ) e a energia de ligação (interseção da reta,  $b$ ), utilizando sua forma linearizada (NOVAIS et al., 2007).

A forma hiperbólica da isoterma de Langmuir é:  $X/M = (abC)/(1+aC)$ , onde  $X/M$  é a quantidade do elemento adsorvido pelo solo;  $b$  é a capacidade máxima de adsorção do elemento (CMSPb);  $C$  é a concentração do elemento na solução de equilíbrio (sobrenadante); e  $a$  é a constante relacionada com a energia de ligação do elemento ao solo.

Para a estimativa das constantes  $a$  e  $b$ , a equação hiperbólica é linearizada, desse modo, têm-se:

$$1/(X/M) = 1/((abC)/(1+aC)) \quad (9)$$

Do lado direito do sinal de igualdade multiplicando-se a primeira fração pelo inverso da segunda, têm-se:

$$1/(X/M) = (1+aC)/(abC) \quad (10)$$

Multiplicando-se os dois lados da equação por  $C$ :

$$C/(X/M) = (C+aC^2)/(abC) \quad (11)$$

Simplificando:

$$C/(X/M) = 1/(ab)+(1/b)C \quad (12)$$

Finalmente:

A partir da Eq.2, tem-se:

$$b_1 = \text{tag}\alpha = 1/b \therefore b = 1 / \text{tag}\alpha \quad (13)$$

$$b_0 = \text{interseção} = 1 / (a b) \quad (14)$$

Portanto, conforme Novais et al. (2007), o valor da CMSPb (b) é estimado a partir da declividade da reta ajustada ( $b_1$ ), e a “energia de ligação”,  $a$ , a partir do valor da interseção ( $b_0$ ).

#### 2.4 ORIGEM DOS METAIS PESADOS NO SOLO

O termo metal pesado, embora não seja de fácil definição, é reconhecido e utilizado mundialmente. Esse termo é adotado para um grupo de metais e metalóides que estão associados com a poluição e toxidez, incluindo neste termo alguns elementos que, em baixa concentração, são essenciais aos organismos vivos (KABATA, 2011).

Metais pesados são aqueles de alta densidade (acima de  $5 \text{ g cm}^{-3}$ ) que são potencialmente tóxicos na forma de íons. Eles incluem arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn) (EPSTEIN; BLOOM, 2006).

Nos solos, os metais pesados podem ser originados de duas maneiras, a primeira é pelo intemperismo do material de origem e a segunda devido a deposição pela atividade antropogênica (NURSITA et al., 2005; GIL et al., 2004; ZHAO et al., 2008).

Cervi (2012), avaliando os teores totais de Pb no horizonte B (sem alterações antrópicas) em solos do estado do Paraná obteve valores médios de  $100,46 \text{ mg kg}^{-1}$ , variando

entre 62,67 e 145,54 mg kg<sup>-1</sup>. Dentre os solos avaliados, os que apresentaram o menor teor natural de Pb foram os da classe a dos Cambissolos próximo a cidade de Campo Largo. Já o local que apresentou os maiores teores totais de Pb foi nas proximidades da cidade de Reserva, região central do estado, em uma área com associações de Latossolos e Cambissolos. Os Cambissolos por serem solos pouco desenvolvidos possuem menor tendência em adsorver cátions metálicos e possivelmente, devido a seu menor grau de desenvolvimento, não permitiram a liberação deste elemento a partir do material de origem para o solo (CERVI, 2012). Os teores de metais pesados são mínimos em solos pouco desenvolvidos; o aumento destes teores se correlaciona com o intemperismo, a pedogênese e as deposições atmosféricas originadas de processos naturais, como ocorre nos Latossolos (CAIRES, 2009).

As atividades antropogênicas, principalmente associadas a processos industriais, fabricação e descarte de seus resíduos constituem uma grande fonte de metais pesados em solos (BOLAN et al., 2014). A poluição atmosférica da gasolina com chumbo foi um grande problema de contaminação em muitos países onde não havia restrição do uso de gasolina com chumbo (FENGER, 2009).

Em solos agrícolas de alta tecnologia o aumento de metais pesados também é observado como resultado da deposição atmosférica, da aplicação de resíduos agrícolas, de resíduos orgânicos, inorgânicos urbanos, industriais, da aplicação de fertilizantes, corretivos e água de irrigação contaminada (ALLOWAY, 2013).

Um estudo realizado por Cheng et al. (2009) avaliando as concentrações de metais pesados em ambientes agrícolas, revelaram que a intensidade do uso de produtos químicos influenciou em sua concentração nos solos.

Hu e Cheng (2013) avaliando a poluição na camada superficial de solos na China descobriram que os teores As, Cr, Co e Ni são controlados principalmente pelo material de origem, enquanto Cu, Zn e Pb são originados em grande parte pela atividade antropogênica.

## 2.5 ATRIBUTOS DOS SOLOS QUE AFETAM A SORÇÃO E DESSORÇÃO DE METAIS

Os metais pesados podem ser encontrados no solo nas seguintes formas: (a) solução do solo; (b) adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca (adsorção não específica); (c) incorporados na superfície da fase inorgânica, como óxidos de Al, Fe e Mn (adsorção específica); (d) participando de reações de precipitação e dissolução; (e) ligados a compostos orgânicos (ALLOWAY, 2013).

Os principais componentes do solo responsáveis pela ligação de elementos, especialmente os cátions, são a matéria orgânica, minerais de argila, óxidos de Fe, Mn e compostos de enxofre (ALLOWAY, 2013). Os principais atributos dos solos que regem os processos de sorção e dessorção de cátions metálicos ao solo são pH, potencial redox (EH), capacidade de troca catiônica (CTC) da fração argila, teor de matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al. (SHAHEEN et al., 2013).

Os solos são sistemas heterogêneos constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos com diferentes afinidades pelos metais pesados. Dependendo das proporções relativas e composições destas frações do solo, da textura, CTC, (que por si só, depende principalmente da matéria orgânica do solo e teor de argila), um solo terá maior ou menor capacidade de se ligar a uma determinada espécie de metal pesado (SHAHEEN et al., 2013).

Dentre os metais pesados o Pb é o menos móvel em solos, embora sua sorção possa ser mais baixa do que Zn e Cu como relatado por Vega et al. (2007).

### 2.5.1 pH do solo

O pH do solo influencia direta e indiretamente todos os processos químicos e conseqüentemente o comportamento dos metais pesados em solos (FROHNE et al., 2011). Vários fatores explicam esse comportamento: (i) a competição por sítios de adsorção (ii), a diminuição das cargas negativas dependentes de pH no complexo sortivo e (iii) a dissolução dos componentes do solo (COTTENIE et al., 1984). O pH do solo também afeta a hidrólise dos elementos, formação de pares iônico, solubilidade matéria orgânica, as cargas superficiais dos óxidos de ferro e de alumínio, matéria orgânica e minerais de argila (McBRIDE, 1994).

Quando o pH do solo aumenta, a retenção dos metais na superfície do solo aumenta como complexo de esfera interna e/ou precipitação (SHAHEEN et al., 2013). Segundo Brandl (2004) na faixa de pH de 6 a 10 a forma predominante de Pb no solo é o precipitado  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ . Uma elevação do pH acarreta na diminuição da concentração de  $\text{H}^+$ , possibilitando assim um aumento na adsorção do chumbo (MAHONY et al., 1996). Segundo Rooney et al. (2007) o incremento nos valores de pH de adsorção, aumenta a força de ligação do Pb pelo solo, e esse aumento também resulta em maiores quantidades de  $\text{CO}_2$  dissolvido, criando assim um maior potencial para a formação de Pb-carbonato ( $\text{PbCO}_3$ ).

Segundo Steinnes (2013), em pH maiores que 5 complexos bidentados são formados na superfície dos óxidos, ao passo que em pH menores que 4,5 ocorre tanto a fase bidentada como monodentada.

Em um estudo realizado por Shaheen (2009) as quantidades totais de de Pb e Cd adsorvido foram maiores em meio alcalino do que em solos ácidos, visto que os valores de Kd foram significativamente mais elevados em meio alcalino. Já um baixo pH tende a reduzir a sorção dos metais em solos e um conseqüente aumento da disponibilidade e mobilidade do metal (RIEUWERTS, 2007).

A pH maiores que 6, a diminuição da atividade dos metais pesados livres em solos tem sido atribuída ao aumento das cargas superficiais dependentes de pH, tais como os óxidos de Fe, Al, Mn e pela quelação com a matéria orgânica do solo ou pela precipitação de metais na forma de hidróxidos, por exemplo o  $Pb(OH)_3$  (MOUTA et al., 2008).

Em solos tropicais, mais intemperizados, o efeito do pH é mais evidenciado, uma vez que as cargas destes solos são, em sua maioria, pH-dependentes e íons hidrônios são fortemente ligados às cargas superficiais negativas e com capacidade de substituir a maioria de outros cátions. Além disso, em menores valores de pH, os íons  $H_3O^+$  são adsorvidos na superfície dos colóides, fazendo com que estes fiquem carregados positivamente, inibindo a adsorção de cátions trocáveis (e.g.  $Pb^{2+}$ ). Assim, de maneira geral, cátions metálicos são mais móveis em condições ácidas (McBRIDE, 1994).

Alguns autores (APPEL; MA, 2002; VILAR, 2010; LINHARES et al., 2009; PIERANGELI et al., 2001a) trabalhando com solos tropicais encontraram correlação entre a adsorção de Pb e o pH do solo. Do mesmo modo Matos et al. (2001) relataram que a adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn em Argissolos e Latossolos brasileiros foi positivamente correlacionada com a soma de bases, CTC e teor de cálcio mas não com o pH do solo. Já, outros autores têm relatado que o efeito do pH exerce menor influência na adsorção de chumbo em solos tropicais. Por exemplo, Gomes et al. (2001) estudando o efeito dos atributos dos solos na adsorção de cátions em solos brasileiros descobriu que Cd, Cr e Ni foram correlacionados com pH, mas não obteve correlação para Cu, Pb e Zn.

No caso da dessorção de Pb em solos, vários trabalhos (PIERANGELI et al., 2001a; YANG et al., 2006) verificaram que as quantidades dessorvidas diminuiriam conforme o aumento do pH de adsorção do Pb no solo. Pierangeli et al., (2001a) avaliando a dessorção de Pb em Latossolos do Brasil observou que frações significativas de Pb permaneceram adsorvidas em pH 4,5, reforçando a ideia de que mesmo em baixos valores de pH, boa parte do Pb ocorre via adsorção específica.

Estudos de envelope de adsorção estão sendo utilizados para avaliar o comportamento dos metais em uma ampla gama de pH do solo. Esse processo consiste em colocar o solo para reagir com uma série de soluções aquosas com valores crescentes de pH,

contendo um único cátion metálico com concentração inicial fixa. A quantidade do metal adsorvido irá aumentar com o aumento do pH. Um gráfico de metal adsorvido contra pH terá uma forma sigmóide característica, conhecida como envelope de adsorção (SPOSITO 2008). Vários estudos de envelope de adsorção para Pb (MERYD et al., 2009; PIERANGELI et al., 2001a; SERRANO et al., 2009; JIANG et al., 2012; SI et al., 2013; GU et al., 2014; YANG et al., 2006; POKROVSKY et al., 2012) comprovam o aumento da adsorção de Pb com o incremento nos valores de pH do solo. Foram encontrados valores de adsorção de até 80% em pH 4,5 (ZHANG, citado por YU et al., 1997) 90% em pH 5 (MERYD et al., 2009) e 100% em pH 6,5 (AZIZIAN; NELSON, 1998). Nesse processo também é possível, por meio da modelagem, prever qual fase do solo está controlando a adsorção do metal pesado em determinado pH.

Serrano et al. (2009) desenvolveram um modelo para avaliar as reações de complexação de superfície e troca iônica para descrever a adsorção de Pb em três solos ácidos, com valores de pH entre 2 a 6, onde observaram que a adsorção de Pb aumentou em valores maiores de pH seguindo um comportamento sigmoide. A adsorção de Pb em baixos valores de pH ocorreu principalmente devido a troca iônica, e em altos valores de pH nos sítios FeOH. Nos três solos estudados, com pH 2 e 3, mais de 99% da fração de Pb adsorvida foi mantida em sítios de troca catiônica e com o aumento do pH para 6 a adsorção nesses sítios de troca chegaram a quase 0%, sendo a adsorção substituída pelos sítios FeOH.

### 2.5.2 Matéria Orgânica

Embora a matéria orgânica do solo possa constituir apenas 2-10% do solo, ela ajuda a manter a boa estrutura do solo e tem um papel-chave nos diversos processos físicos, biológicos e químicos, incluindo a adsorção de metais pesados. Os mecanismos de retenção de metais pesados pela matéria orgânica envolvem não só a formação de complexos de esfera interna, mas também reações de troca iônica e precipitação (STEVENSON, 1994)

Em razão de sua configuração e profusão de grupos fenólicos e principalmente carboxílicos, tal afinidade manifesta-se pela exposição de sítios de adsorção, sendo, portanto, similar à adsorção de argilas silicatadas e óxidos, bem como pela ação como agente complexante do metal na solução do solo (STEVENSON, 1994). Esses complexos são de grande importância, pois podem manter o metal em solução a pH em que este poderia estar precipitado. Considera-se importante o papel exercido por esses complexos no transporte de



metais, bem como torná-los ou não indisponíveis no solo (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Assim como os colóides inorgânicos, a adsorção nos colóides orgânicos aumenta com o pH, visto que essa condição favorece a dissociação de grupos carboxílicos (MAGUIRE et al., 1981). Com o aumento do pH os grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e alcoólicos da matéria orgânica do solo se dissociam aumentando assim a afinidade dos metais pesados para esses sítios de ligação (BOLAN et al., 2014).

Burges et al. (2015), avaliando a biodisponibilidade de Pb e Cu em solos observaram que adições constantes de metais pesados no solo resultaram em um aumento na biodisponibilidade de Cu e Pb, fato que pode ser atribuído a maiores quantidades de carbono orgânico dissolvido, causado pela mortalidade de microrganismos do solo expostos a níveis crescentes e tóxicos de metais. O carbono orgânico dissolvido pode diminuir a adsorção de Pb na superfície do solo devido a formação de organo-elementos solúveis.

A estabilidade dos complexos organo-elementos aumenta com o pH. As constantes de estabilidade refletem a grande afinidade de Cu, Pb e Fe para formação de complexos orgânicos. Acima de pH 6-7, a maioria dos elementos em solução devem existir na forma de complexos orgânicos (STEVENSON, 1982). Complexos orgânicos de Cu e Pb permanecerão estáveis até pH 4, enquanto complexos de Zn e Cd são menos estáveis e se dissociam quando o pH está abaixo de 6 (STEVENSON, 1982). A um pH abaixo de 6 os complexos organo-elementos possuem em sua maioria carga negativa, podendo assim ser adsorvidos pelos óxidos de ferro que adquirem cargas positivas nessas condições. Além disso, a solubilidade dos ácidos húmicos diminui em menores valores de pH. Esses fatores podem explicar a presença de complexos orgânicos de elementos ainda estarem presentes em solos ácidos (pH < 4). Frações significativas de Pb e Cu podem ser adsorvidas pela matéria orgânica do solo em pH 3 (BRÜMMER, 1986).

O comportamento químico do Pb no solo depende muito do conteúdo de matéria orgânica do solo. O Pb é fortemente adsorvido ao material húmico em valores de pH maiores que 4 (KERNDORFF et al., 1980). De acordo com Christl e Kretzschmar et al. (2001), a ligação do Pb com as frações húmicas acontece predominantemente como um complexo monodentado. O Pb tem uma forte ligação pelo material húmico do solo, só sendo menor que Hg e Cu. A elevada afinidade do Pb pelo material húmico desempenha um papel fundamental em seu comportamento no solo tal como a sua liberação para horizontes mais profundos que irá depender principalmente pelos complexos dissolvidos de Pb-orgânicos (BERGKVIST, 1986).

Vários estudos (RAZEK, 2014; FAVA et al., 2011; GU et al., 2014; WERKENTHIN et al., 2014; LI et al., 2013; FIFI et al., 2013) têm relatado a alta afinidade do chumbo pela matéria orgânica do solo. Por exemplo, Gu et al. (2014), avaliando a adsorção de Pb e Cd observaram que a adsorção desses metais foi controlada principalmente pela matéria orgânica do solo, enquanto a adsorção nos óxidos de ferro só se tornou significativa em condições alcalinas.

No caso de solos tropicais como o do presente estudo alguns autores encontraram correlação significativa com a matéria orgânica. Matos et al. (2001) estudando a adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn em Argissolos e Latossolo do Brasil encontraram valores significativos positivos com a matéria orgânica apenas para Cu e Pb. Em outro estudo realizado por Appel e Ma (2002) em Latossolos e Argissolos de Porto Rico, observaram que o Latossolo adsorveu mais Pb que o Argissolo e atribuíram isso às concentrações mais elevadas de matéria orgânica 4,3% e 1,9%, respectivamente, e óxidos de ferro e alumínio. Entretanto, essa correlação não foi observada por alguns autores (SHAHENN et al., 2009; USMAN, 2008). Fato que pode estar relacionado ao baixo teor de matéria orgânica dos solos tropicais e as altas concentrações de óxidos de ferro que possuem uma alta afinidade pelo Pb (KINNIBURGH et al., 1976).

A fração de Pb que pode ser dessorvida para a solução do solo tende a ser menor em solos com elevado conteúdo de matéria orgânica. Zhang et al. (2012) observou alta correlação entre a matéria orgânica e o Pb que permaneceu no solo após o processo de dessorção.

### 2.5.3 Textura, minerais de argila e CTC

A textura do solo é um fator importante na retenção de metais pesados em solos. Vários autores obtiveram correlações positivas entre o teor de argila dos solos com a quantidade de metal adsorvido. Por exemplo, Rao et al. (2013), avaliando a adsorção de Pb em solos da Índia obtiveram correlação significativa positiva do teor de argila com a adsorção de Pb e correlação negativa com o teor de areia. Segundo Adriano (2001), a afinidade do Pb e outros metais para com os componentes minerais dos solos tem a seguinte ordem de afinidade: argila > silte > areia. É amplamente relatado na literatura a correlação entre os atributos físicos e os valores de Kd (SHAHEEN, 2009; COVELO et al., 2004; VEGA et al., 2006, 2008; USMAN, 2008; SERRANO et al., 2005); CMSPb (PIERANGELI et al., 2001b; LI et al., 2013; SERRANO et al., 2005; USMAN, 2008; ADHIKARI et al., 2003). Porém,

nem sempre essa correlação foi observada, como nos trabalhos de Linhares et al. (2009) e Vilar (2010) trabalhando com Latossolos do Brasil. Mesmo que em alguns trabalhos não sendo observado essa correlação com os atributos físicos do solo é sabido que as reações que promovem a retenção de metais pesados ocorrem sempre nas frações mais finas e que solos com textura mais arenosa devem favorecer a mobilidade desses metais (LINHARES et al., 2009).

A CTC dos solos é um dos mais importantes atributos que regem a sorção de metais. As propriedades da superfície das partículas do solo são os fatores mais importantes para a capacidade de adsorção de metais. Em geral, os solos de textura grossa exibem uma menor CTC e conseqüentemente uma menor tendência em adsorver metais (SHAHEEN et al., 2013). As frações finas do solo contem partículas com grandes áreas superficiais específicas e superfícies de reação, tais como os minerais de argila, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, ácidos húmicos, dentre outros (SHAHEEN et al., 2013). Quanto maior os valores de CTC, maior será a quantidade de sítios de ligação sobre os minerais do solo para retenção de metais (SILVEIRA et al., 2003).

Vários trabalhos avaliando a adsorção e dessorção de Pb em solos, têm relatado a correlação entre os valores de CTC com Kd (SHAHEEN, 2009; USMAN, 2008; VEGA et al., 2008) CMSPb (FERNANDES, 2006; PIERANGELI et al., 2001b; VILAR, 2010) e dessorção (COVELO et al., 2007a b c d; ZHANG et al., 2012).

A adsorção de metais pesados em minerais de argila ocorre basicamente em sítios específicos de cargas permanentes ou variáveis (WAHBA; ZAGHLOUL, 2007). Os sítios de cargas permanentes estão localizados nas superfícies interlaminares basais dos minerais de argila que são originados a partir das substituições isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica de silício, e  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha octaédrica. A adsorção de cátions nessas camadas ocorre independente do pH, formando complexos de esfera externa em de reações de troca catiônica, tais como os minerais de argila montmorillonita e vermiculita. As cargas variáveis estão localizadas nas bordas dos cristais que se originam através da protonação ou desprotonação dos grupos hidróxidos. Estes locais promovem a adsorção dependente do pH atribuído às reações de complexação com os grupos silanol e aluminol, formando assim complexos de esfera externa (PROUST, 2013).

Os minerais de argila são uma fonte significativa de cargas superficiais negativas no solo e são um dos principais constituintes para a sua capacidade de troca catiônica, particularmente em solos minerais. Eles são, portanto, uma importante fase sólida para a retenção de íons carregados positivamente através de sorção eletrostática (SPOSITO, 2008).

Alguns minerais de argila, tais como a montmorilonita, imogolita e vermiculita revelam uma maior capacidade de adsorção. A capacidade dos metais de se ligarem nesses minerais de argila está correlacionada com a sua CTC; geralmente quanto maior a CTC maior será a quantidade do metal adsorvido (SHAHEEN et al., 2013).

Dentre os minerais de argila, a caulinita é o menos reativo, quase não apresentando carga permanente negativa induzindo assim a uma baixa CTC de 16-34 cmol kg<sup>-1</sup> (MA; EGGLETON, 1999). Portanto, a maior parte da atividade de sorção da caulinita ocorre em suas bordas quebradas que apresentam cargas variáveis dependentes do pH (PROUST et al., 2013).

Solos de regiões tropicais, devido ao do intenso processo de intemperismo, os minerais de argila de sua fração argila é geralmente constituída por caulinita com pequena quantidade de 2:1 tais como esmectita e montmorilonita. A CTC significativamente menor dos 1:1 leva a expectativa de que a fração argila de muitos solos tropicais serão menos importantes na retenção de metais, em comparação a solos de regiões temperadas (RIEUWERTS, 2007). Appel e Ma (2002), investigaram o comportamento de Cd e Pb em três solos do Porto Rico; um Chernossolo, um Latossolo e um Argissolo. O Chernossolo adsorveu maiores quantidades de Cd e Pb e o Latossolo a menor quantidade. O Chernossolo teve o menor teor de argila e área superficial específica dos três solos, porém tinha a maior CTC com a fração argila dominada por minerais do tipo 2:1 (esmectita e vermiculita) enquanto os outros solos eram dominados por caulinita.

#### 2.5.4 Óxidos e Hidróxidos

Em solos das regiões tropicais com clima quente e úmido existe a predominância de solos altamente intemperizados, com uma grande concentração de óxidos de ferro (hematita, maghemita e magnetita), oxihidróxidos (ferrihidrita, goethita, akaganeita e lepidocrocita) e Mn (birnessita). Essas fases minerais tem uma grande afinidade em adsorver cátions metálicos e desempenham um papel importante na geoquímica dos metais em solos. Estes minerais possuem uma alta área superficial específica, tornando-os assim adequados para a adsorção e imobilização de uma vasta gama de contaminantes dos solos (HUA et al., 2012). Os óxidos de ferro ou hidróxidos acumulam elementos traços por meio da formação de CEI.

Appel e Ma (2002), observaram que a sorção de Pb em Latossolos foi maior que a quantidade de cargas negativas em sua superfície, indicando a formação de complexo de esfera interna. Isto foi comprovado por estudos de espectroscopia sobre as interações de Pb<sup>2+</sup>

com ferrihidrita (TRIVEDI et al., 2003). Neste mesmo trabalho Appel e Ma (2002) atribuíram a maior adsorção de Pb nos solos devido ao seu maior conteúdo de óxidos de ferro e alumínio. Fato também observado por outros autores avaliando a correlação entre os óxidos de ferro com os valores de coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) e capacidade máxima de adsorção (CMSPb) (LINHARES et al., 2009; PIERANGELI et al., 2001a, b, 2004, 2009; VEGA et al., 2006, 2008; HUA et al., 2012; KOMÁREK et al., 2013). Porém, essa correlação não foi observada em alguns trabalhos em solos intemperizados (MATOS et al., 2001; VILAR, 2010).

Óxidos de manganês têm uma grande afinidade por Pb e são capazes de reduzir a sua disponibilidade (McBRIDE, 1994; BEAK, 2008). Avaliando a adsorção de Pb em óxidos de Fe e Mn, McKENZIE (1980) constatou que a adsorção de Pb por óxidos de Mn foi até 40 vezes maior do que pelos óxidos de Fe. Três possíveis mecanismos podem explicar a ligação de Pb por óxidos de Mn: (1) uma forte adsorção específica, (2) uma afinidade especial para óxidos de Mn com a possibilidade de oxidação do Pb, ou (3) a formação de algum mineral Pb-Mn específico tal como a coronadita ( $PbMn_8O_{16}$ ).

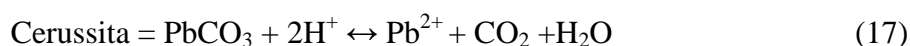
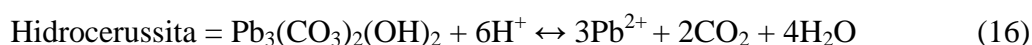
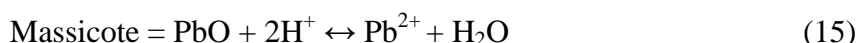
Devido a alta afinidade do Pb pelos óxidos de ferro e alumínio formando eles CEI com esses minerais, a sua dessorção para a solução do solo se torna muito difícil. Fato observado por diversos autores (COVELO et al., 2007a b c d; MORENO et al., 2006), onde observaram correlação significativa entre os óxidos de ferro e a dessorção de Pb.

A extração de metais pesados com soluções ácidas pode ser utilizada para estimar as frações de metais que estão associadas com a fase sólida do solo. Kuo e Harsh, (1997) avaliando a extração sequencial de metais pesados em solos contaminados com HCl, observaram que frações significativas do metal estavam associadas à óxidos de ferro e alumínio. Porém, esse processo pode causar a dissolução total ou parcial desses óxidos (Kuo et al. 2006). Em um estudo realizado por Kuo et al. (2006) observaram que após sucessivas extrações de metais pesados com HCl em solos contaminados, cerca de 20 e 13% do ferro e alumínio total do solo foram liberados para a solução.

#### 2.5.5 Precipitação/Dissolução e Fosfato

A precipitação tem um papel muito importante na imobilização de metais pesados em solos. Segundo Abumaizar et al. (1999), a liberação lenta e contínua de um metal pode ser devido a presença de precipitados de metais e espécies ligadas fortemente aos sítios de superfície do solo.

As reações de precipitação parecem ser o processo predominante em solos com pH elevado, na presença de ânions, tais como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , e quando a concentração do metal em solução é muito alta (HONG et al., 2007; OK et al., 2010). Dentre os possíveis precipitados que podem ser formados com o Pb estão a Hidrocerussita (Equação 16), Cerussita (Equação 17), Massicote (Equação 15), Anglesita (Equação 18) e Hidroxipiromorfita (Equação 19) como demonstrados nas equações a seguir:



Segundo Pierangeli et al. (2001b) em concentrações superiores a  $3000 \text{ mg kg}^{-1}$  em Latossolos já é possível a formação de precipitados de Pb. A precipitação dos metais com fosfatos e carbonatos é considerado um mecanismo importante para imobilização destes em solos, tal como Cu e Pb quando encontrados em altas concentrações em substratos (BOLAN et al., 2014). Por exemplo, Pierangeli et al. (2004), avaliando a adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de LATOSSOLOS pré-tratadas com fósforo, observaram que houve um incremento médio na quantidade adsorvida de 2,4; 1,1 e 1,2 vezes nas amostras do horizonte A e de 31,0; 2,0; e 1,9 vezes nas amostras do horizonte B para cádmio, cobre e chumbo, respectivamente. O mesmo foi observado por Devasa-Rey et al. (2013), onde a concentração de Pb em solução diminuiu em até 13% em amostras de solo pré-tratadas com fósforo. Fato esse também observado por outros autores (LI et al., 2013; VILLAR 2010).

Prováveis mecanismos para explicar o aumento da retenção e, ou imobilização de metais, na presença de P, incluem a formação de fosfatos de metais, que são precipitados pouco solúveis em solos (CRANNELL et al., 2000), aumento da carga líquida negativa (McBRIDE, 1994; PERES-NOVO et al., 2009) e disponibilização de grupos fosfatos de superfície nos quais os metais podem ligar-se formando complexos ternários (GUILHERME;

ANDERSON, 1998). Na literatura é relatado que o P é capaz de neutralizar parcial ou totalmente ou até mesmo reverter a carga positiva predominante na superfície de óxidos de Fe e Al, em condições de solos ácidos (LIMA et al., 2000).

Dentre as principais formas em que o Pb ocorre como fosfato incluem  $Pb_5(PO_4)_3OH$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$  e  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (Cloropiromorfita), sendo os precipitados de fosfato as formas mais insolúveis, e que controlam a solubilidade de  $Pb^{2+}$  numa larga faixa de pH, especialmente em solos ricos em P (ALLOWAY, 1995; BASTA; GRADWOHL, 1998; DEVASA-REY et al., 2013). Dependendo dos precipitados formados tais como (fosfato de chumbo  $Pb(PO_4)$ ; Hidroxiapatita  $Pb(PO_4)(OH)$  e Plumbogummita  $PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O$ ) a sua dissolução no solo é quase nula (ESSINGTON, 2005).

A calagem é uma etapa do preparo do solo para o cultivo agrícola, na qual se aplica calcário com os objetivos de elevar os teores de cálcio e magnésio, neutralização do alumínio e corrigir o pH do solo para um desenvolvimento satisfatório das culturas. Esse processo tipicamente melhora a retenção de metais em solos (ADRIANO, 2001). Ela tem grande influência na solubilidade do Pb. Um elevado pH do solo pode precipitar como hidróxidos de Pb, fosfatos ou carbonatos e ainda promover a formação de complexos de Pb-orgânico que são bastante estáveis (KABATA, 2011). Por exemplo, Pierangeli et al. (2009) encontraram um aumento da retenção de Pb e Cd devido a um acréscimo do pH devido a calagem. Porém precipitados formados devido a calagem podem ser mais facilmente solubilizados e liberados para a solução do solo. Segundo Essington (2005), precipitados de Pb como os de carbonatos podem ser facilmente solubilizados através da acidez da rizosfera das plantas, facilmente extraídos por soluções ácidas e facilmente dissolvidos no trato gastrointestinal de animais e humanos.

Co-precipitações de metais especialmente na presença de oxihidróxidos de ferro, também tem sido relatados e muitas vezes essas interações levam a mudanças significativas nos atributos químicos dos solos (BOLAN et al., 2014). Lu et al. (2011) confirmaram que a co-precipitação de  $Pb^{2+}$  com oxihidróxidos férricos ocorreu a pH 4 e é mais eficiente do que a adsorção para remover  $Pb^{2+}$  a partir de soluções aquosas com proporções semelhantes de sorbato/sorbente e pH.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 IDENTIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

Foram selecionados seis Latossolos do estado do Paraná (Figura 3), sendo dois derivados de argilitos, um arenito, um andesito, um riolito e um de basalto, respectivamente. Sua localidade, classificação pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos-SiBCS (EMBRAPA, 2006), acrônimos, altitude, latitude, longitude e material de origem estão apresentados na Tabela 1. Estes Latossolos fazem parte de um trabalho mais extenso com maior número de amostras que foram previamente caracterizados por Costa; Souza Jr. (2015) e Souza Jr.; Costa (2015). A seguir, é feita uma descrição da coleta, procedimentos e das metodológicas utilizadas por estes autores para caracterizar estes solos. A coleta das amostras foi realizada em floresta natural ou plantada e em relevo suave. Na coleta, foi feita a identificação morfológica do perfil. Depois foram coletados aproximadamente 15 kg de amostra do horizonte A na profundidade aproximada de 0-20 cm e 10 kg do horizonte Bw em profundidade superior a 80 cm dos Latossolos de 6 municípios paranaenses (Tabela 1).

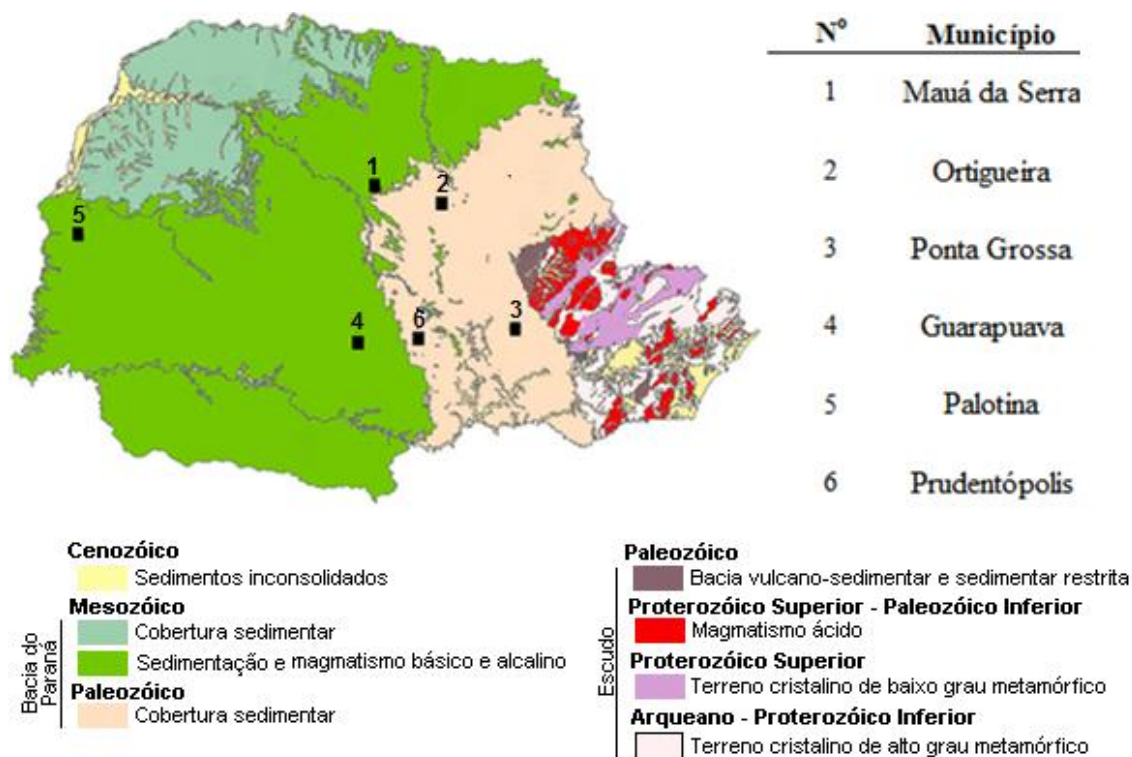


Figura 3. Localização esquemática da amostragem dos solos com base no mapa Geológico do estado do Paraná (MINEROPAR, 2001).



Tabela 1. Identificação, município, horizonte, classificação pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos-SiBCS, acrônimo, classificação pelo Sistema Americano de classificação de solos, altitude, latitude, longitude e material de origem dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná (COSTA; SOUZA JR, 2015; SOUZAJR; COSTA,2015)

Amostra	Município	Horizonte	Solo <sup>(1)</sup>	Acrônimo <sup>(2)</sup>	Clas. Americana <sup>(3)</sup>	Altitude <sup>(4)</sup>	Latitude <sup>(4)</sup>	Longitude <sup>(4)</sup>	Material de Origem <sup>(5)</sup>
1	Mauá da Serra	A e Bw	Latossolo Vermelho distroférico 14	LVdf 14	Kaolinitic Rhodic Hapludox	1165	23° 55' 20,07"	51° 10' 32,49"	Andesito
2	Ortigueira	A e Bw	Latossolo Vermelho distrófico 2	LVd 2	Kaolinitic Rhodic Hapludox	815	24° 13' 55,88"	50° 55' 18,68"	Argilito
3	Ponta Grossa	A e Bw	Latossolo Vermelho distrófico 5	LVd 5	Kaolinitic Rhodic Hapludox	860	25° 07' 27,35"	50° 05' 26,89"	Arenito
4	Guarapuava	A e Bw	Latossolo Bruno distrófico 5	LBd 5	Kaolinitic Xanthic Hapludox	1127	25° 22' 37,38"	51° 28' 58,45"	Riolito
5	Palotina	A e Bw	Latossolo Vermelho eutroférico 1	LVef 1	Kaolinitic Rhodic Eutrudox	305	24° 18' 01,16"	53° 50' 51,23"	Basalto
6	Prudentópolis	A e Bw	Latossolo Vermelho distrófico 1	LVd 1	Kaolinitic Rhodic Hapludox	788	25° 12' 08,23"	50° 56' 56,76"	Argilito

(1) classificação dos solos até o terceiro nível categórico de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 2006); (2) Mapa de solos do IAPAR, 2008; classificação dos solos até o terceiro nível categórico de acordo com o Sistema Americano de Classificação de Solos (SOIL TAXONOMY, 2010); (4) Altitude, latitude e longitude foram determinados por meio de um sistema de posicionamento global portátil (GPS) Trimble modelo Nomad; (5) Material de origem de acordo com Mineropar (2001)

Para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), as amostras foram secas ao ar e passadas em peneiran<sup>o</sup> 10, com abertura de 2 mm. Depois, 1 kg de cada amostra foi acondicionado em frascos de polietileno, à sombra e em local fresco.

### 3.1.1 Caracterização da terra fina seca ao ar – TFSA

Todos os reagentes utilizados nas análises químicas, físicas e mineralógicas são P.A, a menos que mencionado.

#### 3.1.1.1 Análise granulométrica

Em cada amostra foi determinada as porcentagens de areia, silte e argila da TFSA utilizando-se massa de 30g. As amostras foram submetidas à agitação mecânica por 8 horas em uma mesa agitadora horizontal Tecnal modelo TE-1401 (Tecnal, Piracicaba, Brasil), utilizando-se como agente dispersante NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, seguida de dispersão ultrassônica em equipamento dispersor ultrassônico Sonopuls modelo HD 2200 de 20W de potência (Bandelin, Berlin, Alemanha) durante 5 minutos. A fração areia foi separada por tamizamento em peneira de malha 0,053 mm. A fração argila (<0,002mm) foi determinada pelo método da pipeta baseada na lei de Stokes (Equação 20) (EMBRAPA, 1997).

$$v = \frac{2}{9}g \frac{(\rho_s - \rho_f)}{\eta} r^2 \quad (20)$$

Onde v é a velocidade terminal da partícula (cm/s);  $\eta$  é o coeficiente de densidade do fluido (g/s.cm);  $\rho_s$  é a densidade da esfera (g/cm);  $\rho_f$  é a densidade do fluido (g/cm); g é a aceleração da gravidade (g/cm) e r é o raio da esfera em centímetros.

De acordo com a lei de Stokes (Equação 20), após duas horas ocorre a sedimentação da fração mais grosseira (silte + areia), permanecendo a fração argila em suspensão. Seguindo esse conceito após duas horas fez-se a segunda leitura, a qual correspondeu à fração argila em suspensão. Para realizar os cálculos utilizou-se o branco (250 ml da solução dispersante + água até que completasse 1000 ml).

Na quantificação das frações utilizou as seguintes equações:

$$\% \text{ areia} = \text{massa areia} \times 100 / \text{massa TFSA} \quad (21)$$

$$\% \text{ de silte} + \text{argila} = (\text{primeira leitura} \times 2) - \text{branco primeira leitura} \quad (22)$$

$$\% \text{ de argila} = (\text{segunda leitura} \times 2) - \text{branco segunda leitura} \quad (23)$$

$$\% \text{ silte} = (\% \text{ de silte} + \text{argila}) - \% \text{ argila} \quad (24)$$

A textura dos solos utilizados é muito variável (Tabela 2). No conjunto de amostras, foram encontrados solos da classe textural desde muito argiloso (HA e HBw dos solos LBd5 de Guarapuava e LVd1 de Prudentópolis) a franco-arenoso (HA do LVd5 de Ponta Grossa). O teor de argila variou entre 279,3 e 804,0; o de silte entre 59,6 e 298,2 e o de areia entre 128,0 e 610,9 g kg<sup>-1</sup>.

A relação silte/argila desses materiais foi sempre menor do que 0,7, valor limite para a classe dos Latossolos de textura mais argilosa, e sempre menor que 0,5, para Latossolos de textura mais arenosa (EMBRAPA, 2006). A maior relação silte/argila foi encontrada no horizonte A do LVdf14 de Mauá da Serra e Bw do LVd2 de Ortigueira ambos com 0,5. O menor valor foi encontrado para o horizonte Bw do LVd1 de Prudentópolis (0,2).

Tabela 2. Teores de areia, silte e argila, relação silte/argila e relação textural dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná (COSTA; SOUZA JR, 2015; SOUZA JR; COSTA, 2015)

Solo <sup>(1)</sup>	Município	Horizonte	g kg <sup>-1</sup>			Silte/Argila <sup>(2)</sup>	Textura	Relação textural <sup>(3)</sup>
			Areia	Silte	Argila			Bw/A
LVdf14	Mauá da Serra	Hor. A	262,4	232,4	505,2	0,5	Franco argilo arenoso	1,0
		Hor. Bw	313,5	169,1	517,4	0,3	Franco argilo arenoso	
LVd2	Ortigueira	Hor. A	137,5	230,7	631,8	0,4	Argiloso	0,9
		Hor. Bw	115,6	298,2	586,2	0,5	Franco argiloso	
LVd5	Ponta Grossa	Hor. A	610,9	109,9	279,3	0,4	Franco arenoso	1,2
		Hor. Bw	609,8	60,1	330,0	0,2	Franco argilo arenoso	
LBd5	Guarapuava	Hor. A	122,7	177,4	699,9	0,3	Muito argiloso	1,1
		Hor. Bw	101,1	129,9	769,0	0,2	Muito argiloso	
LVef1	Palotina	Hor. A	215,8	198,4	585,7	0,3	Argiloso	1,2
		Hor. Bw	128,0	198,1	673,9	0,3	Argiloso	
LVd1	Prudentópolis	Hor. A	186,2	120,6	693,2	0,2	Muito argiloso	1,2
		Hor. Bw	136,4	59,6	804,0	0,1	Muito argiloso	

(1) Mapa de solos IAPAR, (2008);<sup>(2)</sup> relação entre os teores de silte e argila; <sup>(3)</sup> relação entre os teores de argila do horizonte Bw e os do horizonte A para cada Latossolo.

A avaliação dos atributos físicos do solo são de extrema importância para compreender os processos de sorção e dessorção de Pb em solos. Pois elas estão relacionadas com uma maior ou menor superfície de reação para o Pb.

### 3.1.1.2 Análises Químicas

Os valores de pH em água, foram determinados por um pHmetro HANNA, modelo HI 2221 (Hanna, Woonsocket, Estados Unidos) utilizando um eletrodo imerso em suspensão de solo com a proporção de 1:2,5 (10 cm<sup>3</sup> de TFSA:2,5 ml de solução), após agitação de 10 minutos em mesa agitadora horizontal Tecnal modelo TE-1401 (Tecnal, Piracicaba, Brasil), e 30 minutos de descanso (EMBRAPA, 2011). A acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>) foi extraída com acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e determinada por titulação com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>. Os teores de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica marca GBC modelo 932 (GBC, Melbourne, Austrália), após extração com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A extração de K<sup>+</sup> foi realizada através do uso do extrator ácido Mehlich-1 e sua determinação realizada em fotômetro de chama marca Micronal modelo B462 (Micronal, São Paulo, Brasil).

A partir dos resultados obtidos calcularam-se:

$$\text{Soma de bases (SB)} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+}; \quad (25)$$

$$\text{CTC efetiva (CTC}_e) = \text{SB} + \text{Al}^{3+}; \quad (26)$$

$$\text{CTC}_7 (\text{CTC}_7) = \text{SB} + \text{H}^{+} + \text{Al}^{3+}; \quad (27)$$

$$\text{Saturação por bases (V\%)} = (\text{SB}/\text{CTC}_7) * 100 \quad (28)$$

$$\text{Saturação por alumínio (m\%)} = (\text{Al}^{3+} * 100) / \text{CTC}_e \quad (29)$$

O P também foi extraído com extrator ácido Mehlich-1 em uma relação solo/extrator de 1/10 e seu teor determinado em um equipamento Micronal modelo B542 (Micronal, São Paulo, Brasil). O C orgânico foi determinado pela oxidação da matéria orgânica via úmida,

com dicromato de potássio em meio sulfúrico, como excesso de dicromato de potássio, sendo titulado com sulfato ferroso (método Walkley – Black) (EMBRAPA, 1997).

Os atributos químicos dos solos analisados também se apresentaram bem diferentes (Tabela 3).

O pH das amostras revelou a predominância de solos ácidos (Tabela 3). O menor valor de pH em H<sub>2</sub>O foi determinado para o horizonte A do LVd5 de Ponta Grossa e o maior para o horizonte A do LVef1 de Palotina. A acidez potencial (H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup>) variou entre 14,93 para o horizonte A do LVdf14 de Mauá da Serra a 1,49 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> para o horizonte A do LVef1 de Palotina. Os teores de Al<sup>3+</sup> e a saturação por alumínio (m%) variaram de 0 tanto para Al<sup>3+</sup> como para m% a 2,46 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e 93% respectivamente.

Além do pH, outra característica de grande importância agrícola é a capacidade de troca catiônica, por representar diretamente a sorção de íons na forma de complexos de esfera externa-CEE (SPOSITO, 2008). Nas amostras analisadas, a CTC<sub>7</sub> variou entre 4,66 e 16,79 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, e a CTC<sub>e</sub> variou entre 0,79 e 11,71 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>.

A soma de bases (SB) variou desde 0,18 até 11,71 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Com isso, a saturação por bases (V%) também apresentou ampla variação de 2,06% para o horizonte Bw do LVdf14 de Mauá da Serra a 88,74% para o horizonte A do LVef1 de Palotina. Os solos foram classificados em eutróficos (V ≥ 50%) ou distróficos (V < 50%) de acordo como proposto em EMBRAPA (2006).

Em todos os solos foi observado uma maior concentração de carbono no horizonte A em relação ao seu respectivo horizonte Bw, os valores variaram de 30,72 a 19,95 g dm<sup>-3</sup> para o horizonte A e de 11,17 a 2,0 g dm<sup>-3</sup> para o horizonte Bw. A presença de matéria orgânica no horizonte A dos solos pode promover a mudança da carga elétrica líquida dessa camada, influenciando significativamente a adsorção de íons (PIERANGELI et al., 2004).

É conhecido na literatura a influência do P na sorção de Pb em solos, devido a inúmeros fatores tais como o aumento das cargas negativas superficiais nos óxidos de ferro e alumínio e a possibilidade de precipitação como fosfato de Pb (DEVASA-REY et al., 2013; CRANNELL et al., 2000; ALLOWAY, 1995; BASTA; GRADWOHL, 1998; ESSINGTON, 2005). Os valores de P variaram de 22,77 para o horizonte A do LVef1 de Palotina a 0,61 mg dm<sup>-3</sup> para o horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa e para o LVd1 de Prudentópolis.

Tabela 3. Valores de pH em H<sub>2</sub>O, acidez potencial, teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis, soma de bases, capacidade de troca de cátions efetiva e a pH 7, teor de fósforo disponível, teor de carbono, saturação por bases e saturação por alumínio das amostras dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná (COSTA; SOUZA JR, 2015; SOUZA JR; COSTA,2015)

Solo <sup>(1)</sup>	Município	Horizonte	pH	Al <sup>3+</sup> +H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	SB	CTC <sub>T</sub>	CTC <sub>e</sub>	P	C	V	m
			H <sub>2</sub> O	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>									mg dm <sup>-3</sup>	g dm <sup>-3</sup>	%
LVdf14	Mauá da Serra	Hor. A	5,10	14,93	2,46	0,50	1,23	0,13	1,86	16,79	4,32	6,45	30,72	11,08	56,99
		Hor. Bw	5,85	8,33	2,32	0,04	0,14	0,00	0,18	8,51	2,50	0,81	11,17	2,06	92,99
LVd2	Ortigueira	Hor. A	5,35	7,43	0,38	1,40	3,69	0,22	5,31	12,73	5,68	1,18	20,95	41,67	6,67
		Hor. Bw	5,65	7,34	1,66	0,41	1,05	0,01	1,47	8,81	3,13	0,81	9,18	16,68	53,02
LVd5	Ponta Grossa	Hor. A	4,30	9,90	1,85	0,23	0,24	0,03	0,49	8,81	2,34	2,03	19,95	5,56	79,05
		Hor. Bw	4,50	6,19	1,23	0,14	0,25	0,00	0,38	6,57	1,61	0,61	8,78	5,79	76,43
LBd5	Guarapuava	Hor. A	5,00	10,07	0,28	2,13	3,31	0,39	5,83	15,89	6,11	7,01	26,73	36,66	4,66
		Hor. Bw	5,55	3,96	0,09	0,29	0,40	0,01	0,70	4,66	0,79	0,38	3,99	14,93	12,00
LVef1	Palotina	Hor. A	6,80	1,49	0,00	1,14	10,37	0,20	11,71	13,19	11,71	22,77	24,45	88,74	0,00
		Hor. Bw	6,08	2,06	0,00	1,42	4,45	0,22	6,08	8,14	6,08	2,12	7,08	74,67	0,00
LVd1	Prudentópolis	Hor. A	6,15	2,81	0,00	3,86	5,21	0,26	9,32	12,13	9,32	2,06	22,94	76,87	0,00
		Hor. Bw	5,85	6,27	1,75	0,22	0,12	0,04	0,38	6,65	2,13	0,61	2,00	5,64	82,38

(1) Mapa de solos IAPAR, (2008); Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> - acidez potencial; Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; CTC<sub>7</sub> - CTC a pH 7; CTC<sub>e</sub> - capacidade de troca de cátions efetiva; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V - saturação por bases; m - saturação por alumínio.

### 3.1.1.3 Análise Mineralógica da TFSA

#### 3.1.1.3.1 Teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico ( $Fe_t$ e $Al_t$ )

Aproximadamente 1g da TFSA de cada amostra foi adicionada, em duplicata, em tubos de ensaio de vidro com capacidade de 75 mL. Nesses tubos, foram adicionados 5 mL de água destilada e 5 de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado (98 %). Em seguida, os tubos foram colocados em bloco aquecedor marca Tecnal modelo TE 007mp (Tecnal; Piracicaba, Brasil) e aquecidos lentamente até 250 °C. Após esse período, os tubos foram retirados do bloco para resfriarem até temperatura ambiente, quando receberam 3 mL de ácido nítrico ( $HNO_3$ ), para a digestão da matéria orgânica. Os tubos foram novamente aquecidos até 350 °C e deixados a essa temperatura por 1 hora. A solução foi filtrada, em papel filtro quantitativo da marca Quaty de 14  $\mu m$ , e foi transferida para um balão de 250 mL. Nesse extrato, foram determinados os teores de ferro e alumínio por espectrofotometria de absorção atômica, marca GBC modelo 932 no qual foi utilizada a mistura de óxido nitroso-acetileno para leitura do teor de Al, e ar-acetileno para leitura do teor de Fe.

#### 3.1.1.3.2 Teores de ferro e alumínio livres ( $Fe_d$ e $Al_d$ )

Os teores de ferro e alumínio livres ( $Fe_d$  e  $Al_d$ ) foram determinados na TFSA pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), descrito em Mehra e Jackson (1960). Aproximadamente 1 g, de cada amostra, foi colocada em tubos de ensaio de 75 mL, em duplicata. Nos tubos, foram adicionados 50 mL de solução de citrato ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) e bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) e levados ao banho maria marca QUIMIS (Quimis, Diadema, Brasil). A temperatura foi mantida entre 70 e 75 °C. Depois de atingido esse equilíbrio, foi adicionado cerca de 1 g de ditionito de sódio. Os tubos foram agitados periodicamente em um agitador do tipo Vortex marca Phoenix (Phoenix, Araraquara, Brasil). Quando as amostras estavam reduzidas completamente, cor acinzentada, o sobrenadante foi colocado em frascos de polietileno e o resíduo DCB foi transferido para tubos de centrífuga marca REVAN, modelo 5500D (Imprint, Campinas, Brasil), onde passaram por sucessivas lavagens para retirar todo o Fe e Al da solução. No extrato, foram determinados os teores de Fe e Al por espectroscopia de absorção atômica, num espectrofotômetro GBC modelo 932.

### 3.1.1.3.3 Determinação das formas de baixa cristalinidade (Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub>)

As formas de Fe e Al de baixa cristalinidade (Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub>) foram determinados através da utilização do ataque com oxalato ácido de amônio (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (pH 3) no escuro, segundo metodologia descrita por CAMARGO et al. (1986). Cerca de 200 mg de cada amostra foram colocadas em tubos de centrífuga recobertos com papel alumínio para garantir a completa ausência de luz. Adicionou-se 20 mL do reagente de Tamm (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (solução ácida de oxalato de amônio) e agitou-se em mesa agitadora horizontal Tecnal modelo TE-1401 por 4 horas, a 160 rpm. Após, os tubos foram submetidos à centrifugação marca REVAN, modelo 5500D, a 1000 rpm por 10 min. A solução sobrenadante foi, então, reservada em frascos de polietileno e, em seguida, determinou-se as concentrações de Fe e Al através de leitura em espectrofotômetro de absorção atômica, num espectrofotômetro GBC modelo 932.

Assim como os atributos físicos e químicos, os teores de ferro e alumínio dos solos em estudo apresentaram ampla variação (Tabela 4). Os teores de ferro e alumínio extraídos pelo ataque sulfúrico, considerados no presente trabalho como teores totais de ferro e alumínio (Fe<sub>t</sub> e Al<sub>t</sub>), variaram de 32,6 a 308,3 e de 98,2 a 255,2 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os teores de ferro e alumínio extraídos por DCB (Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub>) (MEHRA; JACKSON, 1960) podem representar o teor de óxidos de ferro e alumínio livres que englobam os teores de minerais com estrutura mais cristalina, além daqueles pobremente cristalinos. No presente trabalho os teores de (Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub>) variaram de 32,6 a 308,3 e de 98,2 a 255,2 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Além dos teores “totais e livres” de ferro e alumínio, existem os extraíveis por OAA (CAMARGO et al., 1986) que representam as formas de ferro e alumínio “pobremente cristalinos” (Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub>). Tal extração permite estimar o teor de compostos de baixo grau de cristalinidade e dos elementos complexados à matéria orgânica. No presente trabalho, os teores de (Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub>) também apresentaram grande amplitude, variando de 1,38 a 6,14 e de 2,6 a 8,5 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 4), respectivamente.

A relação entre Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> variou de 0,32 a 0,96. Valores maiores da razão Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> são um indicativo de solos mais intemperizados. Pela amplitude desses valores é possível observar que no conjunto dos solos do presente estudo, existem solos muito e pouco intemperizados, e com isso terem diferentes comportamentos em relação a sorção/dessorção de Pb.



A relação entre  $Fe_o/Fe_d$  é um parâmetro utilizado para avaliar a cristalinidade dos óxidos de ferro presentes no solo. Os seus valores variam de 0,03 a 0,17 para o horizonte Bw do LVdf14 de Mauá da Serra e para o horizonte A do LVd5 de Ponta Grossa respectivamente.

A relação  $Al_o/Al_d$  apresentou grande amplitude nos solos estudados, sendo o menor valor para o horizonte A do LVd5 de Ponta Grossa (0,17) e o maior para o horizonte Bw do LVd1 de Prudentópolis (0,38) (Tabela 4).

Tabela 4. Teores de ferro e alumínio extraídos por ataque sulfúrico ( $Fe_t$  e  $Al_t$ ), por ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_d$  e  $Al_d$ ), por oxalato ácido de amônio ( $Fe_o$  e  $Al_o$ ), índices pedogênicos ( $Fe_o/Fe_d$  e  $Al_o/Al_d$ ) para a terra fina seca ao ar (TFSA) dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná (COSTA; SOUZA JR, 2015; SOUZA JR; COSTA, 2015)

Solo <sup>(1)</sup>	Município	Horizonte	$Fe_t$	$Fe_d$	$Fe_o$	$Fe_d/Fe_t$	$Fe_o/Fe_d$	$Al_d$	$Al_o$	$Al_t$	$Al_o/Al_d$
			g kg <sup>-1</sup>			g kg <sup>-1</sup> / g kg <sup>-1</sup>		g kg <sup>-1</sup>			g kg <sup>-1</sup> / g kg <sup>-1</sup>
LVdf14	Mauá da Serra	Hor. A	120,9	55,8	4,43	0,46	0,08	25,0	6,8	166,2	0,27
		Hor. Bw	108,0	62,7	2,09	0,58	0,03	25,4	6,1	156,8	0,24
LVd2	Ortigueira	Hor. Aw	210,4	90,0	5,06	0,43	0,06	26,5	6,2	183,8	0,23
		Hor. Bw	188,4	102,6	4,58	0,54	0,04	31,0	7,8	211,8	0,25
LVd5	Ponta Grossa	Hor. A	32,6	32,0	5,50	0,98	0,17	28,2	4,8	98,2	0,17
		Hor. Bw	36,6	35,0	1,38	0,96	0,04	17,2	4,1	122,6	0,24
LBd5	Guarapuava	Hor. A	141,5	85,5	3,80	0,60	0,04	50,6	8,5	229,3	0,17
		Hor. Bw	145,3	95,4	3,70	0,66	0,04	33,4	6,1	254,4	0,18
LVef1	Palotina	Hor. A	308,3	99,4	4,72	0,32	0,05	13,4	2,6	159,2	0,19
		Hor. Bw	245,6	116,8	6,14	0,48	0,05	15,1	3,9	196,3	0,26
LVd1	Prudentópolis	Hor. A	132,3	84,2	5,91	0,64	0,07	27,1	7,4	255,2	0,27
		Hor. Bw	117,9	81,0	4,02	0,69	0,05	14,5	5,6	255,4	0,38

(1) Mapa de solos IAPAR, (2008);  $Fe_t$  e  $Al_t$  – teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico;  $Fe_d$  e  $Al_d$  – teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio;  $Fe_o$  e  $Al_o$  – teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio.

### 3.1.2 Caracterização da fração argila

#### 3.1.2.1 Obtenção da fração argila

Para a obtenção da fração argila, 100g da TFSA foram colocadas em frascos de polietileno e agitados por 8 horas em mesa agitadora horizontal Tecnal modelo TE-1401 a 160rpm com agente dispersante NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup>. Depois de dispersas, as amostras foram peneiradas, para separação da areia (> 0,05 mm), e colocadas em garrafas PET de 2 L. A fração argila foi retirada por sucessivos sifonamentos respeitando-se o tempo de sedimentação da fração silte, conforme a Lei de Stockes (Equação 20). Depois, a suspensão de argila foi transferida para outra garrafa PET de 2 L e floculada com (MgCl<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O). A fração silte foi considerada o resíduo após a retirada de toda a fração argila. As frações areia e silte foram

secas em estufa a 65 °C. A fração argila foi lavada com água bi-destilada até que estivesse dispersa, e congelada rapidamente com nitrogênio. Posteriormente, foi liofilizado a vácuo sobre temperatura de -45°C em equipamento Christ Alpha modelo 1-2 (Sciquip, Londres, Inglaterra).

### 3.1.2.2 Concentração dos óxidos de ferro

A concentração dos óxidos de ferro foi baseada na dissolução seletiva da caulinita, da gibbsita e dos minerais aluminossilicatados de baixo grau de cristalinidade utilizando solução de NaOH 1M fervente (NORRISH; TAYLOR, 1961). Em duplicata, 2 g de cada amostra da fração argila foram colocadas em recipientes de teflon de 150 mL, onde foram adicionados cerca de 100 mL de solução de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>. Os recipientes foram colocados em banho de areia marca Tecnal, modelo TE – 017 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) e aquecidos até a fervura, mantida por 1 hora. Após o resfriamento, o sobrenadante foi descartado e o resíduo lavado por 2 vezes com NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e por várias vezes com HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> (SINGH; GILKES, 1991). Esse procedimento foi repetido até que a solução sobrenadante atingisse pH 1, para a total remoção da sodalita (Na<sub>4</sub>(SiAlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl) (NETTO, 1996). Depois, o resíduo foi lavado uma vez com carbonato de amônio para tamponamento e 3 vezes com água deionizada. Os resíduos sólidos dos tratamentos foram congelados com N<sub>2</sub>- líquido e liofilizados em um equipamento Christ Alpha 1-2.

### 3.1.2.3 Obtenção da fração argila desferrificada

O procedimento utilizado para a extração do ferro e alumínio DCB foi também feito na fração argila. Contudo, após a dissolução seletiva, a argila residual foi tratada para a remoção do citrato e do bicarbonato adsorvido as partículas para essa fração, usando-se cloro ativo, com solução de NaOCl 6 % e pH ajustado a 9,5. Depois, o resíduo DCB foi congelado, liofilizados em um equipamento Christ Alpha 1-2 e armazenados em frascos para análises posteriores.

### 3.1.2.4 Análise termogravimétrica

Os resíduos sólidos do tratamento DCB (fração argila desferrificada) após a remoção do citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) e bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) foram encaminhados para o Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas – UEL, onde foi realizada análise termogravimétrica em um equipamento da Perkin Elmer modelo TGA 4000 (Perkin Elmer, Waltham, Estados Unidos). O fluxo utilizado foi  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , com um aumento na temperatura de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , e amplitude de 20 a  $800^\circ\text{C}$ , com fluxo de nitrogênio de  $40 \text{ ml min}^{-1}$  a massa aproximada para cada determinação foi de 15 mg.

Por meio da análise foi possível quantificar os teores de (caulinita- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e (gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) presente nas amostras. Os dados de perda de massa foram analisados no programa Origin 8.0. Foram calculadas as porcentagens de caulinita, gibbsita e residual que corresponde aos minerais 2:1 com uma correção para a perda de peso devido a remoção dos óxidos de ferro (Equação 30):

$$2:1 = 100 - (\text{Cau} + \text{Gib} + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (30)$$

### 3.1.2.5 Difractometria de raios - X (DRX)

Os óxidos de ferro concentrados foram submetidos à análise de difração de raios – X (DRX) num equipamento Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu, Tokyo, Japão), equipado com cátodo de Co, filtro de Ni e radiação  $K\alpha$ , operando a 30 mA e 40 kV. A velocidade de varredura foi  $0,02^\circ 2\theta/1,0 \text{ s}$  numa amplitude de 5 a  $70^\circ 2\theta$  em lâminas não orientadas na forma de pó (WHITTING; ALLARDICE, 1986).

Através da análise de DRX foi possível identificar os óxidos de ferro presentes em cada solo. Com o auxílio do programa Grams Galactic 3.0®, foi estimada a posição e a área de cada reflexo, que foi utilizada posteriormente para a quantificação dos óxidos de ferro presentes na fração argila. A determinação desses parâmetros foi realizada com base na equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ seno } \theta \quad (31)$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  a um número inteiro (ordem de difração),  $d$  à distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  da

estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios x (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

### 3.1.2.5.1 Quantificação dos óxidos de ferro presentes na fração argila

A participação percentual dos óxidos de ferro presentes na fração argila concentrada em óxidos de ferro foi calculada conforme metodologia proposta por COSTA et al. (1999). As porcentagens de hematita (Hm-  $\alpha$ - $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ), goethita (Gt-  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e maghemita (Mgh- $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ) foram calculadas com base, em difratogramas de raios-x utilizando a posição e a área dos reflexos  $d_{012}$ ,  $d_{110}$  e  $d_{220}$ , respectivamente. Considerando que o reflexo da Hm e da Mgh representam 30 % e o da Gt de 100 %, da intensidade relativa, os cálculos foram feitos da seguinte maneira:

$$\text{Hm (\%)} = 100 \times [(3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) / ((3,5 \times \text{Área Mh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) + (1 \times \text{Área Gt } d_{110}))]; \quad (32)$$

$$\text{Gt (\%)} = 100 \times [(3,5 \times \text{Área Gt } d_{110}) / ((3,5 \times \text{Área Mh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) + (1 \times \text{Área Gt } d_{110}))]; \quad (33)$$

$$\text{Mh (\%)} = 100 \times [(3,5 \times \text{Área Mgh } d_{220}) / ((3,5 \times \text{Área Mh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hm } d_{012}) + (1 \times \text{Área Gt } d_{110}))]. \quad (34)$$

Os resultados da distribuição da caulinita, gibbsita e argilominerais do tipo 2:1 calculados na análise termogravimétrica e dos óxidos de ferro por difração de raios-x estão na Tabela 5.

Tabela 5. Distribuição na TFSA e na fração Argila de maghemita, hematita e goethita identificadas e calculadas por difração de raios-x, quantificação de gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 por análise termogravimétrica na fração argila das amostras dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná (COSTA; SOUZA JR, 2015; SOUZAJR; COSTA,2015)

Solo <sup>(1)</sup>	Município	Horizonte	Distribuição na fração argila						Distribuição na TFSA					
			Maghemita <sup>(2)</sup>	Hematita <sup>(2)</sup>	Goethita <sup>(2)</sup>	Gibbsita <sup>(3)</sup>	Caulinita <sup>(3)</sup>	Min. 2:1 <sup>(3)</sup>	Maghemita <sup>(2)</sup>	Hematita <sup>(2)</sup>	Goethita <sup>(2)</sup>	Gibbsita <sup>(3)</sup>	Caulinita <sup>(3)</sup>	Min. 2:1 <sup>(3)</sup>
			g kg <sup>-1</sup>						g kg <sup>-1</sup>					
LVdf14	Mauá da Serra	Hor. A	0,00	7,5	67,5	36,6	815,5	73,0	0,00	3,78	34,10	18,48	411,98	36,86
		Hor. Bw	0,00	4,5	62,2	42,6	816,0	74,6	0,00	2,35	32,21	22,03	422,24	38,62
LVd2	Ortigueira	Hor. A	0,00	34,9	64,1	29,1	756,8	115,1	0,00	22,03	40,51	18,41	478,12	72,70
		Hor. Bw	0,00	38,4	36,0	35,0	768,9	121,8	0,00	22,49	21,08	20,52	450,68	71,39
LVd5	Ponta Grossa	Hor. A	0,00	50,4	21,6	277,1	576,4	74,5	0,00	14,07	6,04	77,37	160,96	20,82
		Hor. Bw	0,00	50,1	22,5	272,3	592,0	63,1	0,00	16,54	7,41	89,88	195,36	20,84
LBd5	Guarapuava	Hor. A	0,00	31,3	69,6	115,9	696,1	87,2	0,00	21,93	48,68	81,10	487,15	61,01
		Hor. Bw	0,00	28,8	71,7	92,2	716,4	90,9	0,00	22,18	55,14	70,88	550,90	69,87
LVef1	Palotina	Hor. A	28,29	97,4	13,9	18,4	717,2	124,9	16,57	57,04	8,14	10,77	420,06	73,15
		Hor. Bw	25,05	94,4	14,3	13,3	742,6	110,5	16,88	63,61	9,61	8,93	500,43	74,45
LVd1	Prudentópolis	Hor. A	10,60	83,2	20,8	169,3	622,3	93,9	7,35	57,69	14,40	117,35	431,40	65,06
		Hor. Bw	6,09	80,1	5,0	27,8	754,6	126,3	4,90	64,43	4,02	22,36	606,74	101,56

(1) Mapa de solos IAPAR, (2008); (2) Identificados e calculados por difração de raios-x; (3) Quantificadas por análise termogravimétrica

A quantificação dos silicatos e óxidos de ferro e alumínio se torna uma etapa muito importante do trabalho, pois eles possuem relação com a sorção/dessorção de Pb, Os silicatos estão relacionados a formação de complexo de esfera externa (CEE) com o Pb, já os óxidos de Fe e Al com a formação de complexos de esfera interna (CEI).

Na fração argila dos Latossolos, a caulinita é o mineral predominante, sendo que seus teores variaram entre 576,39 para o horizonte A do LVd5 de Ponta Grossa e 816,01 g kg<sup>-1</sup> para o horizonte Bw do LVdf14 de Mauá da Serra (Tabela 5). O teor de gibbsita variou entre 13,59 e 277,06 g kg<sup>-1</sup> e o de argilominerais do tipo 2:1 entre 63,15 e 126,32 g kg<sup>-1</sup>.

Entre os óxidos de ferro, a hematita foi o mineral presente em maiores teores, apresentando valores entre 7,48 e 97,38 g kg<sup>-1</sup>. Já o teor de goethita variou de 5,0 a 69,55 g kg<sup>-1</sup> e o de maghemita entre 0,00 e 28,29 g kg<sup>-1</sup>.

## 3.2 SORÇÃO E DESSORÇÃO DE CHUMBO NOS LATOSSOLOS

### 3.2.1 Teor remanescente de chumbo da TFSA (Pbrem)

Para determinação do Pb remanescente foram realizadas três relações solo/solução (1:10; 1:20 e 1:40) aproximadamente 1,00 g de amostra de TFSA de cada solo foram transferidos para tubos de centrifugação de polietileno, em duplicata, e adicionados respectivamente 10 ml, 20 ml e 40 ml de CaCl<sub>2</sub> 0,01M L<sup>-1</sup> contendo aproximadamente 250 mg L<sup>-1</sup> de Pb na forma de nitrato de chumbo (PbNO<sub>3</sub>), cujos pH foram corrigidos para 5,0 por meio da adição de gotas de HNO<sub>3</sub> 0,01M ou NaOH 0,01M, sob agitação constante. Em seguida, os tubos foram tampados e agitados em agitador orbital a 160 rpm por 4 horas. Após 20 horas de repouso, os tubos foram centrifugados a 2000 rpm por 5 minutos, o sobrenadante filtrado em filtro qualitativo da marca Quanta de 14 µm. O sobrenadante foi utilizado para determinação do Pb remanescente em solução, por espectrofotometria de absorção atômica, num espectrofotômetro modelo GBC 932 – AA operando com chama da queima de mistura ar-acetileno. A quantidade de chumbo adsorvida foi calculada aplicando-se a seguinte equação:

$$Pb_{ads} = \{(C_i - C_e)[(V)/M_s]\}, \quad (35)$$

Em que  $Pb_{ads}$  é o chumbo adsorvido em  $mg\ kg^{-1}$  de solo;  $C_e$  é a concentração de equilíbrio, em  $mg\ L^{-1}$ ;  $M_s$  é a massa do solo, em g;  $C_i$  é a concentração inicial de Pb em  $mg\ L^{-1}$ ;  $V$  o volume de solução adicionados em mL de  $CaCl_2\ 0,01M\ L^{-1}$  contendo aproximadamente  $250\ mg\ L^{-1}$  de Pb.

### 3.2.1 Capacidade máxima de sorção de chumbo da TFSA

Para determinar a  $CMS_{Pb}$  dos solos foram preparadas soluções com as concentrações de 0; 12,5; 25; 50; 75; 100; 125 e 150  $mg\ L^{-1}$  de Pb na forma de nitrato de chumbo ( $PbNO_3$ ), em solução de  $CaCl_2$  a 0,01  $mol\ L^{-1}$ . Posteriormente, aproximadamente 1g dos solos foram transferidos para tubos de centrifugação de polietileno, em duplicata, e neles foram adicionados 40 mL de cada uma das soluções com as concentrações aproximadas acima descritas, cujos pH foram corrigidos com o auxílio de um phmetro HANNA, modelo HI 2221 (Woonsocket, Estados Unidos) para 5,0 da adição de gotas de  $HNO_3\ 0,01M$  ou  $NaOH\ 0,01M$ , sob agitação constante. Em seguida, os tubos foram tampados e agitados em agitador orbital a 160 rpm por 4 horas. Após 20 horas de repouso, os tubos foram centrifugados a 2000 rpm por 5 minutos, o sobrenadante filtrado em filtro qualitativo da marca Quanty de 14  $\mu m$ . As determinações de Pb foram realizadas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, num espectrofotômetro modelo GBC modelo 932 operando com chama da queima de mistura ar-acetileno.

### 3.2.2 Coeficiente de distribuição - $K_d$

O coeficiente de distribuição- $K_d$  descreve a partição da espécie a ser adsorvida entre as fases sólida e líquida em uma faixa de concentração de interesse. O  $K_d$  será calculado com base na faixa de concentração utilizada para obtenção da isoterma de Langmuir, onde serão utilizados os valores de quantidade adsorvida de Pb ( $mg\ kg^{-1}$ ) e a quantidade de Pb que irá permanecer em solução ( $mg\ L^{-1}$ ) em cada uma das concentrações utilizadas de (12,5; 25; 50; 75; 100; 125 e 150  $mg\ L^{-1}$ ) no horizonte A e Bw de todos os Latossolos.

A fórmula para o cálculo do  $K_d$  é a seguinte:

$$K_d = \frac{x}{c} \quad (36)$$

Em que  $X$  é a quantidade de Pb adsorvido por unidade de massa de solo;  $C$  a concentração de Pb na solução de equilíbrio.

O uso do  $K_d$  é conveniente porque além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, fornece uma avaliação das propriedades de sorção que permite comparar diferentes solos e/ou elementos, o que o torna imprescindível em modelos de previsão de risco ambiental (STAUNTON, 2001). Baixos valores de  $K_d$  indicam que a maior parte do metal presente no sistema permanece em solução e, portanto, disponível ou para o transporte ou para outros processos químicos ou para absorção pelas raízes das plantas. Por outro lado, altos valores de  $K_d$  refletem grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (SHAHEEN et al., 2013).

### 3.2.3 Cálculo da energia livre de Gibbs- $\Delta G_0$

A partir das concentrações iniciais adicionadas e as suas respectivas concentrações na solução de equilíbrio, após o processo de sorção, que serão utilizadas no experimento de isoterma de sorção de Langmuir, será calculada a energia livre molar de Gibbs -  $\Delta G_0$  do sistema, utilizando-se a equação termodinâmica (Equação 37) (SINGH, 1971)

$$\Delta G_0 = RT (\ln[\text{metal}] \text{ em equilíbrio} - \ln[\text{metal}] \text{ adicionado}) \text{ (J mol}^{-1}\text{)} \quad (37)$$

Sendo,  $R$  = constante dos gases perfeitos, igual  $8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  e  $T$  = temperatura absoluta, igual a 298 K.



### 3.2.4 Envelope de sorção de chumbo na TFSA

Previamente ao ensaio para os envelopes de sorção, os 6 solos foram submetidos a alguns testes. Foi realizado um estudo preliminar para obter as quantidades de ácido ou base a serem adicionadas nas amostras de solo para obtenção dos envelopes de sorção. Para isso, ao correspondente a 1 g de TFSA, foram adicionados 40 mL de solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de Pb na forma de nitrato de chumbo, (relação de 1:40, solo:solução) e adicionadas quantidades crescentes de HNO<sub>3</sub> e NaOH a 1,0 mol L<sup>-1</sup> para obtenção de valores de pH variando de 3 a 7.

Após agitação por 4 h em mesa agitadora horizontal Tecnal modelo TE-1401 (Piracicaba, Brasil) a 160 osc min<sup>-1</sup> e repouso por 20 h, foram realizadas as leituras de pH das amostras com um pHmetro HANNA, modelo HI 2221 (Woonsocket, Estados Unidos). A partir dos valores de pH foi possível elaborar gráficos com as variáveis dose de HNO<sub>3</sub> e NaOH 1M versus pH (Anexo A) para que, fosse possível estimar as quantidades de HNO<sub>3</sub> e NaOH a ser adicionada em cada solo para obter um pH o mais próximo do valor desejado.

Para obtenção dos envelopes de sorção, em duplicatas, foram tomados o equivalente a 1 g de TFSA e adicionadas 40 mL de solução 0,01 ml L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> (relação de 1:40, solo:solução) contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de Pb na forma de nitrato de chumbo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Em seguida, o conjunto de amostras foi agitado por 4 h em um agitador horizontal pendular a 160 osc min<sup>-1</sup> e deixadas em repouso por mais 20 h. Após agitação e subsequente repouso, foram realizadas as leituras do pH das soluções sobrenadantes que, em seguida foram centrifugadas a 1.800 rpm por 5 min, e o sobrenadante filtrado em filtro qualitativo de 14 µm e armazenadas em frascos de polietileno até que fossem realizadas as leituras. As determinações de Pb foram realizadas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, num espectrofotômetro modelo GBC 932 – AA operando com chama da queima de mistura ar-acetileno.

### 3.2.5 Dessorção de chumbo com solução CaCl<sub>2</sub>0,01 M e Mehlich-1 após a sorção

Ao resíduo remanescente do experimento do envelope de sorção, inicialmente realizou-se 8 dessorções com solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> e em seguida até 14 dessorções com solução de Mehlich-1. Foram adicionadas 40 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> ou Mehlich-1 mantendo a relação solo:solução de 1:40, para determinação do Pb retido nas amostras de solo. Foram repetidos os mesmos procedimentos com relação ao período de agitação e repouso realizado durante a sorção. O sobrenadante de cada dessorção foi filtrado

em filtro da marca Quanty de 14  $\mu\text{m}$  armazenadas em frascos de polietileno até que fossem realizadas as leituras. Em cada dessorção o resíduo foi pesado para determinação da massa de solução retida. As determinações de Pb foram realizadas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, num espectrofotômetro modelo GBC 932 – AA operando com chama da queima de mistura ar-acetileno.

O  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  foi utilizado visando avaliar a formação de CEE do solo, onde essa solução simula a solução do solo. Já o Mehlich-1 por ser um extrator ácido (pH=1,5) foi escolhido com o objetivo de avaliar as formas de Pb adsorvidas como complexo de esfera interna.

O Pb dessorvido foi calculado com base na seguinte fórmula :

$$\text{Pbdes} = (\text{Ce}) * (\text{v}/\text{Ms}) \quad (38)$$

Em que Pbdes é o chumbo dessorvido em  $\text{mg kg}^{-1}$  de solo; Ce é a concentração de equilíbrio após a dessorção, em  $\text{mg L}^{-1}$ ; Ms é a massa do solo, em g; V o volume de solução adicionados em mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01M  $\text{L}^{-1}$  ou Mehlich-1.

### 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Correlações de Pearson foram estabelecidas entre os resultados da capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb), teor remanescente ( $\text{Pb}_{\text{rem}}$ ) e adsorvido ( $\text{Pb}_{\text{ads}}$ ) energia de ligação (EL), coeficiente de distribuição (Kd), energia livre ( $\Delta G_0$ ) e a dessorção de Pb, com os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos Latossolos, utilizando o programa estatístico SAS, o coeficiente de correlação foi obtido pela rotina *Proc corr* (SAS, 1999).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TEOR REMANESCENTE E ADSORVIDO DE CHUMBO E SUA RELAÇÃO COM OS ATRIBUTOS QUÍMICOS, FÍSICOS E MINERALÓGICOS DOS SOLOS

A medida do teor de chumbo remanescente –  $Pb_{rem}$  pode ser uma alternativa muito útil para a estimativa da quantidade que um determinado solo pode adsorver o Pb, sendo mais rápido e fácil de se executar com relação a outros métodos, como as isotermas de sorção. Após a avaliação do teor remanescente que tem haver com a concentração do adsorvivo em solução pode-se calcular a quantidade adsorvida, isto é, a quantidade de adsorbato formado na superfície do adsorbente ou do adsorvivo que for precipitado.

Em todos os solos foi observado um menor teor de Pb remanescente e uma maior quantidade adsorvida do horizonte A em relação ao horizonte Bw, fato que está relacionado a maior presença de matéria orgânica do horizonte A em relação ao horizonte Bw (Tabela 3). Outros fatores como o maior teor de fósforo e a menor presença de alumínio também devem estar relacionadas com essa diferença.

Os teores remanescentes e adsorvidos se apresentaram muito variáveis entre os LATOSSOLOS estudados (Figuras 4 e 5), fato que comprova a diferente afinidade do Pb pelos solos. Por meio dos teores remanescentes e adsorvidos de Pb pode-se observar que a ordem decrescente de afinidade foi  $LV_{ef}$  de Palotina HA >  $LV_{d1}$  de Prudentópolis HA >  $LB_{d5}$  de Guarapuava HA >  $LV_{ef1}$  de Palotina HB >  $LV_{d2}$  de Ortigueira HA >  $LV_{df14}$  de Mauá da Serra HA >  $LB_{d5}$  de Guarapuava HB >  $LV_{d2}$  de Ortigueira HB >  $LV_{d5}$  de Ponta Grossa HA >  $LV_{d1}$  de Prudentópolis HB >  $LV_{df14}$  de Mauá da Serra HB >  $LV_{d5}$  de Ponta Grossa HB.

Em todas as relações solo:solução testadas, o horizonte Bw do  $LV_{d5}$  de Ponta Grossa apresentou o maior teor remanescente  $184,6 \text{ mg L}^{-1}$  para a relação 1:40 e a menor quantidade de Pb adsorvida  $1293 \text{ mg kg}^{-1}$  na relação de 1:10. Já o horizonte A do  $LV_{ef1}$  de Palotina em todas as relações solo:solução apresentou o menor teor remanescente  $1,8 \text{ mg L}^{-1}$  para a relação 1:10 e a maior quantidade de Pb adsorvida  $8832 \text{ mg kg}^{-1}$  na relação 1:40. Fica evidente que o horizonte Bw do  $LV_{d5}$  de Ponta Grossa tem a menor afinidade pelo Pb e o horizonte A do  $LV_{ef1}$  de Palotina tem a maior afinidade. Essa maior afinidade certamente está relacionado à maior CTC, pH, teor de carbono (Tabela 3) e de óxidos de ferro (Tabelas 4

e 5) do horizonte A do LVef1 de Palotina em relação ao horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa.

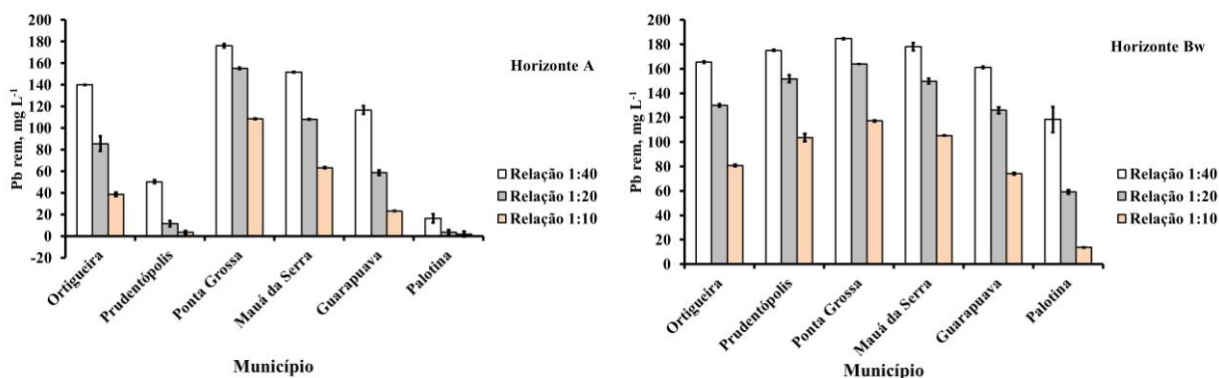


Figura 4. Teor remanescente de Pb nas relações solo:solução de 1:10, 1:20 e 1:40 dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do Estado do Paraná. Média de 2 repetições +/- desvio padrão.

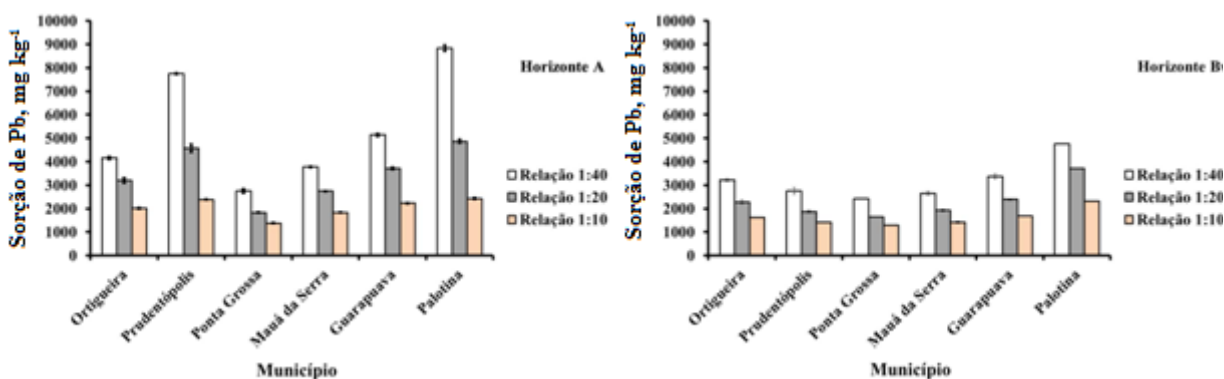


Figura 5. Quantidade de Pb adsorvido nas relações solo:solução de 1:10, 1:20 e 1:40 dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná. Média de 2 repetições +/- desvio padrão.

Nas maiores relações solo:solução por apresentarem maiores teores de Pb em solução as quantidades adsorvidas e teores remanescentes foram maiores em comparação as menores relações solo:solução. Isso se deve a possível formação de pares iônicos ou até mesmo a precipitação de Pb (PIERANGELI et al., 2001a). Outra explicação seria devido ao aumento da força motriz do Pb para os sítios ativos presentes nos solos, favorecendo a sorção nas maiores relações solo:solução em relação as menores relações (UGOCHUKWU et al., 2013).

Isso também pode estar relacionado a formação de CEI nas menores concentrações, sendo elas os sítios de maior seletividade para o Pb. Já com o aumento da concentração os sítios formadores de CEI ficam todos ocupados e assim o Pb que é adicionado se liga como CEE (SHAHEEN, 2009; YU et al., 2002; SASTRE et al., 2006), neutralizando as cargas remanescentes negativas das superfícies dos colóides dos solos.

Os valores de Pb remanescente ( $Pb_{rem}$ ) e Pb adsorvido ( $Pb_{ads}$ ), apresentaram correlação significativa ( $p < 0,1$ ) e oposta com alguns dos atributos químicos e mineralógicos dos solos previamente determinadas. Isto é, como esperado, quando um tem correlação significativa positiva o outro apresenta correlação significativa negativa. Se observarmos somente o módulo dos valores é possível notar que eles são muito próximos, sendo até iguais em alguns casos.

Tabela 6. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com os valores de Pb remanescente ( $Pb_{rem}$ ) e Pb adsorvido ( $Pb_{ads}$ )

	Atributos											
	Químicos		Distribuição TFSA				Distribuição Argila			Físicos		
			Mineralógicos		Mineralógicos		Mineralógicos					
	$Pb_{rem}$	$Pb_{ads}$	$Pb_{rem}$	$Pb_{ads}$	$Pb_{rem}$	$Pb_{ads}$	$Pb_{rem}$	$Pb_{ads}$	$Pb_{rem}$	$Pb_{ads}$	$Pb_{ads}$	
Atributos Analisados	pH <sub>(H2O)</sub>	-0,84**	0,84**	Mgh	-0,67*	0,67*	Mgh	-0,69*	0,69*	Areia	ns	ns
	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	ns	ns	Hm	-0,55°	0,55°	Hm	-0,51°	0,51°	Silte	ns	ns
	Al <sup>3+</sup>	0,73**	-0,73**	Gt	ns	ns	Gt	ns	ns	Argila	ns	ns
	Mg <sup>2+</sup>	-0,81**	0,79**	Gb	ns	ns	Gb	ns	ns			
	Ca <sup>2+</sup>	-0,91**	0,92**	Ct	ns	ns	Ct	ns	ns			
	K <sup>+</sup>	-0,81**	0,81**	Min. 2:1	ns	ns	Min. 2:1	ns	ns			
	CTC <sub>7</sub>	-0,57	0,57*	Fe <sub>e</sub>	-0,7**	0,71**						
	CTC <sub>e</sub>	-0,95**	0,95**	Fe <sub>d</sub>	-0,58*	0,58*						
	P	-0,63*	0,64*	Fe <sub>o</sub>	-0,56*	0,56*						
	C	-0,53°	0,53°	Al <sub>i</sub>	ns	ns						
	SB	-0,97	0,97**	Al <sub>d</sub>	ns	ns						
	V%	-0,94**	0,94**	Al <sub>o</sub>	ns	ns						
	m%	0,85**	-0,85**	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	ns	ns						
				Al <sub>i</sub> /Al <sub>d</sub>	ns	ns						

Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> - acidez potencial; Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; CTC<sub>7</sub> - capacidade de troca de cátions; CTC<sub>e</sub> - capacidade de troca de cátions efetiva; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V% - saturação por bases; m% - saturação por alumínio; Hm, Gt e Mgh - teores de hematita, goethita e maghemita estimados por difração de raios - X; Ct, Gb, Min. 2:1 - teores de caulinita, gibbsita e minerais de argila do tipo 2:1 estimados por análise termogravimétrica; Fe<sub>e</sub> e Al<sub>i</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; ns - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; \* - significativo em nível de 5% de probabilidade e \*\* - significativo em nível de 1% de probabilidade.

Tanto o  $Pb_{rem}$  como o  $Pb_{ads}$  apresentaram correlação significativa ( $p < 0,01$ ) com todos os atributos químicos do solo com exceção da acidez potencial ( $H^+ + Al^{3+}$ ). Já com os atributos mineralógicos apresentaram correlação significativa ( $p < 0,01$ ) com os teores de maghemita, hematita, ferro total ( $Fe_e$ ), ferro ditionito ( $Fe_d$ ) e ferro oxalato ( $Fe_o$ ), tanto na fração para a TFSA como na distribuição da fração argila. Não foi observada correlação significativa com os atributos físicos do solo. A possível explicação para que os atributos

físicos dos solos não tenham se correlacionado com os valores de  $Pb_{rem}$  e  $Pb_{ads}$  é que a textura da maioria dos solos utilizada é argilosa (Tabela 2); se existisse maior variação na textura dos solos provavelmente seriam obtidas correlações significativas.

Deste modo podemos dizer que com o incremento de alguns atributos tais como CTC, pH, V%, P, C,  $Fe_t$ ,  $Fe_d$ ,  $Fe_o$ , maghemita e hematita, maior será a quantidade de Pb que será adsorvido ao solo ( $Pb_{ads}$ ) e menor a quantidade que irá permanecer em solução ( $Pb_{rem}$ ). Já no caso do incremento dos teores de  $H^{++}$ ,  $Al^3$ ,  $Al^{3+}$ , e m% que estão relacionados aos componentes da acidez dos solos, menor será a quantidade de Pb que será adsorvido ao solo ( $Pb_{ads}$ ) e maior a quantidade que irá permanecer em solução ( $Pb_{rem}$ ). Esses resultados confirmam dados da literatura sobre a alta afinidade do Pb pelos óxidos de ferro (APPEL; MA, 2002; LINHARES et al., 2009; HUA et al., 2012; KOMÁREK et al., 2013), CTC e pH (SHAHEEN et al., 2013; PIERANGELI et al., 2001b; USMAN, 2008; VEGA et al., 2008), P (PIERANGELI et al 2004; DEVASA-REY et al., 2013; LI et al., 2013; VILAR, 2010) e C (RAZEK, 2014; FAVA et al., 2011; GU et al., 2014; WERKENTHIN et al., 2014; LI et al., 2013; FIFI et al., 2013) .

#### 4.2 CAPACIDADE MÁXIMA DE SORÇÃO DE CHUMBO E SUA CORRELAÇÃO COM OS ATRIBUTOS QUÍMICOS, FÍSICOS E MINERALÓGICOS DOS LATOSSOLOS.

O ajuste dos dados a isoterma de Langmuir foi satisfatório para descrever a retenção de Pb pelos Latossolos estudados apresentando coeficiente de determinação -  $R^2$  acima de 0,9 na sua forma linearizada como demonstrado na Tabela 7. Inúmeros são os exemplos de bom ajuste dos resultados experimentais de sorção de Pb a isoterma de Langmuir para solos brasileiros como por exemplo: VILAR (2010); DA SILVA (2012); LINHARES et al. (2009) e PIERANGELI et al. (2009, 2007).

Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de sorção e as suas formas linearizadas. As curvas de sorção do tipo H que caracterizam alta afinidade do adsorvido pelo adsorbente foram observadas para os horizontes A do L<sub>Vef1</sub> de Palotina e do LV<sub>d1</sub> de Prudentópolis, indicando que as doses de Pb utilizadas em solução não foram suficientes para atingir a sua completa saturação. Já para seus respectivos horizontes Bw e os solos das demais localidades a isoterma foi caracterizada como do tipo L. Esse tipo de isoterma é caracterizado pela sua

curvatura final voltada para baixo devido à diminuição na disponibilidade de sítios ativos (SPOSITO, 2008).

Tabela 7. Equações de regressão referente à forma linearizada da isoterma de Langmuir, capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb) e energia de ligação (EL) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) referente aos solos estudados

Solo <sup>(1)</sup>	Município	Horizonte	Equação de regressão	$R^2$	CMSPb	EL
					(mg kg <sup>-1</sup> )	(L mg <sup>-1</sup> )
LVd5	Ponta Grossa	A	$y = 0,00075x + 0,01377$	0,94179	1331	0,0544
		Bw	$y = 0,00107x + 0,01642$	0,92872	934	0,0651
LVdf14	Mauá da Serra	A	$y = 0,00037x + 0,00585$	0,95449	2702	0,0632
		Bw	$y = 0,00076x + 0,01509$	0,92363	1315	0,0503
LVd2	Ortigueira	A	$y = 0,00035x + 0,00291$	0,99266	2857	0,1202
		Bw	$y = 0,00058x + 0,00818$	0,96346	1724	0,0709
LBd5	Guarapuava	A	$y = 0,00032x + 0,00252$	0,99267	3125	0,1269
		Bw	$y = 0,00058x + 0,00746$	0,9562	1724	0,0777
LVd1	Prudentópolis	A	$y = 0,00019x + 0,00042$	0,96482	5263	0,4523
		Bw	$y = 0,00076x + 0,01594$	0,90959	1315	0,0476
LVef1	Palotina	A	$y = 0,00018x + 0,00020$	0,90333	5555	0,900
		Bw	$y = 0,00029x + 0,00099$	0,97216	3448	0,2929

(1) Mapa do IAPAR, (2008)

Para todos os solos, as quantidades de Pb adsorvidas foram diretamente proporcionais às doses adicionadas. Em geral, nas menores quantidades de metais adicionadas aos solos foram encontradas as menores concentrações do Pb na solução de equilíbrio que evidenciam a sorção de grande parte do metal adicionado ao solo, satisfazendo os sítios de maior afinidade, formando complexos de esfera interna. Nestas condições a sorção ocorre tanto em sítios com cargas positivas e ou negativas na superfície das partículas. À medida que as quantidades de adsorvido aumentam, o incremento da sorção foi menos acentuado, provavelmente, devido à saturação dos sítios preferencias de sorção pelo Pb, isto é, com o aumento na concentração do Pb, os sítios preferenciais de sorção nas superfícies do solo são preenchidos e a sorção vai diminuindo satisfazendo agora os sítios remanescentes com carga negativa (UGOCHUKWU et al., 2013).

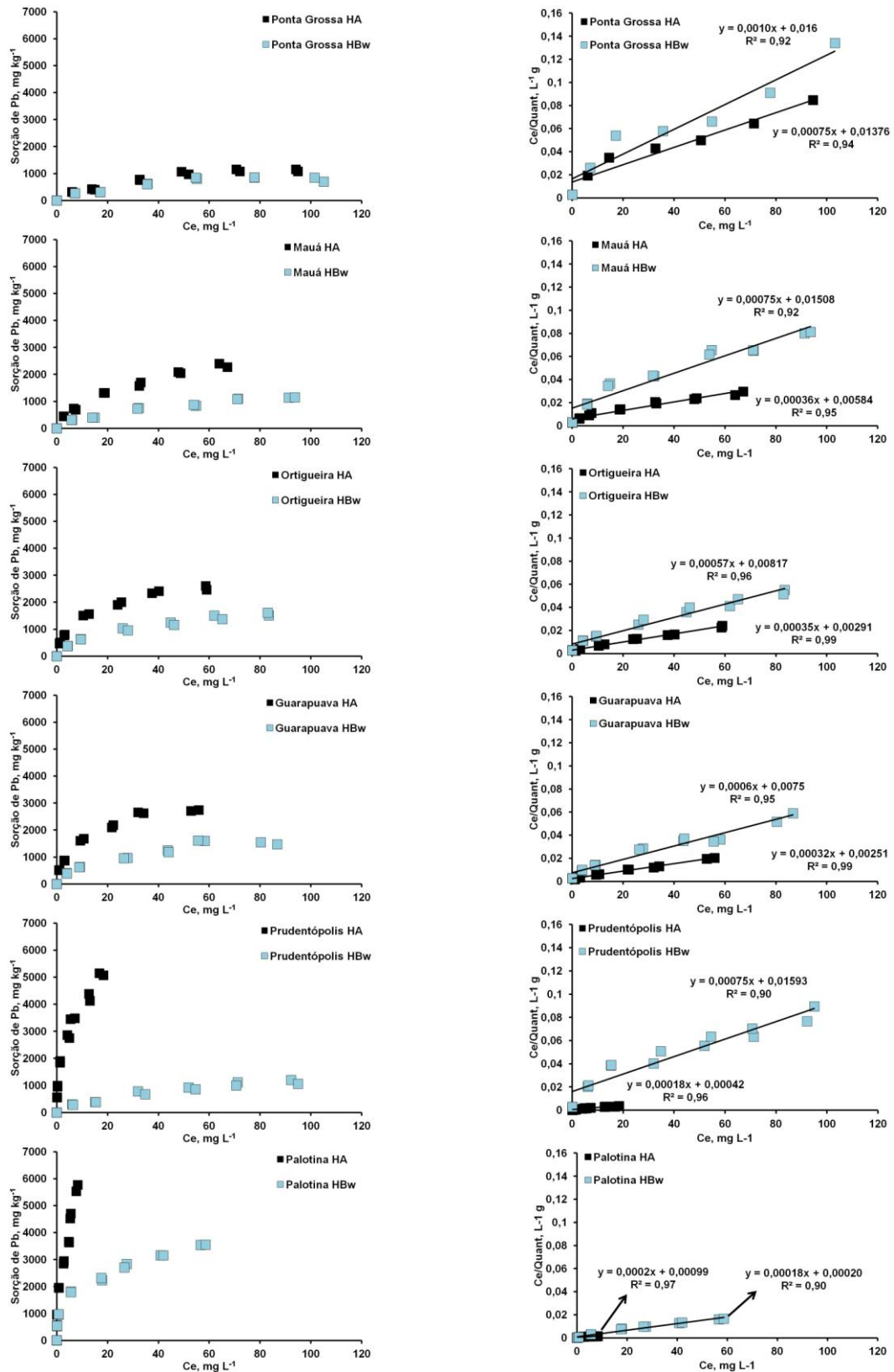


Figura 6. Isotermas de sorção de Pb a esquerda e suas respectivas formas linearizadas a direita, dos horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.



A CMSPb dos LATOSSOLOS estudados, obtida por meio do coeficiente angular da equação (Equação 9) que representa a forma linearizada da isoterma de Langmuir, assim como a equação de regressão para cada amostra também é apresentada na Tabela 7.

Uma ampla variação na CMSPb foi determinada. Em geral, os valores de CMSPb foram elevados e apresentaram média de 3472 mg kg<sup>-1</sup> para os horizontes A e 1743 mg kg<sup>-1</sup> para os horizontes Bw. O menor valor de CMSPb foi determinado para o horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa (934 mg kg<sup>-1</sup>) e o mais elevado foi determinado para o horizonte A do LVef1 de Palotina (5555 mg kg<sup>-1</sup>). Essa maior CMSPb do horizonte A em relação ao horizonte Bw pode ser explicado pela maior quantidade de cargas negativas neste horizonte, devido associadas ao maior teor de material orgânico e representadas pela maior capacidade de troca de cátions desse horizonte (Tabela 3). Esses valores são coerentes com outros valores encontrados por outros autores em LATOSSOLOS (VILAR, 2010; DA SILVA, 2012; APPEL; MA, 2002; LINHARES et al., 2009; UGOCHUKWU et al., 2013)

Vilar (2010), determinou a CMSPb de 12 Latossolos paranaenses, e encontrou valores variando de 2419,13 para a média dos horizontes A e 1059,45 para a média dos horizontes Bw. O menor valor determinado foi de 938,4 mg kg<sup>-1</sup> e o maior valor 11495,16 mg kg<sup>-1</sup>. Pierangeli et al. (2001b), avaliando a adsorção no horizonte A de 17 Latossolos, encontraram valores que variaram de 2419,13 a 19465 mg kg<sup>-1</sup>, com média de 11296 mg kg<sup>-1</sup>. Ugochukwu et al. (2013), trabalhando com Latossolos da China encontraram valores variando de 5000 a 2500 mg kg<sup>-1</sup>. Já Linhares et al. (2009), trabalhando com diversos solos brasileiros, encontraram variações na CMSPb de 988,34 a 1659,67 mg kg<sup>-1</sup>.

Dois gráficos (Figura 7) foram elaborados com o intuito de avaliar se existe correlação entre os teores de chumbo remanescentes ( $Pb_{rem}$ ) e adsorvidos ( $Pb_{ads}$ ) com a capacidade máxima de sorção de Pb. É possível observar nestes gráficos que existe uma elevada correlação entre a CMSPb com os valores de  $Pb_{rem}$  e  $Pb_{ads}$  apresentando  $R^2$  acima de 0,96. Devido a dificuldade de se obter as isotermas de sorção como a de Langmuir, que são utilizadas para estimar a CMSPb. Essa correlação se torna importante, pois mostra que os valores de  $Pb_{rem}$  e  $Pb_{ads}$  podem ser utilizados para estimar a CMSPb dos Latossolos, sendo essa determinação muito mais rápida e prática de ser executada.

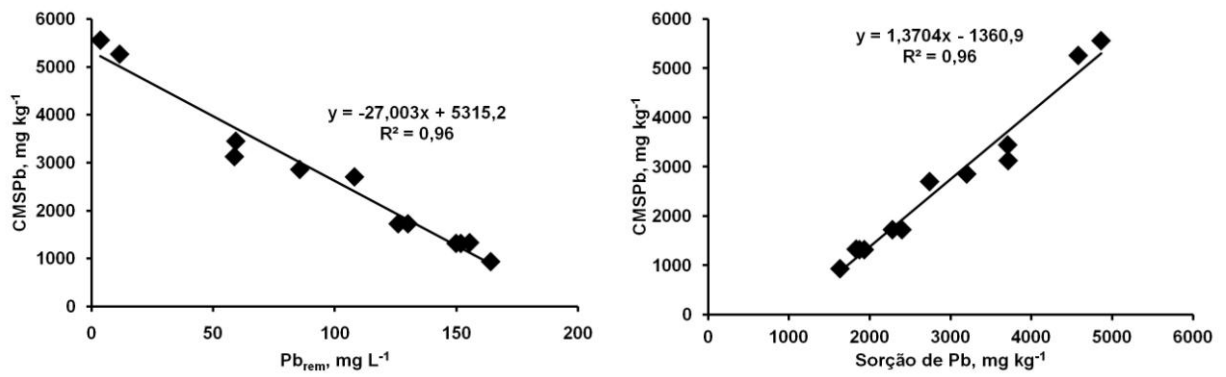


Figura 7. Correlação entre o chumbo remanescente (Pb<sub>rem</sub>) e sorvido (Sorção de Pb) com a capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb).

A média dos valores de energia de ligação dos horizontes A dos Latossolos foi de  $0,286 \text{ L mg}^{-1}$  e para o horizonte Bw de  $0,101 \text{ L mg}^{-1}$ . Esses valores demonstram claramente a maior energia de ligação existente entre o Pb e o horizonte A do Latossolos com relação aos horizontes Bw. Isso se explica pelo fato de que os horizontes superficiais têm um maior conteúdo de material orgânico, CTC e fósforo (Tabela 3) comparado aos horizontes subsuperficiais. O menor valor de energia de ligação foi de  $0,047 \text{ L mg}^{-1}$  para o horizonte Bw do LVD1 de Prudentópolis e o maior valor  $0,9 \text{ L mg}^{-1}$  para o horizonte A do LVEf1 de Palotina. Os valores determinados são coerentes como os encontrados por outros autores. Ugochukwu et al. (2013) encontraram valores de energia de ligação variando de  $0,6$  a  $0,1 \text{ L mg}^{-1}$  para Latossolos da China. Já Linhares et al. (2009) encontraram valores de energia de ligação variando de  $1,04$  a  $0,028 \text{ L mg}^{-1}$  para solos do Brasil.

Os valores de CMSPb foram correlacionados com os de energia de ligação (EL) (Figura 8), visando avaliar se existe correlação entre estes dois parâmetros gerados pela isoterma de Langmuir. A análise do gráfico fica evidente a relação entre a CMSPb e a EL apresentando um coeficiente de determinação alto ( $R^2 = 0,89$ ) e significativo ( $p < 0,05$ ). Isso demonstra que nos Latossolos onde ocorreram maior capacidade de sorção de Pb foram também os que apresentaram a maior energia de ligação entre o Pb e a fase sólida do solo.

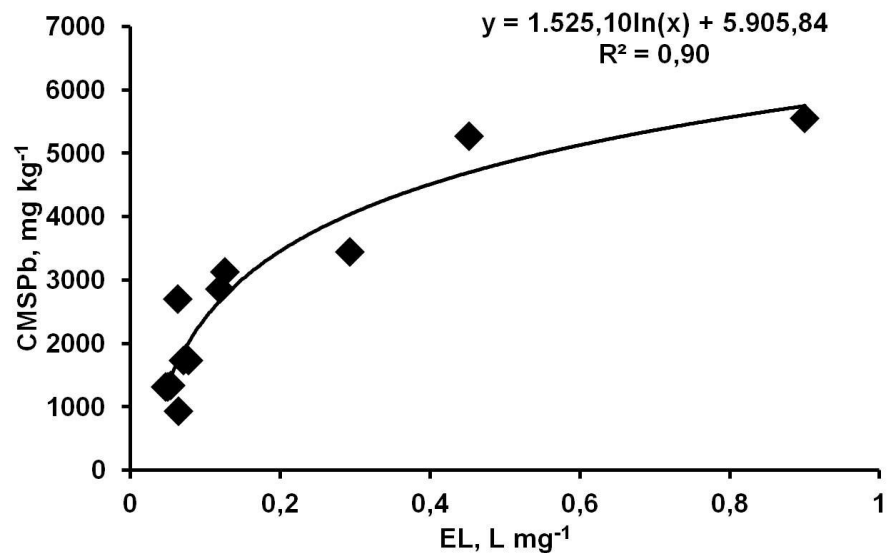


Figura 8. Correlação entre os valores de capacidade máxima de sorção (CMSPb) com os valores de energia de ligação (EL).

Os dados de capacidade máxima de sorção de chumbo (CMSPb) e energia de ligação (EL) foram submetidos a correlação linear de Pearson com os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos Latossolos estudados, com o objetivo de avaliar quais dos atributos exerceram influência significativa positiva ou negativa na CMSPb e EL. Os dados de correlação são apresentados na tabela 8.

A tendência de que ocorra maior sorção de Pb em solos com maiores teores de argila e menores nos com maiores teores de areia não foi constatado no presente trabalho. Não foi encontrada correlação significativa entre a CMSPb e energia de ligação (EL) com os atributos físicos dos solos, fato também observado por Vilar (2010) trabalhando com Latossolos do estado do Paraná que só obteve correlação significativa nas amostras de solo tratadas com fosfato e calcário. O mesmo foi observado por Linhares et al. (2009) trabalhando com solos do Brasil, não encontrando correlação significativa com nenhum dos atributos físicos do solo. Mesmo não sendo observada correlação com os atributos físicos é sabido que as reações que promovem a retenção de metais pesados ocorrem sempre nas frações mais finas e que solos com texturas mais grosseiras devem favorecer a mobilidade desses metais (LINHARES et al., 2009). Esta observação também foi constatada por PIERANGELI et al. (2001b); LI et al. (2013); SERRANO et al. (2005); USMAN (2008); ADHIKARI et al. (2003) que observaram correlação significativa entre alguns dos atributos físicos do solo e a CMSPb.

Tabela 8. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a capacidade máxima de sorção de chumbo (CMSPb) e a energia de ligação (EL) das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná

	Atributos											
	Químicos		Distribuição TFSA				Distribuição Argila				Físicos	
	CMSPb	EL	Mineralógicos		Mineralógicos		Mineralógicos		Físicos			
			CMSPb	EL	CMSPb	EL	CMSPb	EL	CMSPb	EL		
Atributos Analisados	pH <sub>(H2O)</sub>	0,86**	0,93**	Mgh	0,69*	0,80**	Mgh	0,71*	0,84**	Areia	ns	ns
	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	ns	-0,633*	Hm	0,55°	0,59*	Hm	0,54°	0,67*	Silte	ns	ns
	Al <sup>3+</sup>	-0,65*	-0,58*	Gt	ns	ns	Gt	ns	ns	Argila	ns	ns
	Mg <sup>2+</sup>	0,78*	ns	Gb	ns	ns	Gb	ns	ns			
	Ca <sup>2+</sup>	0,92**	0,95**	Ct	ns	ns	Ct	ns	ns			
	K <sup>+</sup>	0,73**	ns	Min, 2:1	ns	ns						
	CTC <sub>7</sub>	0,57*	ns	Fe <sub>t</sub>	0,67*	0,69*						
	CTC <sub>e</sub>	0,96**	0,89**	Fe <sub>d</sub>	0,50°	ns						
	P	0,67*	0,83**	Fe <sub>o</sub>	0,57*	ns						
	C	0,56*	ns	Al <sub>t</sub>	ns	ns						
	SB	0,97**	0,89**	Al <sub>d</sub>	ns	ns						
	V%	0,93**	0,86**	Al <sub>o</sub>	ns	ns						
	m%	-0,78**	-0,58*	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	ns	ns						
				Al <sub>o</sub> /Al <sub>d</sub>	ns	ns						

Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> - acidez potencial; Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; CTC<sub>7</sub> - capacidade de troca de cátions; CTC<sub>e</sub> - capacidade de troca de cátions efetiva; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V% - saturação por bases; m% - saturação por alumínio; Hm, Gt e Mgh - teores de hematita, goethita e maghemita estimados por difração de raios - X; Ct, Gb, Min. 2:1 - teores de caulinita, gibbsita e minerais de argila do tipo 2:1 estimados por análise termogravimétrica; Fe<sub>t</sub> e Al<sub>t</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; ns - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; \* - significativo em nível de 5% de probabilidade e \*\* - significativo em nível de 1% de probabilidade.

A sorção de Pb e a energia de ligação se correlacionaram significativamente ( $p < 0,1$ ) com alguns dos atributos químicos dos solos. O pH em água apresentou alto coeficiente de correlação significativo ( $p < 0,01$ ) com a CMSPb e a energia de ligação. A correlação com esse atributo do solo já era esperada pelo fato de que o pH nos solos tropicais, como os Latossolos do presente trabalho, o efeito do pH é mais evidenciado na sorção de metais uma vez que as cargas destes solos são em sua maioria dependentes do pH (McBRIDE, 1994). A correlação com este atributo do solo tem sido relatada por diversos autores trabalhando com solos tropicais (APPEL; MA, 2002; GOMES et al., 2001; VILAR, 2010; LINHARES et al., 2009; PIERANGELI et al., 2001a).

A correlação entre a acidez potencial e a CMSPb não foi significativa ( $p > 0,1$ ), mas se correlacionou negativamente com a energia de ligação ( $r = -0,63$ ,  $p < 0,01$ ). Já os teores de Al<sup>3+</sup> e o valor m% se correlacionaram negativamente tanto com a CMSPb como para a energia de ligação, fato que pode ser explicado devido a competição desses cátions pelos sítios de sorção, além de estarem relacionados com um pH mais ácido do solo, diminuindo assim as cargas negativas dependentes de pH no complexo sortivo, favorecendo a mobilidade desses cátions em condições ácidas (McBRIDE, 1994; COTTENIE et al., 1984).

Os teores de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $K^+$  correlacionaram positiva e significativamente ( $p < 0,1$ ) com a CMSPb, já a energia de ligação se correlacionou positivamente e significativamente ( $r = 0,95$ ;  $p < 0,01$ ) somente com os teores de  $Ca^{2+}$ . Essa correlação se deve ao fato de que solos com maiores teores de bases, normalmente estão associados com maiores quantidades de cargas negativas apresentando assim uma maior CTC. Isso explica a correlação significativa positiva entre a CTC<sub>7</sub>, CTC<sub>e</sub>, SB e V% com a CMSPb e a energia de ligação. A CTC<sub>e</sub> está diretamente relacionada com a sorção de Pb e a sua energia de ligação em solos, como pode ser observado na Figura 9. Estes dados corroboram a afirmação de Shaheen et al. (2013) que observaram que quanto maior a CTC de um solo maior será a quantidade de metal adsorvido. A correlação com esse atributo já era esperada, uma vez que o íon Pb, sendo um cátion, é adsorvido nos sítios de cargas negativas dos colóides dos solos.

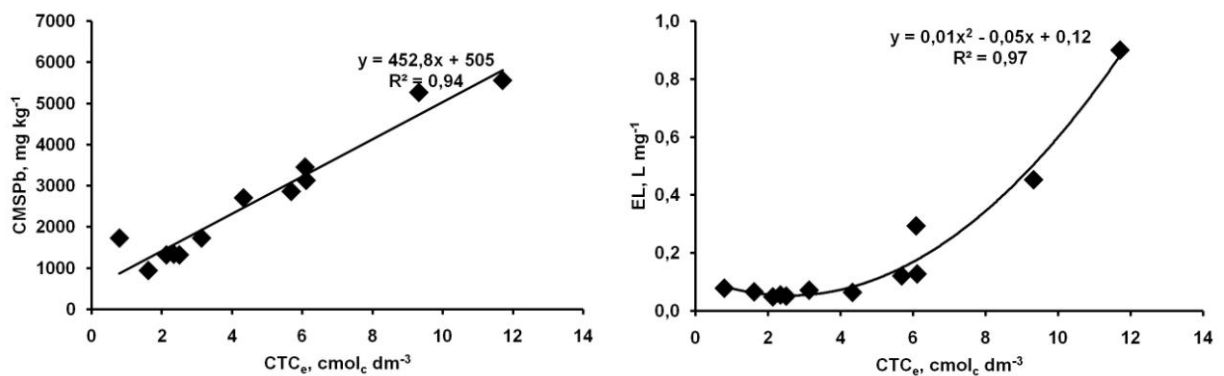


Figura 9. Correlação entre a capacidade de troca catiônica efetiva (CTC<sub>e</sub>) a capacidade máxima de sorção de chumbo (CMSPb) e energia de ligação (EL) para os horizontes A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.

O horizonte A do LVEf1 de Palotina foi o que apresentou a maior CTC (Tabela 3) e consequentemente foi o que apresentou os maiores valores de CMSPb e energia de ligação (Tabela 7). Outros autores encontraram resultados semelhantes para a capacidade de troca catiônica (FERNANDES, 2006; PIERANGELI et al., 2001b; VILAR, 2010).

O teor de fósforo apresentou correlação significativa positiva com a CMSPb ( $r = 0,67$ ;  $p < 0,05$ ) e a energia de ligação ( $r = 0,83$ ;  $p < 0,01$ ). Essa afinidade do fosfato pelo Pb já é amplamente conhecida na literatura (PIERANGELI et al., 2004, 2009; DEVASA-REY et al., 2013; LI et al., 2013; VILAR, 2010) que comprovam o aumento da sorção de Pb na presença de fosfato. Uma explicação possível para o aumento da retenção de Pb na presença de fósforo foi dada por Peres-Novo et al. (2009), que argumentou que o fosfato sorvido pode adicionar

cargas negativas sobre as superfícies das partículas sorventes e assim tende a aumentar a sua afinidade para cátions. O fosfato em solução pode ainda formar fosfatos de Pb como a piromorfita ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ), por exemplo, que é um mineral muito pouco solúvel nos solos onde são formados (CRANNELL et al., 2000).

O teor de carbono se correlacionou positiva e significativamente ( $r = 0,56$ ;  $p < 0,05$ ) somente com a CMSPb. Matos et al. (2001) estudando a influência dos atributos dos solos sobre a adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn em Argissolos e Latossolos brasileiros encontraram valores significativos positivos com a matéria orgânica apenas para Cu e Pb. Em outro estudo realizado por Appel e Ma (2002) em Latossolos e Argissolos de Porto Rico, os autores observaram que o Latossolo adsorveu mais Pb que o Argissolo e atribuíram isso às concentrações mais elevadas de matéria orgânica 4,3% e 1,9%, respectivamente e óxidos de ferro e alumínio.

Dentre os atributos mineralógicos distribuídos na TFSA, os que apresentaram correlação significativa ( $p < 0,1$ ) positiva com a CMSPb e a EL foram a quantidade de maghemita ( $r = 0,69$ ;  $p < 0,05$ )( $r = 0,80$ ;  $p < 0,01$ ), hematita ( $r = 0,56$ ;  $p < 0,1$ )( $r = 0,60$ ;  $p < 0,05$ ) e teor de ferro total ( $Fe_t$ ) ( $r = 0,68$ ;  $p < 0,05$ ) ( $r = 0,69$ ;  $p < 0,05$ ). Já os teores de ferro ditionito ( $Fe_d$ ) e ferro oxalato ( $Fe_o$ ) se correlacionaram positivamente e significativamente somente com a CMSPb ( $r = 0,50$   $p < 0,1$ )( $r = 0,57$ ;  $p < 0,5$ ). As mesmas correlações foram observadas para os atributos mineralógicos distribuídos na argila. Appel e Ma (2002) investigando a adsorção de Cd e Pb em um Latossolo e um Argissolo atribuíram a maior adsorção pelo Latossolo devido ao seu maior conteúdo de óxidos de ferro e alumínio em comparação ao Argissolo apresentando 30% e 9%, respectivamente. Vários autores (LINHARES et al., 2009; APPLEL; MA 2002; PIERANGELI et al., 2001a, b, 2004, 2009; VEGA et al., 2006, 2008) também encontraram correlação significativa positiva entre a sorção de Pb e os teores de óxidos de ferro.

Em contraste com os estudos citados acima alguns autores não encontraram correlação significativa entre os teores de óxidos de ferro e a sorção de Pb, como no estudo realizado por Matos et al. (2001) em Latossolos e Argissolos brasileiros, o mesmo aconteceu com Vilar (2010) trabalhando com Latossolos do estado do Paraná.

#### 4.3 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (Kd) DE CHUMBO, E SUA CORRELAÇÃO COM OS ATRIBUTOS QUÍMICOS, FÍSICOS E MINERALÓGICOS DOS LATOSSOLOS.

O coeficiente de distribuição - Kd é um índice útil para comparar as capacidades absorventes de diferentes materiais para um determinado elemento em particular, sob as mesmas condições experimentais (ALLOWAY, 2013). Este coeficiente é definido como a razão entre a concentração de um metal na fase sólida do adsorbato e a que permanece na solução de equilíbrio de adsorção depois de um determinado tempo de reação específico (ALLOWAY, 2013). Tal coeficiente representa o resultado líquido de todos os diferentes processos pelos quais o elemento metálico em estudo pode ser transferido entre o solo e uma solução, e são satisfatórios para comparar o comportamento de diferentes solos em relação a um determinado cátion sob condições fixas (SHAHEEN, 2009). Um alto valor de Kd indica retenção alta de metal pela fase sólida através de reações químicas, levando assim a baixa disponibilidade do metal. Do mesmo modo, um baixo valor de Kd indica que uma quantidade elevada do metal permanece na solução (GOMES et al., 2001; COVELO et al., 2007a b c d).

Portanto, uma análise mais aprofundada dos dados obtidos com base nos coeficientes de distribuição foi feita. Os valores de Kd são apresentados na Tabela 9. Eles foram calculados ao longo de toda a gama de concentrações adicionadas de Pb em cada um dos solos estudados e o valor médio de Kd foi utilizada para análise estatística.

Tabela 9. Coeficiente de distribuição, Kd ( $L\ kg^{-1}$ ) calculado para cada concentração de Pb adicionado e o Kd<sub>médio</sub> do horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná

Conc. Inicial mg L <sup>-1</sup>	Ponta Grossa		Mauá da Serra		Ortigueira		Guarapuava		Prudentópolis		Palotina	
	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw
	$L\ kg^{-1}$											
15	51,8	38,3	158,9	53,1	397,4	90,0	493,8	102,9	3697,6	48,3	6382,6	7406,5
25	28,6	18,5	100,3	28,1	256,2	66,9	287,6	70,7	2838,6	25,8	7997,5	1514,6
50	23,4	17,3	70,3	23,2	132,8	37,0	164,1	35,6	1387,9	22,1	2373,1	327,3
75	20,1	15,1	49,9	15,7	79,1	26,4	97,2	27,8	613,0	16,9	1060,2	128,9
100	15,6	11,0	42,7	15,3	61,1	22,7	79,8	28,2	548,6	15,0	763,6	102,4
125	11,8	7,5	35,6	12,4	43,0	18,8	50,2	18,1	329,8	12,1	847,9	76,4
150	16,7	10,5	37,7	15,6	44,4	21,8	65,2	21,6	290,8	15,6	707,8	61,6
Kd médio	24,0	16,9	70,8	23,4	144,9	40,5	176,8	43,6	1386,6	22,3	2876,1	1374,0

Os dados da figura 10 mostram que, em todos os solos estudados a quantidade de Pb adsorvida decresceu com o aumento da concentração de Pb adicionada, resultando na diminuição dos valores de Kd. Isso indica que ocorrem alterações significativas nos locais onde ocorre o processo de adsorção dependendo da concentração do metal (SASTRE et al., 2006). Os maiores valores de Kd obtidos nas concentrações mais baixas do Pb está associada com os sítios de sorção de alta seletividade que tem energias de ligação relativamente maiores. Como mencionado anteriormente, em concentrações mais elevadas a sorção que ocorre é não específica, ou seja, quando os sítios de ligação específicos tornam-se cada vez mais ocupados, resultando em menores valores de Kd (SHAHEEN, 2009; YU et al., 2002; SASTRE et al., 2006). Com doses crescentes de Pb pode ocorrer a saturação dos sítios de sorção, diminuindo assim a capacidade de sorção de Pb (GOMES et al., 2001). A este respeito Saha et al. (2002) explicam que em baixas concentrações os metais são adsorvidos principalmente em sítios específicos, enquanto em concentrações mais elevadas o metal perde a capacidade de se ligar ao solo devido a sobreposição, tornando-se assim menos específico para o metal. Isto, por sua vez, induz a uma redução na sorção do metal.

A sorção do Pb diferiu entre os solos estudados, tanto no horizonte A como no horizonte Bw, e apresentou altas variações nos valores médios de Kd (Tabela 9). No horizonte A do LVEf1 de Palotina foi o que apresentou o maior valor de  $Kd_{(médio)}$ , seguido pelo LVD1 de Prudentópolis, LBd5 de Guarapuava, LVD2 de Ortigueira, LVdf14 de Mauá da Serra e LVD5 de Ponta Grossa. Já nos horizontes Bw do LVEf1 de Palotina foi o que apresentou o maior valor de  $Kd_{(médio)}$ , seguido pelo LBd5 de Guarapuava, LVD2 de Ortigueira, LVdf14 de Mauá da Serra, LVD1 de Prudentópolis e LVD5 de Ponta Grossa.

A partir dos dados de Kd (Tabela 9) e dos atributos físicos (Tabela 2), químicos (Tabela 3) e mineralógicos (Tabelas 4 e 5) foram determinadas as correlações significativas ( $p < 0,1$ ) destes atributos dos solos (Tabela 10). Dentre os atributos químicos que apresentaram correlação significativa com os valores de Kd estão  $pH_{H_2O}$  ( $r = 0,96$ ;  $p < 0,01$ ), teores de  $H^+ + Al^{3+}$  ( $r = -0,67$ ;  $p < 0,05$ ),  $Ca^{2+}$  ( $r = 0,94$ ;  $p < 0,01$ ), P ( $r = 0,78$ ;  $p < 0,01$ ), e valores de  $CTC_e$  ( $r = 0,88$ ;  $p < 0,01$ ), SB ( $r = 0,88$ ;  $p < 0,01$ ), valor V% ( $r = 0,90$ ;  $p < 0,01$ ) e valor m% ( $r = -0,60$ ;  $p < 0,05$ ).



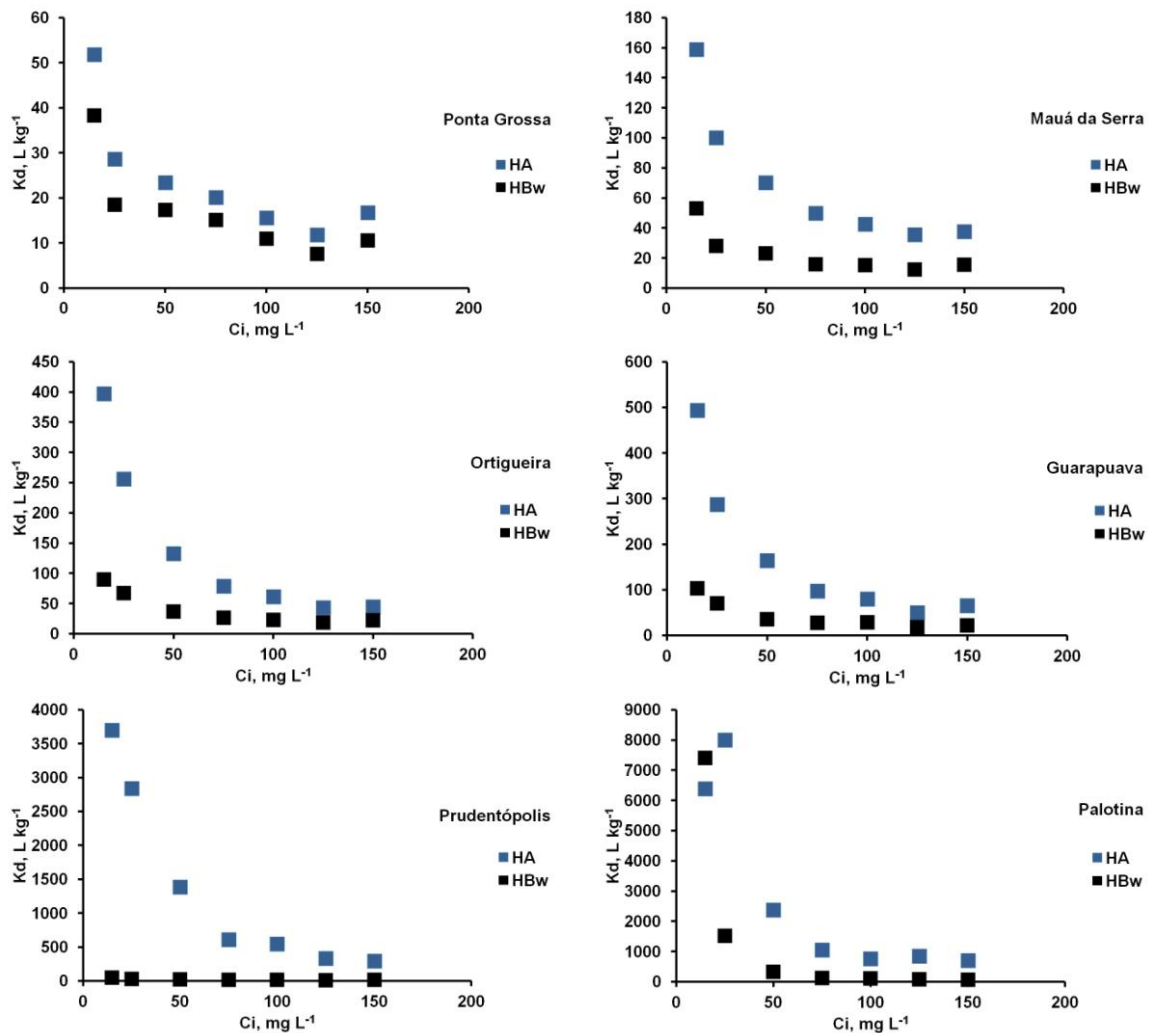


Figura 10. Gráfico do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) versus a concentração inicial de Pb adicionada ao horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.

Em geral, as quantidades de Pb adsorvidas dentro da gama de concentrações utilizadas no experimento de sorção foram maiores nos solos com pH mais alcalinos do que nos solos com pH mais ácidos, como sugerido pelos valores médios de  $K_d$ , que se correlacionaram significativamente com o pH ( $p < 0,01$ ). O pH do solo desempenha papel fundamental na sorção de metais pesados, uma vez que controla diretamente a solubilidade dos hidróxidos de metais, bem como carbonatos e fosfatos de metais (McBRIDE, 1994). O pH também afeta a hidrólise do metal, formação de pares iônicos, a solubilidade da matéria orgânica, além das cargas superficiais dos óxidos de ferro e alumínio, matéria orgânica e minerais de argila (SAUVE et al., 1998).

Tabela 10. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a coeficiente de distribuição (Kd) das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná

	Atributos							
	Químicos		Distribuição TFSA		Distribuição Argila		Físicos	
	Kd		Mineralógicos		Mineralógicos		Kd	
Atributos Analisados	pH <sub>(H2O)</sub>	0,95**	Mgh	0,89**	Mgh	0,92**	Areia	ns
	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	-0,66*	Hm	0,66*	Hm	0,73**	Silte	ns
	Al <sup>3+</sup>	-0,59*	Gt	ns	Gt	ns	Argila	ns
	Mg <sup>2+</sup>	ns	Gb	ns	Gb	ns		
	Ca <sup>2+</sup>	0,93**	Ct	ns	Ct	ns		
	K <sup>+</sup>	ns	Min, 2:1	ns	Min, 2:1	ns		
	CTC <sub>7</sub>	ns	Fe <sub>t</sub>	0,71**				
	CTC <sub>e</sub>	0,87**	Fe <sub>a</sub>	ns				
	P	0,77**	Fe <sub>o</sub>	ns				
	C	ns	Al <sub>t</sub>	ns				
	SB	0,88**	Al <sub>a</sub>	ns				
	V%	0,89**	Al <sub>o</sub>	ns				
	m%	-0,59*	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>a</sub>	ns				
			Al <sub>o</sub> /Al <sub>a</sub>	ns				

Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> - acidez potencial; Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; CTC<sub>7</sub> - capacidade de troca de cátions; CTC<sub>e</sub> - capacidade de troca de cátions efetiva; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V% - saturação por bases; m% - saturação por alumínio; Hm, Gt e Mgh - teores de hematita, goethita e maghemita estimados por difração de raios - X; Ct, Gb, Min. 2:1 - teores de caulinita, gibbsita e minerais de argila do tipo 2:1 estimados por análise termogravimétrica; Fe<sub>t</sub> e Al<sub>t</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe<sub>a</sub> e Al<sub>a</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; ns - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; \* - significativo em nível de 5% de probabilidade e \*\* - significativo em nível de 1% de probabilidade.

Os teores de H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> e valor m% apresentaram correlação significativa negativa (r = -0,67; p<0,05) (r = -0,59; p<0,05) (r = -0,60; p<0,05) com os valores de Kd. Isso se deve a competição entre esses cátions e o Pb pelos sítios de ligação na fase sólida do solo. Já o teor de Ca<sup>2+</sup> apresentou alto coeficiente de correlação positivo (r = 0,94; p<0,01) com o Kd, pelo fato de que solos com a maior presença desse elemento indicam maiores quantidades de cargas negativas nas superfícies dos seus colóides, favorecendo assim a sorção de Pb. Os teores de SB, V% e CTC<sub>e</sub> também apresentaram alto coeficiente de correlação positiva (r = 0,88; p<0,01) (r = 0,90; p<0,01) (r = 0,88; p<0,01) com a sorção de Pb. Esta correlação já era esperada uma vez que o Pb pode ser adsorvido no complexo de troca do solo (SILVEIRA et al., 2003). Quanto maior os valores de CTC maior será a quantidade de sítios de ligação sobre os minerais do solo para retenção de metais (SILVEIRA et al., 2003). Vários estudos anteriores verificaram a correlação entre os valores de Kd e a CTC do solo (SHAHEEN, 2009; USMAN, 2008; VEGA et al., 2008).

O teor de fósforo se correlacionou significativa e positivamente (r = 0,78; p<0,01) com os valores de Kd. Na literatura é relatado que o P é capaz de neutralizar parcial ou

totalmente ou até mesmo reverter a carga positiva predominante na superfície de óxidos de Fe e Al, em condições de solos ácidos (LIMA et al., 2000). Outros prováveis mecanismos para explicar esse aumento na retenção e ou imobilização de metais estão a formação de fosfatos de metais (CRANNELL et al., 2000), aumento da carga líquida negativa (McBRIDE, 1994) e disponibilização de grupos fosfatos de superfície nos quais os metais podem ligar-se formando complexos ternários (GUILHERME; ANDERSON, 1998).

Outros autores (GU et al., 2014; RAZEK, 2014; FIFI et al., 2013) observaram correlação entre os valores de Kd para Pb e o conteúdo de matéria orgânica dos solos; no presente estudo não foi observado esta correlação. Fato também observado por outros autores (SHAHENN et al., 2009; USMAN, 2008). Isso pode estar relacionado ao baixo teor de matéria orgânica dos solos tropicais e as altas concentrações de óxidos de ferro que possuem uma alta afinidade pelo Pb (KINNIBURGH et al., 1976).

Os atributos mineralógicos distribuídos na TFSA que apresentaram correlação significativa positiva com os valores de Kd foram a concentração de hematita ( $r = 0,66$ ;  $p < 0,01$ ), maghemita ( $r = 0,89$ ;  $p < 0,01$ ) e o teor de ferro total ( $r = 0,72$ ;  $p < 0,01$ ). As mesmas correlações foram observadas para com os atributos mineralógicos distribuídos na argila, apresentando variações nos valores de “r” e “p”. Já era esperado a correlação com estes atributos devido a alta afinidade do Pb pelos óxidos de ferro e a sua elevada concentração nos Latossolos. Outros autores já encontram correlação entre os valores de Kd para Pb e óxidos de ferro (VEGA et al., 2006; USMAN, 2008). A importância dos óxidos de ferro na sorção de metais tem sido relatada na literatura (HUA et al., 2012; KOMÁREK et al., 2013), já que estes minerais desempenham um papel fundamental na sorção de elementos traços e no valor de Kd em solos. Os óxidos de ferro ou hidróxidos acumulam elementos traços através da formação de complexos de esfera interna.

Já com relação aos atributos físicos do solo, não existiu correlação significativa com os valores de Kd para chumbo. Alguns autores (SHAHEEN, 2009; COVELO et al., 2004; VEGA et al., 2006, 2008; USMAN, 2008; SERRANO et al., 2005) obtiveram correlação positiva significativa entre os teores de argila e os valores de Kd para Pb. E dentre esses autores somente Saheen et al. (2009) obtiveram correlação negativa significativa, entre os teores de areia e os valores de Kd para Pb. Já para os teores de silte nenhum desses autores obteve correlação significativa com os valores de Kd para Pb. Como também observado anteriormente, a possível explicação para que os atributos físicos dos solos não tenham se correlacionado com os valores de Kd é que a maioria dos solos são argilosos (Tabela 2), se

existisse maior variação na textura dos solos provavelmente seriam obtidas correlações significativas.

Com base nessas correlações podemos supor que os atributos do solo que fizeram com que o horizonte A do LVe1 de Palotina tivesse o maior valor de Kd foi o seu maior pH, altos valores de SB, CTC e V%, concentração elevada de fósforo e a não presença de alumínio (Tabela 2). Foi o solo que apresentou o maior teor de ferro total, hematita e maghemita (Tabelas 4 e 5). Já os fatores que fizeram com que o horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa apresentasse o menor valor de Kd, foi o pH mais ácido, alta concentração de alumínio, valores baixos de SB, V% e CTC (Tabela 3), a menor concentração de ferro total (Tabela 4).

#### 4.4 ENERGIA LIVRE DE GIBBS ( $\Delta G_0$ ) E SUA CORRELAÇÃO COM OS ATRIBUTOS QUÍMICOS, FÍSICOS E MINERALÓGICOS DOS LATOSSOLOS.

Os resultados de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) foram negativos para todas as amostras de solo estudadas (Tabela 11). Isso demonstra que a quantidade de Pb em equilíbrio na solução foi sempre inferior ao valor de Pb adicionado. Pode-se dizer, portanto, que quanto mais negativo o valor de  $\Delta G_0$  mais espontâneo é o processo termodinâmico.

Tabela 11. Energia livre de Gibbs calculada para cada concentração de Pb adicionado e a energia livre média do horizonte A e Bw dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná

Conc. Inicial mg L <sup>-1</sup>	Ponta Grossa		Mauá da Serra		Ortigueira		Guarapuava		Prudentópolis		Palotina	
	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw	Hor. A	Hor. Bw
15	-2050	-1655	-3975	-2116	-6000	-2937	-6430	-3159	-11359	-1992	-12536	-13014
25	-1366	-939	-3127	-1367	-5208	-2418	-5242	-2547	-10624	-1233	-13223	-9061
50	-1131	-919	-2508	-1189	-3714	-1610	-4070	-1600	-9020	-1088	-10241	-5528
75	-1000	-795	-2071	-823	-2771	-1261	-3057	-1354	-6950	-875	-8220	-3599
100	-817	-606	-1781	-825	-2323	-1105	-2720	-1379	-6836	-834	-7507	-3218
125	-654	-437	-1560	-708	-1829	-970	-2024	-963	-5583	-680	-7716	-2699
150	-877	-578	-1674	-837	-1857	-1095	-2412	-1113	-5354	-830	-7306	-2416
Média	-1128	-847	-2385	-1124	-3386	-1628	-3708	-1730	-7961	-1076	-9536	-5648

Os valores de energia livre de Gibbs foram sempre crescentes com o aumento da concentração do Pb em solução, indicando que quanto mais concentrada a solução menos fortemente o elemento foi adsorvido (Figura 11). Podemos dizer que a sorção é mais espontânea (mais negativa) em baixos valores de concentração inicial ( $C_i$ ), pois formam complexos de esfera interna de alta afinidade entre o adsorvido e o adsorbente. Esse resultado concorda com as informações da literatura que em baixas concentrações a sorção dos metais

está associada aos sítios de alta seletividade que têm energias de ligação relativamente fortes. Já nas concentrações mais elevadas a sorção ocorre nos sítios de sorção não específica pelo fato dos sítios de sorção específica tornarem-se cada vez mais ocupados pelo Pb (YU et al., 2002; SASTRE et al., 2006).

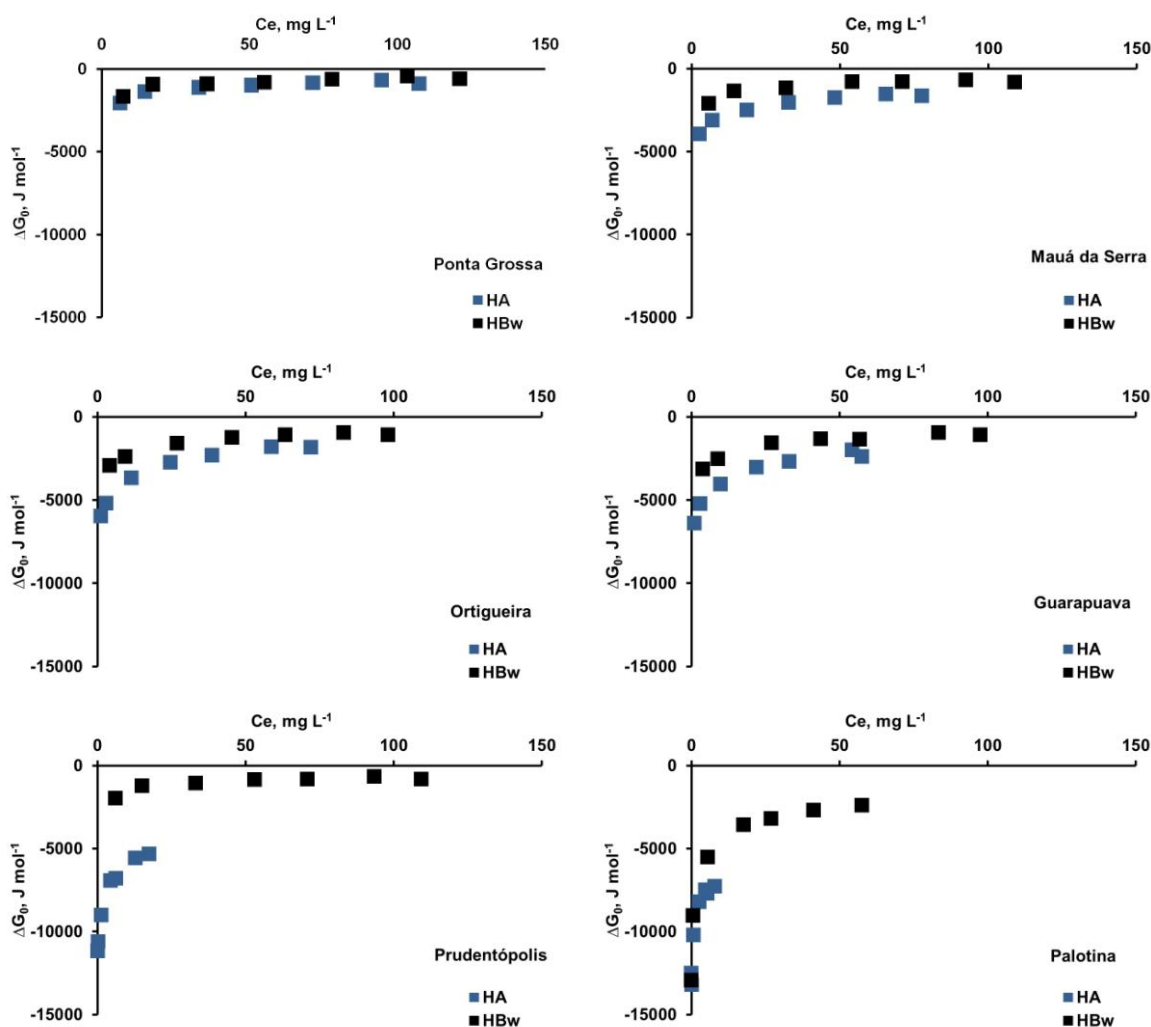


Figura 11. Valores de energia livre de Gibbs das reações de sorção de chumbo para o horizonte A e Bw dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.

Os menores valores de energia livre de Gibbs foram determinados no horizonte A do LVef1 de Palotina, seguido pelo horizonte A do LVd1 de Prudentópolis. Os que apresentaram os menores valores foram o horizonte Bw do LVD5 de Ponta Grossa, seguido pelo horizonte Bw do LVd1 de Prudentópolis. Isso se deve aos diferentes atributos químicos (Tabela 3) e mineralógicos (Tabela 4 e 5) de cada solo.

Tabela 12. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná

	Atributos							
	Químicos		Distribuição TFSA		Distribuição Argila		Físicos	
			Mineralógicos		Mineralógicos			
		$\Delta G_0$		$\Delta G_0$		$\Delta G_0$		$\Delta G_0$
Atributos Analisados	<b>pH</b> (H <sub>2</sub> O)	-0,93**	<b>Mgh</b>	0,79**	<b>Mgh</b>	-0,81**	<b>Areia</b>	ns
	<b>H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup></b>	0,58*	<b>Hm</b>	0,63*	<b>Hm</b>	-0,65*	<b>Silte</b>	ns
	<b>Al<sup>3+</sup></b>	0,69*	<b>Gt</b>	ns	<b>Gt</b>	ns	<b>Argila</b>	ns
	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-0,72**	<b>Gb</b>	ns	<b>Gb</b>	ns		
	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	-0,95**	<b>Ct</b>	ns	<b>Ct</b>	ns		
	<b>K<sup>+</sup></b>	-0,66*	<b>Min, 2:1</b>	ns	<b>Min. 2:1</b>	ns		
	<b>CTC<sub>7</sub></b>	ns	<b>Fe<sub>t</sub></b>	-0,70**				
	<b>CTC<sub>e</sub></b>	-0,96**	<b>Fe<sub>d</sub></b>	-0,51 <sup>o</sup>				
	<b>P</b>	-0,69*	<b>Fe<sub>o</sub></b>	-0,54 <sup>o</sup>				
	<b>C</b>	ns	<b>Al<sub>t</sub></b>	ns				
	<b>SB</b>	-0,97**	<b>Al<sub>d</sub></b>	ns				
	<b>V%</b>	-0,96**	<b>Al<sub>o</sub></b>	ns				
	<b>m%</b>	0,76**	<b>Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub></b>	ns				
			<b>Al<sub>o</sub>/Al<sub>d</sub></b>	ns				

Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> - acidez potencial; Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; CTC<sub>7</sub> - capacidade de troca de cátions; CTC<sub>e</sub> - capacidade de troca de cátions efetiva; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V% - saturação por bases; m% - saturação por alumínio; Hm, Gt e Mgh - teores de hematita, goethita e maghemita estimados por difração de raios - X; Ct, Gb, Min. 2:1 - teores de caulinita, gibbsita e minerais de argila do tipo 2:1 estimados por análise termogravimétrica; Fe<sub>t</sub> e Al<sub>t</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; ns - não significativo em nível de 10% de probabilidade; ° - significativo em nível de 10% de probabilidade; \* - significativo em nível de 5% de probabilidade e \*\* - significativo em nível de 1% de probabilidade.

Os valores de energia livre de Gibbs e os atributos químicos, físicos e mineralógicos (Tabela 12) dos solos apresentaram correlação negativa e significativa ( $p < 0,1$ ) com: pH em H<sub>2</sub>O ( $r = -0,93$ ,  $p < 0,01$ ), Ca<sup>2+</sup> ( $r = -0,96$ ,  $p < 0,01$ ), Mg<sup>2+</sup> ( $r = -0,72$ ,  $p < 0,01$ ), K<sup>+</sup> ( $r = -0,67$ ,  $p < 0,05$ ), P ( $r = -0,69$ ,  $p < 0,05$ ), soma de bases (SB) ( $r = -0,98$ ,  $p < 0,01$ ), saturação por bases (V%) ( $r = -0,97$ ,  $p < 0,01$ ) e CTC<sub>e</sub> ( $r = -0,96$ ,  $p < 0,01$ ). Já os atributos que se correlacionaram positivamente foram o teor de Al<sup>3+</sup> ( $r = 0,69$ ,  $p < 0,05$ ); H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup> ( $r = 0,59$ ,  $p < 0,05$ ) e a saturação por alumínio (m%) ( $r = 0,76$ ,  $p < 0,01$ ). Dentre os atributos mineralógicos que se correlacionaram negativamente com a energia livre de Gibbs foram: Concentração de maghemita ( $r = -0,79$ ,  $p < 0,01$ ), hematita ( $r = -0,64$ ,  $p < 0,05$ ), ferro total (Fe<sub>t</sub>) ( $r = -0,71$ ,  $p < 0,01$ ), ferro ditionito (Fe<sub>d</sub>) ( $r = -0,52$ ,  $p < 0,1$ ) e ferro oxalato (Fe<sub>o</sub>) ( $r = -0,54$ ,  $p < 0,1$ ). Novamente, os atributos físicos não apresentaram correlação significativa ( $p > 0,1$ ) com a energia livre de Gibbs.

A correlação negativa com alguns dos atributos dos solos indica que quanto maior os seus teores nos solos, mais negativa será a energia livre de Gibbs, ou seja, mais espontâneo será o processo termodinâmico.

#### 4.5 ENVELOPE DE SORÇÃO DE CHUMBO

As quantidades de Pb adsorvidas em função das mudanças nos valores de pH (Figura 12) variaram entre os solos, o que evidencia a forte correlação entre a sorção de Pb e este atributo do solo. Em todos os solos estudados valores de pH maiores que 6, apresentaram que mais de 90% do chumbo adicionado foi adsorvido. Esse incremento na sorção se deve ao aumento das cargas superficiais negativas dependentes de pH, tais como as dos complexos organo-minerais como os dos óxidos de Fe, Al e Mn, pela quelação com a matéria orgânica do solo ou pela precipitação na forma de hidróxidos, por exemplo  $Pb(OH)_3$  (MOUTA et al., 2008). Outra explicação seria que o aumento do pH acarretou a diminuição da concentração de  $H^+$ , possibilitando assim um aumento na sorção do chumbo (MAHONY et al., 1996).

A sorção do Pb começou abaixo do pH de precipitação que começa a ocorrer em torno de pH 6~6,5, sendo assim a sorção foi o mecanismo dominante na retenção do chumbo, já nos pH superiores a 6,5, além do processo de sorção também pode estar ocorrendo o fenômeno de precipitação do chumbo.

O horizonte A do LVe1 de Palotina apresentou a maior sorção em toda a faixa de pH, adsorvendo 70, 90, 93, 94, 97 e 100% do chumbo adicionado em pHs 3; 4; 5,2; 5,8; 6,6; e 7,2, respectivamente. Já o horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa apresentou a menor sorção em toda a faixa de pH, adsorvendo 8, 22, 30, 53%, 92, e 99% do chumbo adicionado em pHs 2,7; 3,7; 4,3; 5,1; 6,3; e 7,1 respectivamente. Outros autores indicam sorção de Pb de até 80% em pH 4,5 (ZHANG, citado por YU et al., 1997) 90% em pH 5 (MERDY et al., 2009) e 100% em pH 6,5 (AZIZIAN; NELSON, 1998).

No horizonte A do LVe1 de Palotina observa-se que mesmo em pH ácido grande parte do chumbo é adsorvido, diferentemente do horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa, onde pequena porcentagem do chumbo foi adsorvida. Este comportamento está de acordo com um estudo realizado por Serrano et al. (2005), indicando que a maior capacidade de sorção de Pb em menores valores de pH está relacionada a sua maior CTC, e teor de argila. Em outro estudo realizado por Serrano et al. (2009) em solos ácidos, observou-se que a sorção de Pb em baixos valores de pH ocorre devido a troca iônica, e em altos valores de pH ocorre nos sítios FeOH. Confirmando que os altos valores de CTC e a elevada concentração de maghemita e hematita no horizonte A do LVe1 de Palotina favoreceram a sorção do Pb em toda a faixa de estudo de pH.

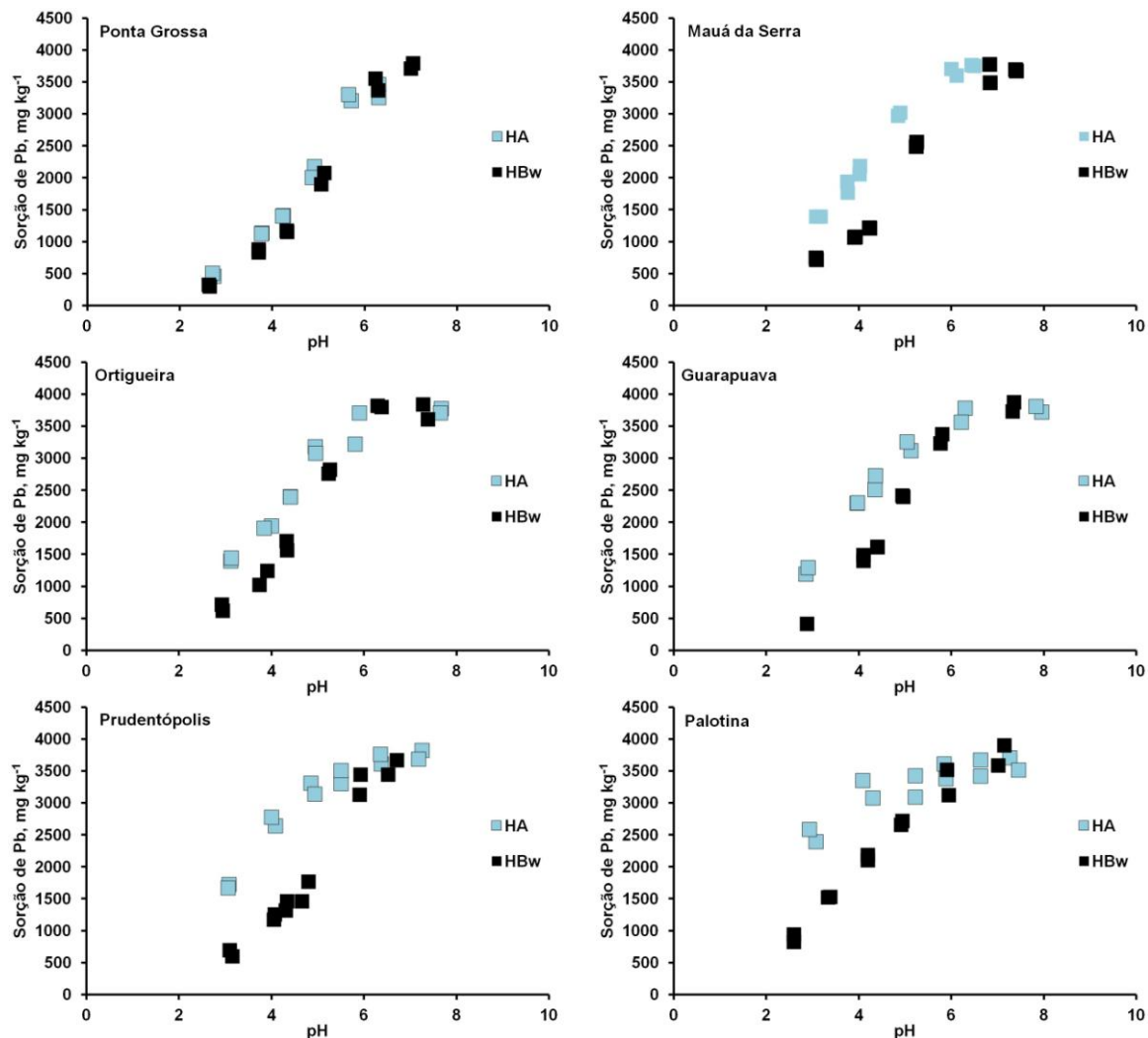


Figura 12. Envelope de sorção de Pb do horizonte A e Bw dos Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.

Pierangeli et al. (2001a) em estudos de envelope de adsorção observaram que os Latossolos com maiores teores de  $Fe_2O_3$  apresentaram a maior fração adsorvida, confirmando a alta afinidade dos óxidos de ferro por Pb. Segundo estes mesmos autores, os óxidos de ferro têm uma grande importância na sorção de Pb, devido a presença de sítios para sorção específica, em valores de pH baixos, além do aumento dos sítios de cargas negativas, em valores de pH mais altos.

No presente estudo os valores máximos de sorção foram observados na faixa de pH de 5 a 6,5. Dados semelhantes foram encontrados por Merdy et al. (2009) que encontraram valores máximos de sorção entre pHs de 6 a 5. Já Pokrovsky et al. (2012) encontraram valores de sorção máxima entre pHs de 4 a 5. Segundo os mesmos autores, essa diferença na sorção máxima em diferentes valores de pHs está relacionada aos diferentes componentes orgânicos e inorgânicos dos solos.



Outra característica marcante nos envelopes de sorção é a diferença entre os horizontes A e Bw. Em todos os Latossolos o horizonte A apresentou sempre uma maior sorção em relação ao seu respectivo horizonte Bw. Essa diferença deve ser atribuída principalmente ao maior teor de matéria orgânica dos horizontes A (Tabela 3). Em maiores valores de pH os grupos funcionais da matéria orgânica se dissociam aumentando assim a afinidade dos metais pesados por esses sítios de sorção (BOLAN et al., 2014). Em um estudo realizado por Brümmer (1986) avaliando a adsorção de Pb e Cu este observou que frações significativas de Pb e Cu permaneceram adsorvidas ao solo, mesmo em pH 3.

Analisando os gráficos da Figura 12 é possível observar que o LVd5 de Ponta Grossa teve um comportamento diferente dos demais. Ele apresentou uma sorção linear com o aumento do pH do solo. Uma possível explicação para esse comportamento é que este solo tem a menor CTC (Tabela 3) tendo assim uma baixa capacidade de reter o Pb. Com incremento nos valores de pH, cargas superficiais negativas dependentes de pH foram criadas nos complexos organominerais com os óxidos de ferro e alumínio (McBRIDE, 1994), favorendo a sua sorção crescente e linear com o aumento do pH do solo.

#### 4.6 DESSORÇÃO COM SOLUÇÕES DE $\text{CaCl}_2$ 0,01M E MEHLICH-1

A dessorção com solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M é uma maneira de se avaliar as formas de Pb adsorvidas eletrostaticamente (complexos de esfera externa) com a fase sólida dos solos. Essas formas de Pb podem ser um problema ambiental em potencial, já que é uma forma trocável podendo ser liberados para a solução do solo e como consequência ser absorvidos pelas plantas, entrando assim na cadeia alimentar humana ou serem lixiviadas contaminando o solo em profundidade e, eventualmente, o lençol freático.

De outra forma, a dessorção com a solução do extrator ácido (pH=1,5) Mehlich-1 avalia as formas de Pb adsorvidas por ligações predominantemente covalentes, ou seja, complexos de esfera interna. Essas formas de Pb dificilmente retornam para a solução do solo sendo sua dessorção, nas condições químicas dos solos agrícolas, praticamente irreversível (McBRIDE, 1994). Porém, em condições de pH ácido, como na rizosfera das raízes (~3-4), onde existe a liberação de prótons para a solução do solo e no caso do estômago de animais e humanos onde o pH se encontra na faixa mais ácida (~2,0) essa ligação do Pb com a fase sólida pode ser quebrada, liberando-o para o meio onde se encontra.

O extrator Mehlich-1 é tradicionalmente utilizado para quantificar a presença de elementos traços no solo, sejam eles micronutrientes como Fe, Cu, Zn e Mn (SILVA et al.,

2008; MANTOVANI et al., 2003) ou elementos tóxicos como Pb (HAMEL et al., 2007; MANTOVANI et al., 2003; PAIM et al., 2003) e Cd (PELOZATO et al., 2011; MARCHI et al., 2009). Existe ainda a possibilidade da utilização do Mehlich-1 para a lavagem de solos contaminados (NEALE et al., 1997; KUO et al., 2006). De modo geral, as quantidades de Pb desorvidas com solução de  $\text{CaCl}_2$  foram decrescentes conforme o número de desorções nos diferentes valores de pH (Figura 13). Nas primeiras desorções o Pb desorvido está ligado mais fracamente a fase sólida do solo, formando o Pb retido na forma de CEE ou ainda na nuvem difusa (ABUMAIZAR et al., 1999). Conforme as extrações foram se sucedendo as quantidades de Pb desorvidas diminuíram ficando próximas de zero após 8 extrações.

Em alguns casos como no horizonte A do LVe1 de Palotina a partir da segunda extração, a desorção se manteve constante até o final em todos os valores de pH, exceto para a desorção em pH 3 que só se tornou constante a partir da quarta desorção. Isso acontece pelo fato de que, em baixos valores de pH a sorção de metais tende a ser reduzida devido a competição por sítios de sorção, diminuição das cargas negativas dependentes de pH e a dissolução de componentes do solo (COTTENIE et al., 1984), tendo como consequência o aumento da disponibilidade e mobilidade do metal (RIEUWERTS, 2007).

As quantidades de Pb desorvidas com a solução de  $\text{CaCl}_2$  variaram em função dos solos estudados e nos diferentes valores de pHs onde ocorreu a sorção de Pb (Figura 13). De modo geral nos maiores valores de pH de sorção do Pb ocorreu a menor desorção. Segundo Shaheen et al. (2013) o aumento do pH de sorção favorece a formação de complexo de esfera interna e a precipitação de metais. Assim, essa formação do complexo de esfera interna acontece em pHs superiores a 5 complexos bidentados que são formados na superfície dos óxidos (STEINNES, 2013). Entretanto, essa sequência de desorção em função do pH sofreu algumas variações em alguns solos, como no horizonte A do LVd5 de Ponta Grossa em que a desorção em pH 2,7 e 6,3 teve valores de 284,3 e 641,1  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

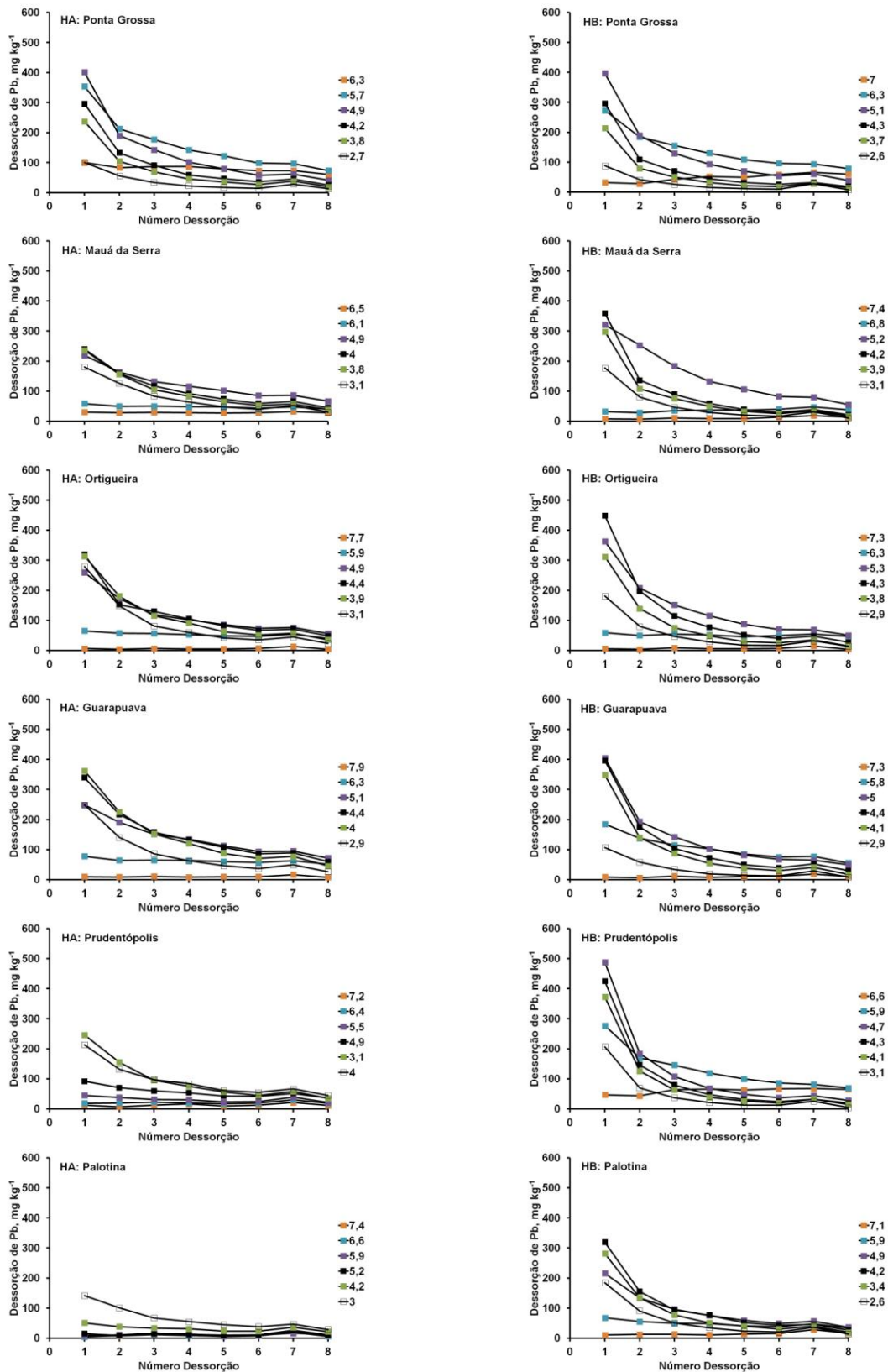


Figura 13. Quantidade de chumbo dessorvida com solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M em função do numero de dessorção, em diferentes pH de sorção do horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.

Essa variação ocorreu em alguns solos pelo fato de que quanto mais ácido foi o pH em que ocorreu a sorção, menor foi a quantidade adsorvida (Figura 12), tendo assim menores quantidades de Pb para serem dessorvidas. Já em alguns solos como o horizonte A do LVd1 de Prudentópolis, apresentou valores crescentes de dessorção, quanto mais ácido o pH da sorção, com valores de 766,9; 753,7; 447,9; 251,0; 165,8 e 103,7 mg kg<sup>-1</sup> em pHs de sorção de 3,1; 4; 4,9; 5,5; 6,4 e 7,2, respectivamente. Diferentemente do horizonte A do LVd5 de Ponta Grossa o horizonte A do LVd1 de Prudentópolis apresentou frações significativas de Pb adsorvida mesmo em pH ácido de sorção (Figura 12) tendo assim maiores quantidades de Pb para serem dessorvidas.

Avaliando a porcentagem total dessorvida nas 8 extrações com a solução de CaCl<sub>2</sub> nos horizontes A e Bw de todos os Latossolos ficou evidente que as quantidades dessorvidas foram muito afetadas pelo pH de sorção do Pb (Figura 14). As quantidades dessorvidas diminuíram conforme o aumento do pH de sorção do Pb no solo. Essa tendência de uma menor dessorção de Pb em valores de pH mais elevados de sorção também foi observado por outros autores (PIERANGELI et al., 2001a; YANG et al., 2006). A sorção de metais parece ser mais reversível em pHs mais baixos em relação aos pHs mais altos. Isso pode ocorrer pelo fato de que as formas de ligação monodentada do metal com o solo se tornam em bidentadas a um pH mais elevado, diminuindo assim a sua dessorção (McBRIDE, 1994). As formas de Pb que permaneceram no solo provavelmente são aquelas ligadas especificamente (CEI). Essas formas de Pb dificilmente retornam para a solução do solo sendo sua dessorção praticamente irreversível (McBRIDE, 1994).

Na análise dos gráficos da Figura 14 é possível observar que em alguns dos Latossolos a porcentagem de Pb dessorvida permaneceu constante em uma faixa de pH de sorção de 3 a 5, apresentando algumas variações entre esses solos, e em pH de sorção superiores a 5, a porcentagem dessorvida decresceu de forma acentuada até o maior valor de pH estudado. Esse decréscimo acentuado em pH de sorção maiores que 5 pode ser um indicativo da formação de precipitados de Pb, ou pelo incremento da energia de ligação do Pb com a fase sólida do solo. Segundo Rooney et al. (2007), o incremento nos valores de pH de sorção aumenta a força de ligação de Pb pelo solo, e esse aumento também resulta em maiores quantidades de CO<sub>2</sub> dissolvido, criando assim um maior potencial para a formação de Pb-carbonato (PbCO<sub>3</sub>).

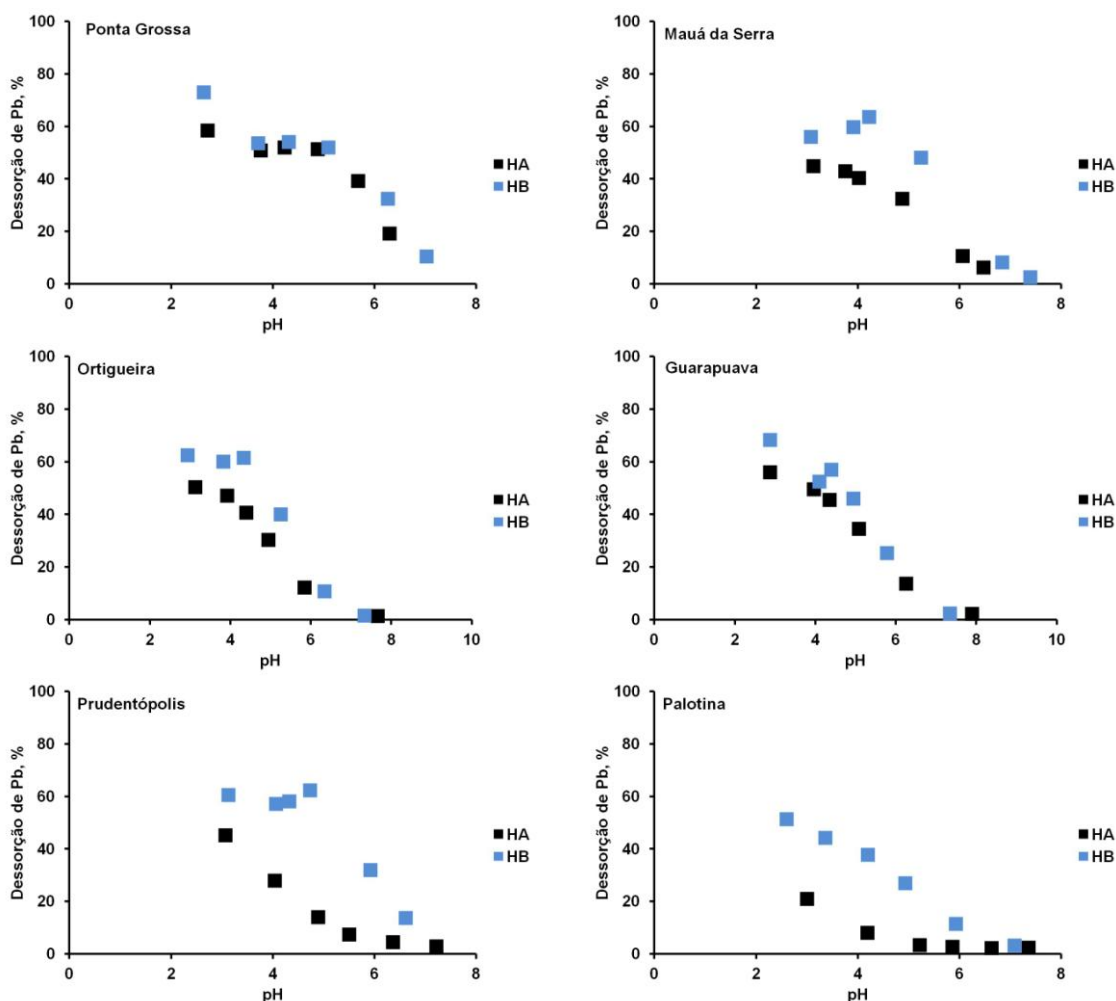


Figura 14. Porcentagem total de chumbo desorvida com solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M dos horizontes A e Bw dos Latossolos estudados em função dos valores de pH de sorção.

Deve-se levar em consideração que em pHs de sorção acima de 6,0 e 6,5 além da sorção o processo de precipitação também pode estar ocorrendo. Dependendo dos precipitados formados tais como (fosfato de chumbo  $\text{Pb}(\text{PO}_4)$ ; Hidroxiapatita  $\text{Pb}(\text{PO}_4)(\text{OH})$  e Plumbogummita  $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a sua dissolução é quase nula (ESSINGTON, 2005). Porém, a formação de precipitados de Pb pode ocorrer em pHs de sorção menores que 6. A concentração de Pb na fase sólida do solo também é um fator determinante para a formação de precipitados de Pb. Segundo Pierangeli et al. (2001b) em concentrações superiores a  $3000 \text{ mg kg}^{-1}$  em Latossolos já é possível a formação de precipitados de Pb.

As quantidades de Pb desorvidas variaram de 19 a 70% em pH 3; 7 a 60% em pH 4; 3,3 a 62% em pH 5; 2 a 40% em pH 6; 1,4 a 19% em pH 7 e 2,6 a 63% no pH natural dos solos.

Em um estudo realizado Yang et al. (2006) avaliando a dessorção de Pb em diferentes valores de pH em solos de carga variável em diferentes valores de pH de sorção, eles dividiram a curva de dessorção em três partes conforme a taxa dessorvida: a primeira fase em  $\text{pH} < 2$  foi a que apresentou a maior dessorção cerca de 80%; a segunda fase em pHs de 2-4, a quantidade dessorvida diminuiu consideravelmente para 14% e a terceira fase em pHs maiores que 4, praticamente não ocorreu dessorção devido a formação de precipitados de Pb.

De modo geral, o horizonte A do LVe1 de Palotina foi o que apresentou a menor porcentagem dessorvida em toda a gama de pH de sorção estudado. Mesmo nos valores de pHs de sorção mais ácidos ( $\text{pH}=3$ ), apenas 19% do Pb foi dessorvido, caracterizando que as formas de ligação de Pb com a fase sólida se caracterizam como CEI. Fato também observado por Pierangeli et al., (2001a) em Latossolos do Brasil em que frações significativas de Pb permaneceram adsorvidas em pH 4,5, reforçando a ideia de que mesmo em baixos valores de pH, boa parte do Pb ocorre via sorção específica.

Já o horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa apresentou 70% do Pb dessorvido no valor de pH de sorção mais ácido, indicando que existe uma grande mobilidade de Pb por esses solos e a ligação predominante do Pb com a fase sólida é por complexo de esfera externa. Podemos dizer que essas frações que foram dessorvidas estão relacionadas com os valores de complexo de esfera externa do Pb, para cada um desses solos e o Pb que permaneceu retido, a fase sólida, está retido basicamente como complexo de esfera interna.

O conhecimento das formas de complexos de superfície que podem ser formados nos diferentes solos podem ser um indicador da mobilidade e disponibilidade dos metais em solos (McBRIDE, 1994).

Na maioria dos Latossolos foi observado uma maior quantidade de Pb dessorvida do horizonte Bw em relação ao seu respectivo horizonte A em toda a faixa de pHs de sorção estudada (Figura 14), fato que pode ser explicado devido ao maior conteúdo de matéria orgânica e CTC desses horizontes (Tabela 3) formando fortes ligações com o Pb dificultando assim a sua dessorção. Segundo Zhang et al. (2012) a mobilidade de Pb diminui em solos com maior CTC e teor de matéria orgânica.

As correlações entre os valores dessorvidos no pH natural dos solos com a energia de ligação (EL) e a capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb) estão apresentados na Figura 15. Fica evidente que os solos com maiores energias de ligação apresentaram uma menor quantidade de Pb dessorvida; o mesmo foi observado com a correlação com a CMSPb, em que os solos que apresentaram as maiores CMSPb foram também os que tiveram as menores quantidades de Pb dessorvida. Fato também observado por Li et al. (2013) avaliando a

dessorção de Cd e Pb, onde os solos que apresentaram a maior energia de ligação foram também os que tiveram as menores quantidades de Cd e Pb desorvidas.

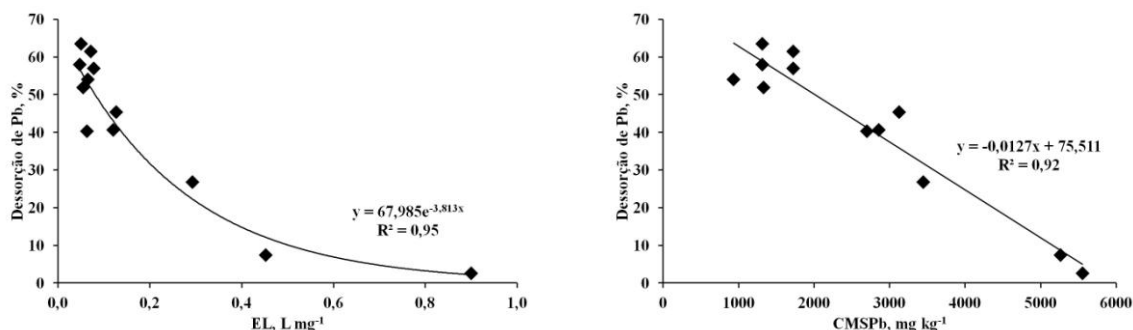


Figura 15. Correlação entre a porcentagem de Pb desorvida com solução de CaCl<sub>2</sub> no pH natural dos solos com os valores de capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb) e energia de ligação (EL).

Nas primeiras desorções com a solução do extrator ácido Mehlich-1, grandes quantidades de Pb foram desorvidas em toda a faixa de pHs de sorção (Figura 16). Diferentemente das extrações com solução de CaCl<sub>2</sub> nas extrações com solução de Mehlich-1 os maiores valores de pH de sorção foram os que apresentaram as maiores quantidades de Pb desorvidas em todos os Latossolos. Essa maior desorção nos maiores valores de pH de sorção ocorreram pelo fato que frações crescentes de Pb permaneceram adsorvidas à fase sólida do solo nos maiores valores de pH, mesmo após a desorção com solução de CaCl<sub>2</sub>. O extrator Mehlich-1 foi capaz de romper as ligações do adsorvivo Pb com a fase sólida adsorbente do solo onde ele poderia estar ligado como complexo de esfera interna nos óxidos de Fe e Al e matéria orgânica. Outra possível explicação para a maior liberação do Pb nos maiores valores de pH de sorção seria devido a dissolução de possíveis precipitados de Pb. Segundo McBride, (1994) com a elevação do pH do solo ocorre o aumento da complexação do Pb com a matéria orgânica, a formação dos complexos de esfera interna em óxidos e minerais de argila e ou a precipitação na forma de carbonato, hidróxido e fosfato.

De modo geral, nos menores valores de pHs de sorção foi necessário um menor número de extrações para que se atingisse o valor zero. Esse fato está relacionado com a menor quantidade de Pb retida nos menores valores de pHs de sorção (Figura 12), onde grande parte dele foi desorvida pelas sucessivas extrações com solução de CaCl<sub>2</sub>. Outra explicação seria que a força de ligação nos menores valores de pH do Pb pela fase sólida do solo foi menor, devido a enorme repulsão eletrostática entre as cargas positivas variáveis

formadas em ambientes ácidos e as cargas positivas do  $Pb^{2+}$ , favorecendo assim a sua dessorção.

No horizonte A de Palotina fica evidente que existe um tamponamento da dessorção de Pb com a solução Mehlich-1, onde foram necessárias 14 dessorções para que o valor dessorvido de Pb se aproximasse de zero. Esse tamponamento foi observado em toda a faixa de pHs de sorção. Segundo Abumaizar et al. (1999), a liberação lenta e contínua de um metal pode ser devido a presença de precipitados de metais e espécies ligadas fortemente aos sítios de superfície do solo.

O horizonte Bw LVef1 de Palotina só apresentou esse tamponamento para os valores de pHs de sorção de 7,1 e 5,9. Comparando os atributos químicos (Tabela 3), físicos (Tabela 2) e mineralógicos (Tabela 4 e 5) do horizonte Bw LVef1 de Palotina com o seu respectivo horizonte A é possível notar que eles são muito semelhantes nos seus atributos físicos, químicos e mineralógicos. As únicas visíveis diferenças estão nos teores de carbono e fósforo, onde o horizonte A do LVef1 de Palotina apresentou cerca de 11 vezes mais fósforo e 3,5 vezes mais carbono. Com isso podemos supor que os atributos do solo que estão controlando esse maior tamponamento do horizonte A em relação ao seu respectivo horizonte Bw são os teores de carbono e fósforo. A alta afinidade do Pb pela matéria orgânica (RAZEK, 2014; FAVA et al., 2011; GU et al., 2014; WERKENTHIN et al., 2014; LI et al., 2013; FIFI et al., 2013) e fósforo (PIERANGELI et al., 2004, 2009; DEVASA-REY et al., 2013; LI et al., 2013; VILLAR 2010) é bem conhecida na literatura, como já foi discutido em vários pontos deste trabalho.

O horizonte Bw do LVD5 de Ponta Grossa foi o que necessitou de um menor número de extrações para que fosse zerada a dessorção de Pb. Nos tópicos avaliados anteriormente foi verificado que esse solo tem a menor afinidade pelo Pb, apresentando os menores valores de energia de ligação (EL, Tabela 7), coeficiente de distribuição (Kd, Tabela 9), capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb, Tabela 7) e os maiores valores de energia livre de Gibbs de sorção ( $\Delta G_0$ , Tabela 11). Já o horizonte A do LVef1 de Palotina que necessitou do maior número de extrações para que fosse zerado a dessorção, foi o solo que apresentou a maior afinidade pelo Pb, apresentando os maiores valores de energia de ligação (EL, Tabela 7), coeficiente de distribuição (Kd, Tabela 9), capacidade máxima de sorção de Pb (CMSPb, 7) e menor valor de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ , Tabela 11).



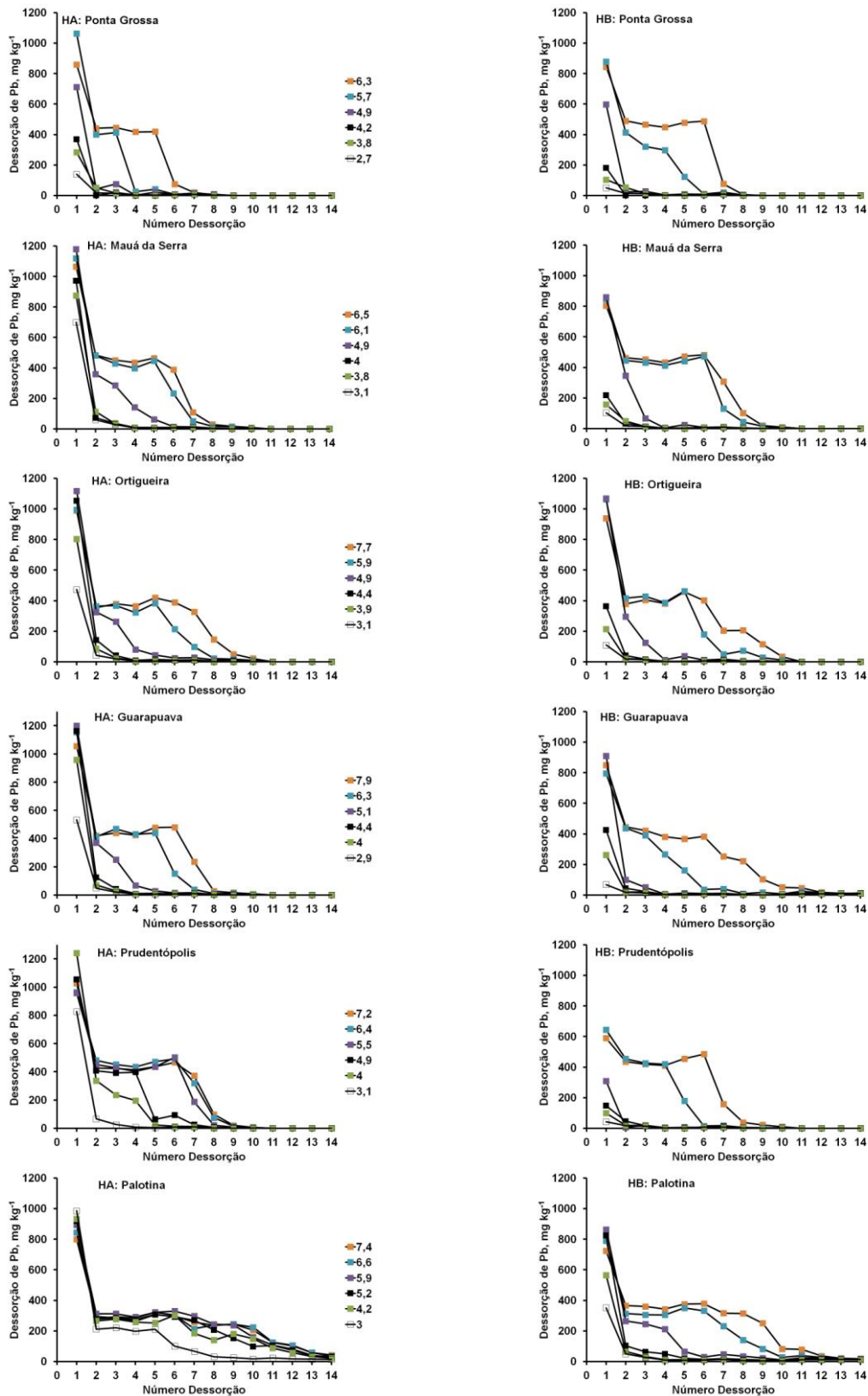


Figura 16. Quantidade de chumbo dessorvida com a solução do extrator ácido Mehlich-1 em função do numero de dessorções, em diferentes pHs de sorção do horizonte A e Bw de Latossolos de diversas localidades do estado do Paraná.

Avaliando a porcentagem total dessorvida nas 8 extrações com a solução do extrator ácido Mehlich-1 no horizonte A e Bw de todos os Latossolos, pode-se observar que as porcentagens totais de Pb dessorvidas foram afetadas pelo pH de sorção do solo (Figura 17). Nos horizontes A e Bw dos Latossolos de Ponta Grossa, Mauá da Serra e Guarapuava (Figura 17) é possível observar que as dessorções se apresentaram de formas semelhantes nestes solos. A porcentagem dessorvida foi decrescente na faixa de pHs de sorção de 3 a 5 apresentando alguma variação entre os solos, e a partir dos pHs de sorção de 4 a 5. Essa dessorção foi crescente até o valor de pH de sorção mais elevado. Essa menor dessorção no valor de pH de sorção na faixa de 4 pode ser um indicativo de que as ligações formadas pelo Pb com a fase sólida do solo foram mais estáveis.

Já nos valores de pH de sorção mais elevados, onde existe a possibilidade de formação de precipitados de Pb, as sucessivas extrações com a solução de Mehlich-1 dissolveram essas fases precipitadas liberando o Pb para a solução. Segundo Essington (2005), precipitados de Pb como os de carbonatos (carbonato de chumbo –  $PbCO_3$ ) podem ser facilmente solubilizados através da acidez da rizosfera das plantas, facilmente extraídos por soluções ácidas e facilmente dissolvidos no trato gastrointestinal de animais e humanos (ESSINGTON, 2005). As quantidades de Pb dessorvidas variaram de 14 a 80% em pH 3; 13 a 91% em pH 4; 23 a 96% em pH 5; 60 a 98% em pH 6; 80 a 97% em pH 7 e 17 a 97% no pH natural dos solos.

Fazendo a análise comparativa dos gráficos das porcentagens totais dessorvidas com solução de  $CaCl_2$  (Figura 14) e com solução Mehlich-1 (Figura 17), observa-se que elas apresentam um comportamento inverso, ou seja, com o aumento dos pHs de sorção, nas dessorções com solução de  $CaCl_2$  houve menor fração de Pb dessorvida, já na dessorção com a solução do extrator ácido Mehlich-1, a fração dessorvida foi maior. Ou seja, as formas precipitadas de Pb ou adsorvidas com uma menor energia livre de Gibbs como os complexos de esfera interna que não foram extraídas com solução de  $CaCl_2$ , após as dessorções com a solução de Mehlich-1, foram liberadas para a solução, sendo ele capaz de solubilizar essas formas de Pb que se encontravam indisponíveis.

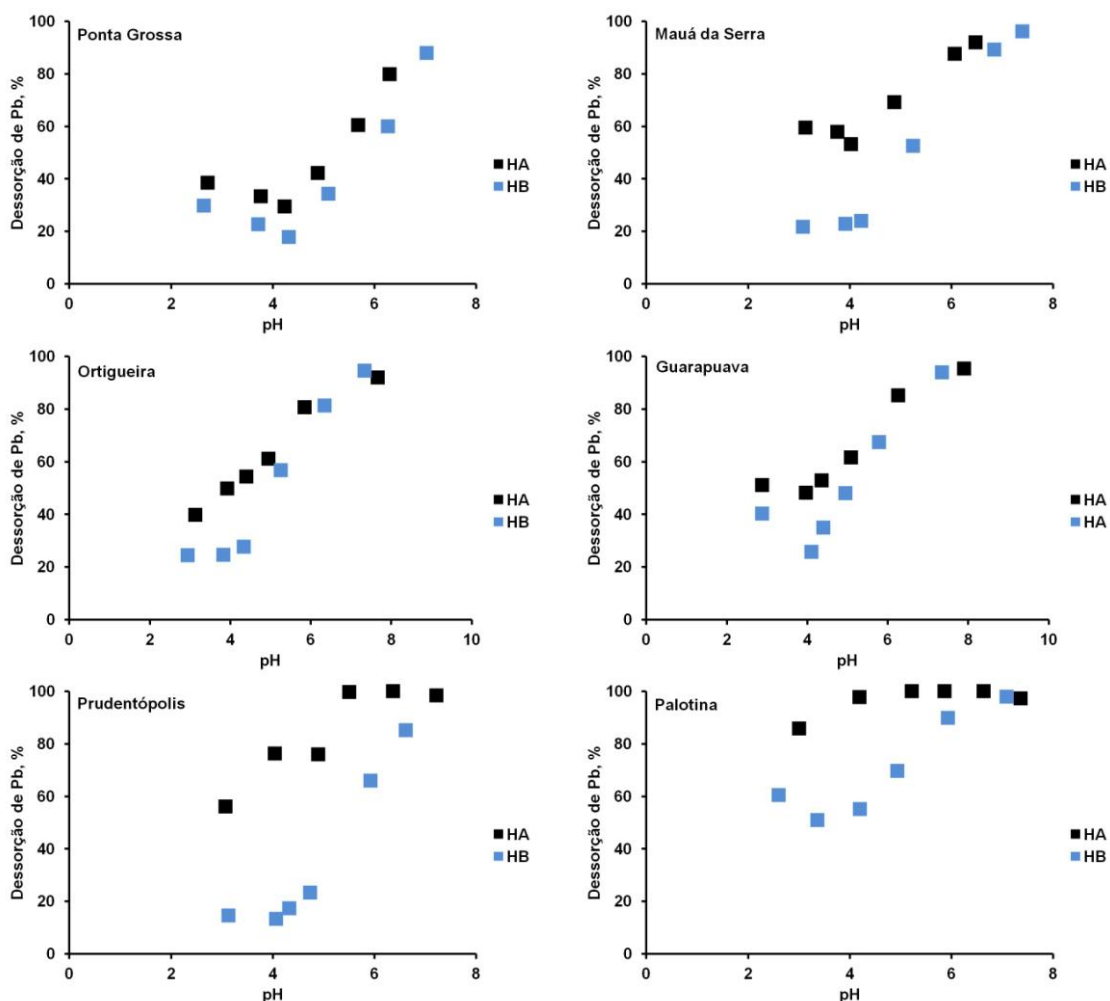


Figura 17. Porcentagem total de chumbo dessorvida com solução do extrator ácido Mehlich-1 dos horizontes A e Bw dos Latossolos estudados em função dos diferentes pHs de sorção.

Mesmo com as sucessivas dessorções com a solução ácida Mehlich-1 tendo ele potencial para dissolver os constituintes da fase sólida do solo tais como os óxidos de ferro e alumínio (KUO et al., 2006) e as sucessivas extrações com solução de  $\text{CaCl}_2$  que tem a capacidade de remover a fração trocável de Pb (PIERANGELI et al., 2001a; YANG et al., 2006; LI et al., 2013; COVELO et al., 2007a b c d; ZHANG et al., 2012; MORENO et al., 2006), quantidades significativas de Pb ainda permaneceram retidas ao solo. Porém, em alguns solos quase 100% do Pb foi removido em determinados valores de pH de sorção. A liberação dos metais para a solução pode estar envolvida com reações de troca e/ou dissolução dos componentes da fase sólida e dependendo da força do ácido adicionado (NEALE et al., 1997).

As porcentagens totais dessorvidas (Figura 18) constituída pelo somatório do Pb dessorvido pela solução dos extratores  $\text{CaCl}_2$  e Mehlich-1, apresentaram uma média de

dessorção para todos os Latossolos em todos os valores de pH de sorção de 93,5%. Nos valores de pHs de sorção 3, 4 e pH natural 5, 6 e 7, a porcentagem média dessorvida foi de 93,7; 87,7; 88,7 96,4; 96,7 e 97,9%, respectivamente. Fica evidente que nos valores intermediários de pHs de sorção ou natural, a porcentagem dessorvida foi menor em comparação com os valores de pHs de sorção de 6 e 7.

Essa menor dessorção nos valores intermediários de pH pode ser observada em alguns solos através dos gráficos da Figura 18. Um exemplo é o Latossolo LVd5 de Ponta Grossa. Os seus horizontes A e Bw apresentaram comportamento semelhante com relação a porcentagem dessorvida nos diferentes valores de pH de sorção. Esse comportamento também foi observado para o horizonte Bw de Prudentópolis. Já o horizonte Bw do LVdf14 de Mauá da Serra apresentou dessorção crescente até valores de pH de sorção de 5 e se manteve constante até pH de sorção de 7 onde praticamente 100% do Pb foi dessorvido.

Esses resultados comprovam que nos valores de pH de sorção mais altos, provavelmente foram formados precipitados de Pb (BOLAN et al., 2014; CRANNELL et al., 2000; ALLOWAY, 1995; BASTA e GRADWOHL, 1998; DEVASA-REY et al., 2013), sendo eles dissolvidos pela solução ácida Mehlich-1. Já nos valores de pH de sorção intermediários, onde não ocorreu a precipitação de Pb (BRANDL, 2004), é provável que o Pb tenha permanecido adsorvido com uma maior energia de ligação à fase sólida do solo seja nos óxidos de Fe e Al e ou na matéria orgânica (IMPELLITTERI et al., 2002).

Os horizontes A de todos os solos, exceto de Ponta Grossa, e o horizonte Bw do LVef1 de Palotina apresentaram uma alta porcentagem dessorvida (>90%) em todos os valores de pHs de sorção. Valores semelhantes foram observados por Kuo et al. (2006) trabalhando com solos de Taiwan onde 80% do Pb foi dessorvido por HCl após 4 extrações.

De modo geral, a dessorção no horizonte Bw dos Latossolos foi menor em relação ao seu respectivo horizonte A. Isso pode estar relacionado com o maior teor de matéria orgânica (Tabela 3) do horizonte A em relação ao horizonte Bw, onde frações significativas de Pb podem ter sido adsorvidas nesse composto. Com as consecutivas extrações com a solução de Mehlich-1 é possível que a matéria orgânica tenha sido dissolvida liberando assim o Pb para a solução. Já no horizonte Bw é provável que a sorção possa ter ocorrido principalmente nos óxidos de Fe e Al, tendo eles uma menor taxa de dissolução em comparação com a matéria orgânica.

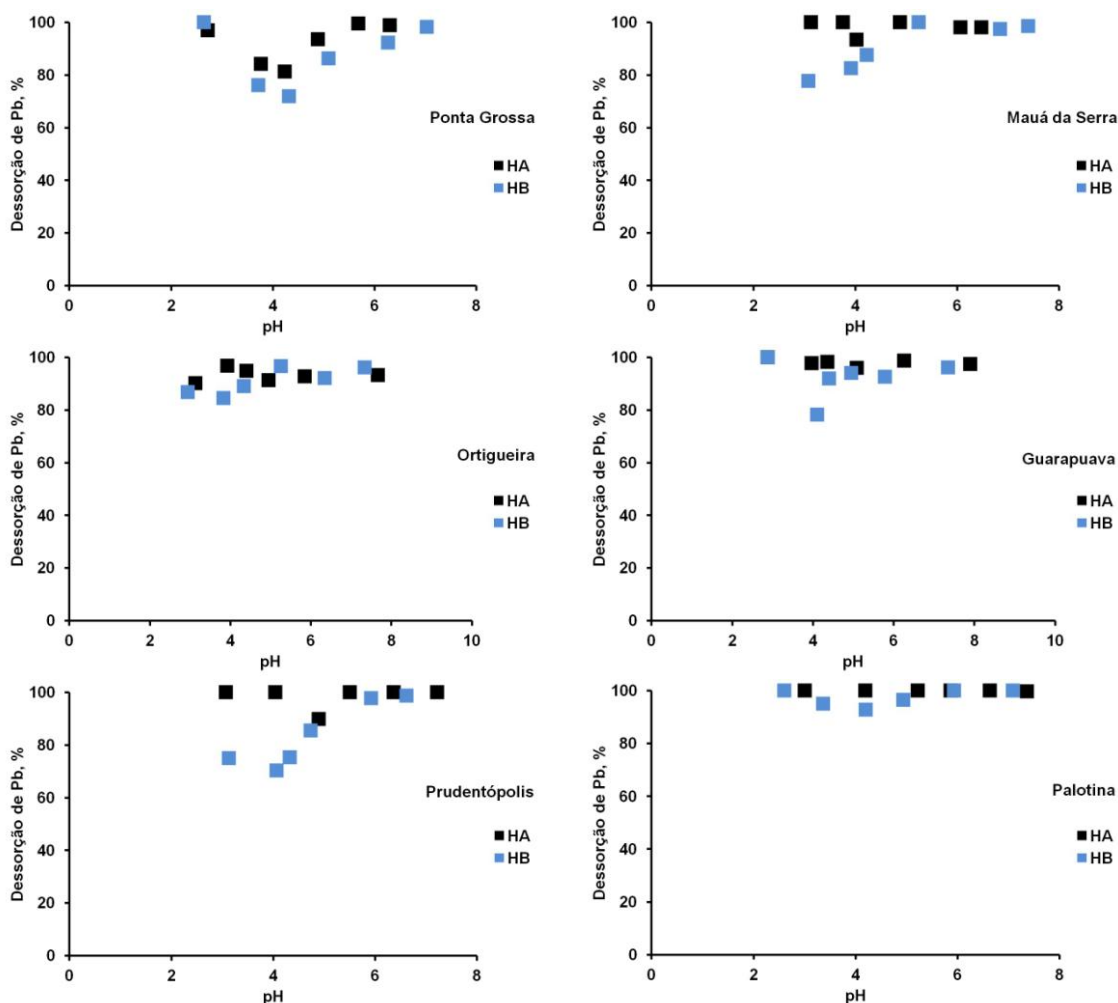


Figura 18. Porcentagem da somatória dessorvidaeem solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M e solução ácida Mehlich-1 dos horizontes A e Bw dos Latossolos estudados em função do pH de sorção.

As porcentagens dessorvidas de Pb utilizando a solução dos extratores  $\text{CaCl}_2$ , Mehlich-1 e a total (somatória das porcentagens dessorvidas com solução de  $\text{CaCl}_2$  e Mehlich-1) foram submetidas à correlação linear de Pearson (Tabela 13) com os atributos físicos, químicos e mineralógicos (Tabelas 2, 3 e 4-5, respectivamente), visando avaliar quais deles exerceram influência significativa ( $p < 0,1$ ) positiva ou negativa nas porcentagens dessorvidas de Pb nos solos estudados. Como verificado anteriormente, não foi verificada correlação significativa entre os atributos físicos com a dessorção em solução de  $\text{CaCl}_2$ , Mehlich-1 e a Total ( $\text{CaCl}_2 + \text{Mehlich-1}$ ).

Os valores de pH da solução do solo em  $\text{H}_2\text{O}$  apresentou correlação negativa com a porcentagem de Pb dessorvida com solução de  $\text{CaCl}_2$ , confirmando a hipótese de que nos maiores valores de pH a dessorção é menor. Essa correlação também foi observada por outros

autores (ZHANG et al., 2012; YANG et al., 2006; MORENO et al., 2006; PIERANGELI et al., 2001a).

A dessorção com solução de  $\text{CaCl}_2$  se correlacionou positivamente com os teores de  $\text{Al}^{3+}$ , acidez potencial ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ) e saturação por alumínio (valor m%), ou seja, a sua presença nos solos favorece a dessorção de Pb, essa correlação também foi observada por Li et al. (2013).

Os teores de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  apresentaram correlação negativa com a dessorção com solução de  $\text{CaCl}_2$ . O mesmo foi observado para a soma de bases (SB), saturação por bases (V%) e CTC. Segundo Zhang et al. (2012) a CTC e o pH do solo foram fatores dominantes para uma menor dessorção de Pb. Em outros trabalhos (COVELO et al., 2007a b c d) também foram verificadas correlação entre a CTC do solo e a dessorção de Pb.

A matéria orgânica e teor de fósforo também apresentaram correlação negativa com a dessorção de Pb com solução de  $\text{CaCl}_2$ . ZHANG et al. (2012) observou alta correlação entre a matéria orgânica e o Pb que permaneceu retido ao solo. Essa correlação com o fósforo já era esperada devido a diversos fatores que já foram discutidos neste trabalho. Essa menor porcentagem dessorvida devido a presença de fósforo no solo também foi observada por Pierangeli et al. (2004) que observaram reduções em média de 3,5 vezes na fração de Pb dessorvida em amostras de solo tratadas com fósforo.

Dentre os atributos mineralógicos distribuídos na TFSA avaliados (Tabela 4 e 5), os que apresentaram correlação significativa ( $P < 0,1$ ) negativa com a dessorção, utilizando a solução de  $\text{CaCl}_2$ , foram os teores de maghemita ( $p = < 0,01$ ;  $r = -0,76$ ), hematita ( $p = < 0,05$ ;  $r = -0,60$ ), ferro total ( $\text{Fe}_t$ ) ( $p = < 0,05$ ;  $r = -0,58$ ) e ferro oxalato ( $\text{Fe}_o$ ) ( $p = < 0,1$ ;  $r = -0,57$ ), as mesmas correlações foram observadas para os minerais distribuídos na fração argila. Zhang et al. (2012) observaram correlação entre a dessorção de Pb e os teores de  $\text{Fe}_d$ . Outros autores (COVELO et al., 2007a b c d; MORENO et al., 2006) também verificaram correlação entre os óxidos de ferro e a dessorção de Pb.

Tabela 13. Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os atributos químicos, físicos e mineralógicos distribuídos na TFSA e mineralógicos distribuídos na fração argila com a porcentagem dessorvida com solução de CaCl<sub>2</sub> e Mehlich-1 e a somatória dessa duas sendo a dessorção Total, das amostras do horizonte A e Bw dos Latossolos do estado do Paraná

	Atributos															
	Químicos			Distribuição TFSA Mineralógicos			Distribuição Argila Mineralógicos			Físicos						
	%CaCl <sub>2</sub>	Mehlich-1	Total	%CaCl <sub>2</sub>	Mehlich-1	Total	%CaCl <sub>2</sub>	Mehlich-1	Total	%CaCl <sub>2</sub>	Mehlich-1	Total				
Atributos Analisados	<b>pH<sub>(H2O)</sub></b>	-0,87**	0,85**	0,60*	<b>Mgh</b>	-0,75**	0,70**	ns	<b>Mgh</b>	-0,77**	0,71**	ns	<b>Areia</b>	ns	ns	ns
	<b>H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup></b>	0,49 <sup>o</sup>	ns	ns	<b>Hm</b>	-0,60*	0,51 <sup>o</sup>	ns	<b>Hm</b>	-0,65*	0,52 <sup>o</sup>	ns	<b>Silte</b>	ns	ns	ns
	<b>Al<sup>3+</sup></b>	0,62*	-0,65*	-0,58*	<b>Gt</b>	ns	ns	ns	<b>Gt</b>	ns	ns	ns	<b>Argila</b>	ns	ns	ns
	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-0,71**	0,77**	0,66*	<b>Gb</b>	ns	ns	-0,48 <sup>o</sup>	<b>Gb</b>	ns	ns	-0,49 <sup>o</sup>				
	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	-0,90**	0,90**	0,70*	<b>Ct</b>	ns	ns	ns	<b>Ct</b>	ns	ns	ns				
	<b>K<sup>+</sup></b>	-0,64*	0,71**	0,73**	<b>Min. 2:1</b>	ns	ns	ns	<b>Min. 2:1</b>	ns	ns	ns				
	<b>CTC<sub>7</sub></b>	ns	0,54 <sup>o</sup>	0,60*	<b>Fe<sub>t</sub></b>	-0,58*	0,64*	0,69*								
	<b>CTC<sub>e</sub></b>	-0,93**	0,94**	0,74**	<b>Fe<sub>d</sub></b>	ns	ns	0,63*								
	<b>P</b>	-0,65*	0,62*	ns	<b>Fe<sub>o</sub></b>	-0,57 <sup>o</sup>	0,60*	0,56*								
	<b>C</b>	-0,51 <sup>o</sup>	0,56*	0,55 <sup>o</sup>	<b>Al<sub>t</sub></b>	ns	ns	ns								
	<b>SB</b>	-0,93**	0,95**	0,76**	<b>Al<sub>d</sub></b>	ns	ns	ns								
	<b>V%</b>	-0,92**	0,93**	0,74**	<b>Al<sub>o</sub></b>	ns	ns	ns								
	<b>m%</b>	0,70*	-0,79**	-0,83**	<b>Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub></b>	ns	-0,57*	-0,75**								
					<b>Al<sub>o</sub>/Al<sub>d</sub></b>	ns	ns	ns								

Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> - acidez potencial; Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; CTC<sub>7</sub> - capacidade de troca de cátions; CTC<sub>e</sub> - capacidade de troca de cátions efetiva; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V% - saturação por bases; m% - saturação por alumínio; Hm, Gt e Mgh - teores de hematita, goethita e maghemita estimados por difração de raios - X; Ct, Gb, Min. 2:1 - teores de caulinita, gibbsita e minerais de argila do tipo 2:1 estimados por análise termogravimétrica; Fe<sub>t</sub> e Al<sub>t</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub> - teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; ns - não significativo em nível de 10% de probabilidade; <sup>o</sup> - significativo em nível de 10% de probabilidade; \* - significativo em nível de 5% de probabilidade e \*\* - significativo em nível de 1% de probabilidade.

As correlações das porcentagens dessorvidas com solução de Mehlich-1 e Total ( $\text{CaCl}_2 + \text{Mehlich-1}$ ) com os atributos químicos e mineralógicos apresentaram comportamento inverso às correlações obtidas na dessorção com solução de  $\text{CaCl}_2$ .

A porcentagem de Pb dessorvida com a solução do extrator Mehlich-1 apresentou correlação significativa positiva com alguns dos atributos mineralógicos distribuídos na TFSA dos solos, dentre eles estão os teores de maghemita ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,70$ ), hematita ( $p < 0,1$ ;  $r = 0,52$ ),  $\text{Fe}_t$  ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,64$ ) e  $\text{Fe}_o$  ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,61$ ). Já a quantidade total dessorvida apresentou correlação significativa e positiva com os teores de  $\text{Fe}_t$  ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,70$ ),  $\text{Fe}_o$  ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,56$ ) e  $\text{Fe}_d$  ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,64$ ). Essas correlações positivas indicam que os solos que apresentaram as maiores concentrações de óxidos de ferro se tornaram propensos a sofrer uma maior dessorção pela solução do Mehlich-1. Este fato pode estar relacionado a maior quantidade de Pb adsorvidas nos solos com maiores teores de hematita e maghemita (Tabela 5), tendo assim maiores quantidades de Pb para serem dessorvidas. Isso explica porque o horizonte A LVef1 de Palotina, mesmo sendo o solo que apresentou a menor dessorção com solução de  $\text{CaCl}_2$ , ter a maior porcentagem total dessorvida. Este solo apresentou as maiores concentrações de maghemita, hematita e  $\text{Fe}_t$  (Tabela 4 e 5), tendo eles uma alta afinidade pelo Pb (LINHARES et al., 2009; PIERANGELI et al., 2001a, b, 2004, 2009; VEGA et al., 2006, 2008; HUA et al., 2012; KOMÁREK et al., 2013). Isso pode ter ocorrido devido à dissolução dos óxidos de ferro pela solução do extrator Mehlich-1. Segundo Kuo et al. (2006), a utilização de ácidos para extração de metais pesados em solos pode causar a dissolução total ou parcial dos óxidos de Fe e Al.

Dos atributos mineralógicos o que apresentou correlação significativa ( $p < 0,1$ ) negativa com a porcentagem de Pb dessorvida com solução de Mehlich-1 foi a relação  $\text{Fe}_d/\text{Fe}_t$ . Já a porcentagem total dessorvida apresentou correlação significativa negativa com a gibbsita ( $p < 0,1$ ;  $r = -0,49$ ) e a relação  $\text{Fe}_d/\text{Fe}_t$  ( $p < 0,01$ ;  $r = -0,75$ ). A relação  $\text{Fe}_d/\text{Fe}_t$  é utilizada para verificar o grau de intemperismo dos Latossolo, sendo assim os solos mais intemperizados foram os que tiveram as menores porcentagens de Pb dessorvidas. Isso explica a correlação significativa negativa da porcentagem total dessorvida com a gibbsita, pois esse mineral se encontra predominantemente nos solos altamente intemperizados. Levando em consideração que os óxidos de Al como a gibbsita são menos solúveis que os óxidos de ferro é justificável que ele tenha uma maior capacidade em reter o Pb, mesmo após as sucessivas dessorções com a solução do extrator ácido Mehlich-1. Kuo et al., (2006) observaram que após sucessivas extrações de metais pesados com HCl em solos contaminados as porcentagens totais de Fe e Al liberados para a solução foram de 20 e 13% respectivamente.



Isso explica também o fato de que os horizontes A e Bw do LVd5 de Ponta Grossa terem apresentado uma menor porcentagem de Pb dessorvida na faixa de pH de sorção de 4 a 5, pois é o solo com a maior quantidade de gibbsita (Tabela 5). Kuo e Harsh, (1997) avaliando a extração sequencial de metais pesados em solos contaminados observaram que frações significativas do metal estavam associadas a óxidos de Fe e Al.

Os atributos químicos que apresentaram correlação significativa ( $p < 0.1$ ) positiva com a porcentagem de Pb dessorvida com a solução do extrator Mehlich-1 foram teores de  $Mg^{2+}$  ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,78$ ),  $Ca^{2+}$  ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,90$ ) e  $K^+$  ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,72$ ), pH ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,86$ ), SB ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,95$ ), V% ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,94$ ), CTC ( $p < 0,01$ ;  $r = 0,94$ ), teores de carbono ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,56$ ) e fósforo ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,63$ ). A porcentagem total dessorvida apresentou as mesmas correlações significativas, menos para os teores de fósforo. As porcentagens dessorvidas de Pb com a solução do extrator ácido Mehlich-1 e a porcentagem total dessorvida apresentaram correlação negativa com os valores de  $Fe_d/Fe_t$  ( $p < 0,05$ ;  $r = -0,58$ ) que estão relacionados a solos altamente intemperizados. Espera-se que o teor de Pb dessorvido apresente correlação significativa positiva com as bases dos solos, a CTC, o pH e os teores de carbono e fosfato, pois estes atributos são comuns em solos pouco intemperizados. Já as correlações negativas obtidas entre o teor de Pb dessorvido e os teores de  $Al^{3+}$  e a saturação com alumínio (m%) se justificam, pois esses elementos estão associados a solos altamente intemperizados.

## 5 CONCLUSÕES

A capacidade de sorção e dessorção se apresentou muito variável entre os Latossolos. O horizonte A de todos os solos apresentou uma maior afinidade pelo Pb do que seu respectivo horizonte Bw. O modelo de Langmuir simulou de maneira satisfatória a sorção do Pb nos Latossolos do presente estudo. Os valores de CMSPb variaram de 934 a 5555 mg kg<sup>-1</sup> para o horizonte Bw do LVd5 de Ponta Grossa e para o horizonte A do LVEf 1de Palotina, respectivamente. Com os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_0$ ) foi possível concluir que as reações de sorção do Pb nos Latossolos foram sempre termodinamicamente espontâneas. O estudo do envelope de sorção mostrou que o incremento nos valores de pH de sorção acarretaram em maiores quantidades de Pb adsorvidas. Os valores de Kd diminuíram com o aumento da concentração do Pb em solução. Menores quantidades de Pb foram dessorvidas com solução de CaCl<sub>2</sub> nos maiores valores de pH de sorção. Maiores quantidades de Pb foram dessorvidas com a solução do extrator ácido Mehlich-1, nos maiores valores de pH de sorção.

Os valores de dessorção com solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01M variaram de 19 a 70% em pH 3; 7 a 60% em pH 4; 3,3 a 62% em pH 5; 2 a 40% em pH 6; 1,4 a 19% em pH 7 e 2,6 a 63% no pH natural dos solos. Os valores de dessorção com a solução de Mehlich-1 variaram de 14 a 80% em pH 3; 13 a 91% em pH 4; 23 a 96% em pH 5; 60 a 98% em pH 6; 80 a 97% em pH 7 e 17 a 97% no pH natural dos solos.

Pode-se concluir que as porcentagens de Pb dessorvidas com a solução de CaCl<sub>2</sub>, estão relacionadas com as formas de Pb que estavam adsorvidas como complexo de esfera externa-CEE. Já as porcentagens de Pb dessorvidas com solução de Mehlich-1 estão relacionadas com as formas de Pb adsorvidas com complexo de esfera interna-CEI.

Os principais atributos dos solos que apresentaram correlação significativa ( $p < 0,1$ ) com a maior sorção de Pb em solos, e a sua menor dessorção com a solução de CaCl<sub>2</sub> para a solução, foram os atributos químicos: pH, CTC, SB, V%, P e C e mineralógicos: Mgt, Hm, Fe<sub>t</sub>, Fe<sub>o</sub> e Fe<sub>d</sub>. Já na dessorção com a solução ácida de Mehlich-1, os atributos do solo que contribuíram para sua menor dessorção foram a relação Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> e os teores de Gibbsita, atributos esses que estão relacionados a solos mais intemperizados.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUMAIZAR, R. J.; SMITH, E. H. Heavy metal contaminants removal by soil washing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 70, n. 1, p.71-86, ago. 1999.

ADHIKARI, T; SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, v. 114, n. 1, p.81-92, jan. 2003.

ADRIANO, D. C. **Trace Elements in Terrestrial Environments**. 2. ed. New York: Springer, 2001. 867 p.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 2013. 614p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F. de.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo: Parte II- Aplicações**. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 16. p. 250-300.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n.1, p.167 - 180, 2000.

APPEL, C; MA, L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 2, p.581-589, abr. 2002.

AZIZIAN, M.F; NELSON, P.O. Lead sorption, chemically enhanced desorption, and equilibrium modeling in an ironoxide-coated sand and synthetic groundwater system. In: JENNE, E.A., ed. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego, Academic Press, 1998. p.165-180.

BASTA, N.T.; GRADWOHL, R. Remediation of heavy metal-contaminated soil using rock phosphate. **Better Crops**: v. 82, n. 4. p. 29-31, 1998.

BEAK, D.G.; BASTA, N; SCHECKEL K.G.; TRAINA S.J. Linking solid phase speciation of Pb sequestered to birnessite to oral pb bioaccessibility: implications for soil remediation. **Environmental Science & Technology**, n. 42, pg. 779–785, 2008.

BERGKVIST, B. Leaching of metals from a spruce forest soil as influenced by experimental acidification. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 31, n. 3-4, p.901-916, dez. 1986.

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p.141-166, 2014.

BOLT, G. H.; DE BOODT, M. F.; HAYES, M. H. B.; MCBRIDE, M.B. Interactions at the Soil Colloid – **Soil Solution interface**. State University of Ghent, Ghent. 1986, p. 278-292

BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p.1-18, abr. 2004.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3. ed.: Bookman, 2013. 716 p.

BRÜMMER, G. W. Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: BERNHARD, M.; BRINCKMAN, F.; SADLER, P. J. **The Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes**. Springer, 1986. p. 169-192.

BURGES, A.; EPELDE, L.; GARBISU, C. Impact of repeated single-metal and multi-metal pollution events on soil quality. **Chemosphere**, v. 120, p.8-15, 2015.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2009.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. B. Téc. n° 106. **Instituto Agronômico de Campinas**. 1986. 94p.

CERVI, E. C. Mapeamento dos teores totais e disponíveis de chumbo em solos do estado do Paraná. **Monografia de especialização. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.**

CHENG, T.; Liu, X.; Li, X.; ZHAO, K. Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou, China. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 3, p.1003-1010, Mar. 2009.

CHRISTL, I.; KRETZSCHMAR, R. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size: 1. Proton binding. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 12, p.2505-2511, maio 2001.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; RHOTON, F. E.; TRAINA, S. J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays Clay Miner.**, v. 47 p. 466-473, 1999.

COSTA, A.C.S. da; SOUZA JUNIOR, I.G. de. Mineralogia dos óxidos de ferro de Latossolos paranaenses. In: REUNIÃO PARANAENSE DE CIÊNCIA DO SOLO, 2015, Cascavel. **Anais...** Cascavel: Unioeste, 2015.

COTTENIE, A; VERLOO, M. Analytical diagnosis of soil pollution with heavy metals. In: FRESSENIUS, Wilhelm; LIIDERWALD, Ingo. **Environmental Research and Protection**. Springer, 1984. Cap. 6. p. 389-393.

COVELO, E. F; ANDRADE, M. L; VEGA, F. A. Heavy metal adsorption by humic umbrisol: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 280, n. 1, p.1-8, jul. 2004.

COVELO, E. F; VEGA, F. A; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I. Selectivity sequences. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1, p.852-861, fev. 2007a.

COVELO, E. F; VEGA, F. A; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p.308-315, fev. 2007b.

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p.419-430, maio 2007c.

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: II. Soil ranking and influence of soil characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p.862-870, ago. 2007d.

CRANNELL, S. B.; EIGHMY, T. T.; KRZANOWSKI, J. E.; EUSDEN Jr, D. J.; SHAW, E. L.; FRANCIS, C. A. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. **Waste Maneg.** V. 20, p.135 - 148, 2000.

DA SILVA, M.J.F. Utilização de biochar e bone char ativados na redução da disponibilidade de chumbo em Latossolo. **Universidade Estadual de Maringá, Maringá**, 2012. 150p. (Tese de Doutorado)

DAVIS, A.P.; HOTH, B. Washing of various lead compounds from a contaminated soil column. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 11, p.1066-1075, nov. 1998.

DEVESA-REY, R; FONSECA, B; RUBINOS, D. Effect of phosphorus on the attenuation of lead and chromium transport in soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 70, n. 1, p.2443-2451, fev. 2013.

DOONG, R.; WU, Y.; LEI, W.. Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils. **Water Science And Technology**, v. 37, n. 8, p.65-71, ago. 1998.

EMBRAPA. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná**. (Boletim técnico 57). Curitiba: EMBRAPA: SNLCS: IAPAR, 1984.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CNPS, 1997.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CNPS, 2006.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análises de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2013. 306p.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A.J. **Nutrição mineral de plantas, princípios e perspectiva**. 2 ed. Editora Planta, p.401, 2006.

ESSINGTON, M. E. **Soil and Water Chemistry**. New York: Crc Press, 2005. 553 p.

FAVAS, P. J. C.; PRATAS, J.; GOMES, M. E. P. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 111, p.160-171, maio 2011.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 years – From local to global. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 1, p.13-22, jan. 2009.

FERNANDES, J. D. Adsorção e mobilidade de chumbo em solos influenciadas pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio. Areia, **Universidade Federal da Paraíba**, 2006. 75p. (Dissertação de Mestrado)

FIFI, U.; WINIARSKI, T.; EMMANUEL, E. Assessing the mobility of lead, copper and cadmium in a calcareous soil of Port-au-Prince, Haiti. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, p.5830-5843, nov. 2013.

FORD, R.G.; SCHINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, New York, v. 74, p.41-62, 2001.

FROHNE, T.; RINKLEBE, J.; DIAZ-BONE, R. A. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. **Geoderma**, v. 160, n. 3-4, p.414-424, Jan. 2011.

GIL, C.; BOLUDA, R.; RAMOS, J. Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain). **Chemosphere**, v.55. p. 1027–1034, 2004.

GOMES, P. C; FONTES, M. P. F; SILVA, A. G. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p.1115-1121, jul. 2001

GU, X.; SUN, J.; EVANS, L.J. The development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions. **Applied Geochemistry**, v. 47, p.99-108, jun. 2014.

GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper sorption kinetics and sorption Hysteresis in Two Oxide-Rich Soils (Oxisols). In: A JENNE, Everett. **Adsorption of metals by geomedia**. San Diego: Academic Press, 1998. Cap. 9. p. 209-230.

HAMEL, S. C.; HECKMAN, J. R.; SKILKE-GARTLEY, K. L.; HOSKINS, B. Lead Extraction using three soil fertility tests and environmental protection agency method

3050. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, n. 19-20, p.2853-2873, fev. 2007.

HONG, C.O.; LEE, do K.; CHUNG, D.Y. Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 52, n. 4, p.496-502, maio 2007.

HU, Y.; CHENG, H. Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 1, p.3752-3760, 2013.

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p.317-331, 2012.

IAPAR. **Mapa de solos do estado do Paraná**. Londrina: Embrapa-Solos Florestas, 2008.

IMPELLITTERI, C. A.; LU, Y.; SAXE, J. K.; ALLEN, H. E. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. **Environment International**, v. 28, n. 1, p.401-410, ago. 2002.

JIANG, T.; JIANG, J.; XU, R. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. **Chemosphere**, v. 89, p.249-256, maio 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4. ed. Flórida: Crc Press, 2011, 505p.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: Uma Revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte - MG, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1997.

KERNDORFF, H; SCHNITZER, M. Sorption of metals on humic acid. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, n. 11, p.1701-1708, nov. 1980.

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 Science Society of America Journal**, v. 40, n. 5, p.796-799, set. 1976.

KOMÁREK, M; VANEK, A; ETTLER, V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. **Environmental Pollution**, v. 172, n. 1, p.9-22, maio 2013.

KUO, S.; LAI, M. S.; LIN, C. W. Influence of solution acidity and CaCl<sub>2</sub> concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. **Environmental Pollution**, v. 1, n. 144, p.918-925, fev. 2006.

LI, T.; JIANG, H.; YANG, X. Competitive sorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils of eastern China. **Environmental Earth Science**, p.1599-1607, 2013.

LIMA, J. M; ANDERSON, S. J; CURI, N. Phosphate-Induced Clay Dispersion as Related to Aggregate Size and Composition in Hapludoxs. **Soil Science Society Of America Journal**, v. 64, n. 3, p.892-897, maio 2000.

LINHARES, L. A; EGREJA FILHO, F. B; OLIVEIRA, C. V. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 3, p.291-299, mar. 2009.

LU, P.; NUHFER, N. T.; KELLY, S.; LI, Q.; KONISHI, H. Lead coprecipitation with iron oxyhydroxide nano- articles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 16, p.4547-4561, ago. 2011.

MA, C.; EGGLETON, R.A. Cation exchange capacity of kaolinite. **Clays And Clay Minerals**, v. 47, n. 2, p.174-180, 1999.

MAGUIRE, W. C.; HANEL, R. A.; JENNINGS, D. E.; KUNDE, V. G.; SAMUELSON, R. E. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> in Titan's atmosphere. **Nature** v. 292, p.683-686, 1981.

MAHONY, J. D; TORO, D. M. D; GONZALEZ, A. M. Partitioning of metals to sediment organic carbon. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 12, p.2187-2197, dez. 1996.

MATOS, A. T; FONTES, M. P. F; COSTA, L. M. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 1, p.429-435, 2001.

MANTOVANI, J. R.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E. F.. Extratores para avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 4, p.371-378, abr. 2004.

MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; CHANG, A. C.; NASCIMENTO, W. A. Heavy metals extractability in a soil amended with sewage sludge. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, n. 5, p.643-649, out. 2009.

McBRIDE, M. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

McKENZIE, R M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, v. 18, p.61-73, 1980

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 7, p. 317-327, 1960.

MERDY, P.; GHARBI, L.T.; LUCAS, Y. Pb, Cu and Cr interactions with soil: Sorption experiments and modelling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 347, p.192-199, abr. 2009.

MINEROPAR. **Mapa Geológico do Estado do Paraná**. Curitiba: Minerais do Paraná S.A., 2001. 1 mapa. Escala 1:650.000.



MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v.113, p.135-144, 2001

MORENO, A. P.; QUINTANA, J. R. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. **Chemosphere**, v.64, n.5, p. 758-763, 2006.

MOUTA, E.R; SOARES, M.R; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 5, p.996-1009, 2008.

NEALE, N.; BRICKA, R.Y.; CHAO, L.C. Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils. **Environmental Progress**, v. 16, n. 4, p.274-280, ago. 1997.

NETTO, A. R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros - **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 1996. 144 f. (Dissertação Mestrado)

NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 12, p. 294-306, 1961.

NOVAIS, R.F. **Fertilidade do Solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, 2007. 1017 p.

NURSITA, A. I.; SINGH, B.; LEES, E. The effects of cadmium copper, lead, and zinc on the growth and reproduction of *Proisotoma minuta* Tullberg (Collembola). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 60, p. 306–314, 2005.

OK, Y. S.; OH, S. E.; AHMAD, M.; HYUN, S. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 61, n. 1, p.1301-1308, ago. 2010.

PAIM, L. A.; CARVALHO, R.; MELO, W. C. Efeito do silício e do fósforo na disponibilidade de metais pesados do solo pelo extrator mehlich-1. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n. 4, p.780-787, ago. 2003.

PELOZATO, M.; HUGEN, C. CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; SILVEIRA, C. B. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v. 10, n. 1, p.54-61, fev. 2011.

PÉREZ-NOVO, C; A. BERMÓDEZ-COUSO; LÓPEZ-PERIAGO, E. The effect of phosphate on the sorption of copper by acid soils. **Geoderma**, v. 150, n. 1-2, p.166-170, abr. 2009.

PHILLIPS, I.R. Copper, lead, cadmium and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. **Journal of Soil Contamination**, Amherst, v.3, p.343-364, 1999.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G. CURI, N.; OLIVEIRA, L. R. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 2, p.269-277, 2001a.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G. CURI, N.; OLIVEIRA, L. R. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p.279-288, jan. 2001b.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G. CURI, N.; LIMA, J. M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p.377-384, jan. 2004.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G. CURI, N.; COSTA, E. T. S. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p.819-826, mar. 2007.

PIERANGELI, M. A. P.; NÓBREGA, J. C. A.; LIMA J. M.; GUILHERME, L. R. G. Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 4, n. 1, p.42-47, mar. 2009.

PICHTEL, J.; PICHTEL, T. M. Comparison of Solvents for Ex Situ Removal of Chromium and Lead from Contaminated Soil. **Environmental Engineering Science**, v. 14, n. 2, p.97-104, fev. 1997.

PROUST, D.; FONTAINE, C.; DAUGER, N. Impacts of weathering and clay mineralogy on heavy metals sorption in sludge-amended soils. **Catena**, v. 101, p.188-196, 2013.

POKROVSKY, O. S; PROBST, A; LEVIEL, E. Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, n. 1, p.358-366, fev. 2012.

RAO, S.M; GAURAVE, K.; SARVANAN, A. Lead retention by soils at field moisture contents. **Soil and Sediment Contamination**, v. 22, n. 1, p.208-222, 2013.

RAZEK, A.A.A.E. The mobility and speciation of lead and cadmium in Bahr El Baqar region, Egypt. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p.685-691, 2014.

RIEUWERTS, J. S. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 19, n. 2, p.75-85, 2007.

ROONEY, C.P; McLAREN R.G. Control of lead solubility in soil contaminated with lead shot: Effect of soil pH. **Environmental Pollution**, v. 149, n.2, p.149-167, 2007

SAHA, U K; TANIGUCHI, S; SAKURAI, K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 1, p.117-128, jan. 2002.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT Procedure guide for personal computers**. 5. ed. Cary, NC: SAS Inst, 1999.

SASTRE, J; RAURET, G; VIDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption e desorption parameters of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v. 140, n. 2, p.322-339, abr. 2006.

SAUVÉ, S; MCBRIDE, M; HENDERSHOT, W. Soil solution speciation of lead(II): effects of organic matter and ph. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, n. 3, p.618-621, maio 1998.

SERRANO, S; GARRIDO, F; CAMPBELL, C. G. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. **Geoderma**, v. 124, n. 1, p.91-104, mar. 2005.

SERRANO, S.; O'DAY, P. A.; VLASSOPOULOS, D. GARRIDO, F. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 1, p.543-558, 2009.

SHAHEEN, S.M. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. **Geoderma**, v. 153, n. 1-2, p.61-68, out. 2009.

SHAHEEN, S.M.; TSADILAS, C.D.; RINKLEBE, J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 202, n. 201, p.43-56, Oct. 2013.

SI, Y.; XIANG, Y.; TIAN, C. Complex interaction and adsorption of glyphosate and lead in soil. **Soil and Sediment Contamination**, v. 22, p.72-84, 2013.

SILVA, M. L. S.; TREVIZAM, A. R.; VITTI, G. C. Copper and zinc quantification in contaminated soil as evaluated by chemical extractants. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 65, n. 6, p.665-673, dez. 2008.

SILVEIRA, M. L. A; ALLEONI, L. R. F; GUILHERME, L. R. G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 4, p.793-806, dez. 2003.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5M NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Minerals**, London, v. 26, p. 463-472, 1991.

SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO<sub>3</sub> and exchangeable ions. **Geoderma**, Amsterdam, v. 5, p. 219-227, 1971.

Soil Survey Staff. **Keys to Soil Taxonomy**. 10. ed. Washington: USDA, 2010. 372 p.

SOUZA JUNIOR, I. G. de. **Mineralogia da fração argila e a distribuição de elementos-traço associados aos óxidos de ferro do horizonte B de solos do estado do Paraná**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009. 168 p. (Tese de Doutorado)

SOUZA JUNIOR, I.G. de; COSTA, A.C.S. da. Mineralogia da fração argila desferrificada de Latossolos paranaenses. In: REUNIÃO PARANAENSE DE CIÊNCIA DO SOLO, 2015, Cascavel. **Anais...** Cascavel: Unioeste, 2015.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: University Oxford Press, 2008. 329p.

STAUNTON, S. Usefulness and limitations of the distribution coefficient,  $K_d$ , in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 15., Wroclaw, Poland, 2001. **Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment**. Wroclaw, Poland : Polish Society of Humic Substances (PTSH), 2001. p.49-50.

STEINNES, E. Chemical behaviour of lead in soil. In: ALLOWAY, Brain J. **Heavy Metals in Soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 2013. p. 398.

STEVENSON F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: Jonh Willey & Sons, 1982. 512p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry genesis composition and reactions**. 2.ed. New York : Jonh Willey & Sons, 1994. 496p.

TRIVEDI, P.; DYER, J.; SPARKS, D.L. Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p.908-914, 2003.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soil with variable and permanent charge minerals: I Theory. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p.250-252, 1980.

UGOCHUKWU, N.; MOHAMED, I.; IQBAL, J.; FU, Q. Impacts of inorganic ions and temperature on lead adsorption onto variable charge soils. **Catena**, v. 109, p.103-109, abr. 2013.

USMAN, A. R. A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. **Geoderma**, v. 144, n. 1, p.334-343, jan. 2008.

VEGA, F. A; COVELO, E. F; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 1, p.582-592, fev. 2006.

VEGA, F. A; COVELO, E. F; ANDRADE, M. L. Influence of mineral and organic components on copper, lead, and zinc sorption by acid soils. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 42, n. 14, p.2167-2173, Dec. 2007.

VEGA, F. A; COVELO, E. F; ANDRADE, M. L. A versatile parameter for comparing the capacities of soils for sorption and retention of heavy metals dumped individually or together: Results for cadmium, copper and lead in twenty soil horizons. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 327, n. 1, p.275-286, ago. 2008.

VILAR, C. C. **Interação entre atributos físicos, químicos e mineralógicos com a capacidade máxima de adsorção de fósforo e chumbo de amostras do horizonte a e b de**

**Latossolos do Estado do Paraná tratadas com calcário e fosfato.** Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010. 159 p. (Dissertação de Mestrado)

ZHANG, F.; Ou, X. Competitive adsorption and desorption of copper and lead in some soil of North China. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v.6, n. 4, p. 484-492, 2012

ZHAO, Y.; XU, X.; SUN, W.; HUANG, B.; DARILEK, J. L.; SHI, X. Uncertainty assessment of mapping mercury contaminated soils of a rapidly industrializing city in the Yangtze River Delta of China using sequential indicator co-simulation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.138 n.1-3, p. 343–355, 2008.

WAHBA, M.M; ZAGHLOUL, A.M. Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil minerals. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 3, n. 6, p.421-426, 2007.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B.; WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. **Environmental Pollution**, v. 189, p.98-110, fev. 2014.

WHITTING, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part I. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 331-362.

YANG, J.; YANG, X.; HE, Z.L. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. **Environmental Pollution**, v. 143, p.9-15, 2006.

YU, T.R.; SUN, H.Y. & ZHANG, H. Specific adsorption of cations. In: YU, T.R., ed. **Chemistry of variable charge soils**. New York, Oxford University Press. 1997, p.140-174.

YU, S; He, Z L; HUANG, C. Y. Adsorption–desorption behavior of copper at contaminated levels in Red Soils from China. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 4, p.1129-1136, jul. 2002.

ANEXO A- Variação do pH com relação as doses em ml de HNO<sub>3</sub> ou NaOH 1M adicionados nos horizontes A e Bw dos Latossolos.

