

# SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

## EXTRAÇÃO FRACIONADA DE METAIS PESADOS EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO<sup>(1)</sup>

P. C. GOMES<sup>(2)</sup>, M. P. F. FONTES<sup>(3)</sup>,  
L. M. da COSTA<sup>(3)</sup> & E. de S. MENDONÇA<sup>(3)</sup>

### RESUMO

Amostras dos horizontes A e B de um latossolo vermelho-amarelo húmico textura muito argilosa foram incubadas em solução de sais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os objetivos de adaptar método de extração fracionada de metais e avaliar os seus comportamentos nas formas solúvel, trocável, ligados à matéria orgânica, aos óxidos de Al e Fe e residual do solo. O ensaio foi desenvolvido em casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa, no período de 27 de março a 26 de setembro de 1994. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, em esquema fatorial 2 x 2, com três repetições. Os tratamentos consistiram de dois horizontes e duas doses de metais. Após 17 horas de incubação, as amostras foram secas ao ar, homogêneas, passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha e guardadas em sacos plásticos para posterior extração dos metais. Em seguida, foram submetidas ao método de extração fracionada, com avaliação do tratamento com NaOH, para caracterizar a forma óxidos de Al. A extração fracionada mostrou-se adequada para estudos do comportamento de metais no solo. O Cd foi encontrado, principalmente, nas formas solúvel e trocável, e o Cr, nas formas químicas mais estáveis, ligado aos óxidos de Fe e residual. O Cu foi o metal que apresentou maior afinidade pelos óxidos de Fe, e o Pb, pela matéria orgânica. O Ni foi encontrado, principalmente, na forma residual e apresentou menor afinidade pela matéria orgânica. O estudo do Zn foi inviabilizado pela contaminação dos extratos guardados em frascos com tampas de borracha. É necessário desenvolver ou adaptar métodos para caracterização de metais associados aos óxidos de Fe e de Al.

**Termos de indexação:** Extração fracionada, metal pesado, latossolo, óxidos de Fe e de Al.

**SUMMARY:** *FRACTIONAL EXTRACTION OF HEAVY METALS FROM RED-YELLOW LATOSOL*

*Samples of A and B horizons of a humic red-yellow latosol with a clayey texture were incubated in salt solutions of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn under greenhouse conditions at the*

<sup>(1)</sup> Parte do trabalho de tese de doutorado apresentada, pelo primeiro autor, ao Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas - UFV. Apresentado no XII Congresso Latino-Americano de Ciência do Solo, Águas de Lindóia (SP), 04 a 08 de agosto de 1996. Apoio financeiro FAPEMIG. Recebido para publicação em novembro de 1996 e aprovado em setembro de 1997.

<sup>(2)</sup> Pesquisador da EMBRAPA/CNPq, Rua Jardim Botânico, 1024. CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). Bolsista da CAPES.

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa. CEP 36571-000 Viçosa (MG). Bolsista do CNPq.

*Universidade Federal de Viçosa, Brazil, from March to September 1994. The main objectives were to adapt a method for fractional extraction of metals and to evaluate their behavior in soluble, exchangeable, bound to organic matter, bound to Al oxides, bound to Fe oxides, and residual forms. The experiment consisted of two horizons and two concentrations of metal, arranged in a randomized block design with three replications. After 17 hours of incubation, the samples were air dried, homogenized, passed through a 2 mm sieve and stored in plastic bags for subsequent extraction of the metals. The samples were subjected to the methodology of fractional extraction and the evaluation of the treatment with NaOH to characterize the oxides of Al was made. The fractional extraction showed to be adequate for studying the behavior of heavy metals in soil. The Cd was found mainly in the soluble and exchangeable forms and Cr in the more stable chemical forms (bound to Fe oxides and residual); Cu and Pb presented highest affinities towards Fe oxides and organic matter, respectively. Ni was found mainly in the residual form and showed lower affinity for organic matter. The study of Zn behavior was not possible, due to the contamination of extracts stored in flasks with rubber caps. There is still a need to improve a methodology to characterize metals associated with Fe and Al oxides.*

*Index terms: fractional extraction, heavy metals, latosol, Fe and Al oxides.*

## INTRODUÇÃO

Com base no método de fracionamento desenvolvido por Tessier et al. (1979), diversos trabalhos têm sido realizados na identificação das formas químicas em que os metais pesados ocorrem nos solos. Os métodos de fracionamento fornecem informações a respeito das frações químicas, proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico, sendo as formas, espécie de metal que um reagente deve extrair, inferidas das primeiras. Existem algumas imperfeições, pois metais associados à mesma forma química podem não ser totalmente extraídos por um reagente específico (Rudd et al., 1988).

O método de extração fracionada, desenvolvido por Tessier et al. (1979), divide os metais nas seguintes frações: trocável ( $\text{MgCl}_2$  a pH 7,0); ligados ao carbonato ( $\text{NaOAc}/\text{HOAc}$  a pH 5,0); ligados aos óxidos de Fe e de Mn ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  em  $250 \text{ g L}^{-1}$  de ácido acético a pH 2,0); ligados à matéria orgânica ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  a pH 2,0 e, em seguida,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) e residual ( $\text{HF}/\text{HClO}_4$ ). Esses autores ressaltaram algumas imperfeições: (a) o método foi utilizado para amostras de sedimentos; (b) o extrator cloreto de magnésio não retirou todos os metais considerados trocáveis; (c) a fração hidrocloreto de hidroxilamina em ácido acético pode ter extraído parte dos metais ligados à matéria orgânica, e (d) a água oxigenada, em razão da oxidação incompleta da matéria orgânica, pode ter contribuído para aumentar a quantidade dos metais na forma residual. Mann & Ritchie (1993) empregaram o seguinte método de extração fracionada para Cd, em amostras de solos: solúvel ( $\text{KCl}$ ); trocável ( $\text{BaCl}_2$ ); ligados à matéria orgânica ( $\text{NaClO}$  a pH 8,5); ligados aos óxidos de Fe (oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico a pH 3,0); e residual ( $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$  e  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ ). Considerando as características de solos desenvolvidos sob clima tropical, tal método apresenta as seguintes vantagens em relação ao anterior: substituição do extrator  $\text{MgCl}_2$  e eliminação da forma ligada ao carbonato. O  $\text{BaCl}_2$ , usado em uma concentração menor, 0,1 em vez de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , diminui os riscos de precipitação dos metais com o ânion

cloreto; inversão da ordem de extração das formas ligadas aos óxidos e à matéria orgânica, conforme proposto por Miller et al. (1986) e substituição do extrator  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\text{NaClO}$ , segundo Shuman (1985). O  $\text{NaClO}$ , comparativamente a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é mais eficiente na oxidação da matéria orgânica (Gibbs, 1973) e não ataca os óxidos de Mn (Miller et al., 1986).

Nos solos sob clima tropical, os óxidos de Fe e de Al exercem importante papel no comportamento dos metais pesados. A adsorção desses metais aos óxidos de Al pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes com a OH e/ou O na superfície desses colóides (Hsu, 1989). Por outro lado, os métodos de fracionamento não separam os metais associados aos óxidos de Al. Com base no trabalho de Kämpf & Schwertmann (1982), verifica-se a possibilidade de solubilizar os óxidos de Al pela extração com NaOH. Esses autores observaram remoção total de gibbsita, deixando goethita e caulinita, praticamente, inalteradas.

Este trabalho teve por objetivos: adaptar o método descrito por Mann & Ritchie (1993) para extração de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de um latossolo muito argiloso; avaliar a eficiência de extração com NaOH para caracterizar a forma ligada aos óxidos de Al, com base no trabalho de Kämpf & Schwertmann (1982), e observar o comportamento dos metais nas diferentes frações químicas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de um latossolo vermelho-amarelo húmico (LVH) foram coletadas no município de Realeza (MG), secas ao ar, homogeneizadas, passadas em peneira de 4 mm de abertura de malha e caracterizadas química, física e mineralogicamente (Quadro 1).

O ensaio foi desenvolvido em casa de vegetação, no período de 27 de março a 26 de setembro de 1994. O delineamento experimental foi blocos ao acaso, em esquema fatorial  $2 \times 2$ , com três repetições. Os

**Quadro 1. Características químicas, físicas e mineralógicas das amostras dos horizontes A e B de um latossolo vermelho-amarelo húmico**

Característica	Horizontes	
	A	B
pH em água (1:2,5)	5,4	4,8
Al <sup>3+</sup> , mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> (1)	0,0	7,0
Ca <sup>2+</sup> , mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> (1)	8,0	1,0
Mg <sup>2+</sup> , mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> (1)	0,0	0,0
K, mg dm <sup>-3</sup> (2)	17,0	1,0
P, mg dm <sup>-3</sup> (2)	2,4	0,8
Cd total, mg dm <sup>-3</sup> (3)	1,1	0,6
Cr total, mg dm <sup>-3</sup> (3)	29,9	32,3
Cu total, mg dm <sup>-3</sup> (3)	8,4	6,2
Ni total, mg dm <sup>-3</sup> (3)	22,5	17,6
Pb total, mg dm <sup>-3</sup> (3)	16,9	16,9
Zn total, mg dm <sup>-3</sup> (3)	60,5	62,5
H + Al, mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> (4)	129,0	15,0
Soma de bases, mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	8,4	1,0
CTC efetiva, mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	8,4	8,0
CTC total, mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> (1)	137,4	16,0
Saturação de bases, (%)	6,1	6,4
Saturação de Al, (%)	0,0	87,2
Carbono Orgânico, g kg <sup>-1</sup> (5)	46,0	5,1
Fe citrato-ditionito, g kg <sup>-1</sup> (6)	52,7	76,1
Fe oxalato, g kg <sup>-1</sup> (6)	2,6	0,1
Densidade aparente, kg dm <sup>-3</sup>	1,1	1,1
Areia grossa, g kg <sup>-1</sup> (7)	12,0	9,0
Areia fina, g kg <sup>-1</sup> (7)	10,0	7,0
Silte, g kg <sup>-1</sup> (7)	8,0	19,0
Argila, g kg <sup>-1</sup> (7)	70,0	65,0
Capacidade de campo, m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> (8)	36,0	32,0
Minerais da fração argila <sup>(9)</sup>	Ct, Gb, Gt e Ht	Ct, Gb, Gt e H

(1) Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (Defelipo & Ribeiro, 1981). (2) Extrator Mehlich-1 (Defelipo & Ribeiro, 1981). (3) Extrator HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF e HCl (Mann & Ritchie, 1993). (4) Extrator acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 7 (Defelipo & Ribeiro, 1981). (5) Método Walkley e Black (EMBRAPA, 1979). (6) Extratores citrato-ditionito e oxalato (Jackson, 1979). (7) Método da pipeta (EMBRAPA, 1979). (8) Método da coluna transparente (Fernandes & Sykes, 1968). (9) Difrátogramas de raios-x da fração argila (Jackson, 1979). Ct = caulinita, Gb = gibbsita, Gt = goethita e Ht = hematita.

tratamentos consistiram de dois horizontes, A e B, e duas doses de metais, D2 e D3 (Quadro 2). As doses adicionadas foram definidas em pré-teste de adsorção, com o objetivo de obter os metais associados às formas solúvel, trocável, ligados à matéria orgânica, aos óxidos de Al, aos óxidos de Fe e residual do solo.

As unidades experimentais corresponderam a sacos plásticos, parcialmente abertos, com volume de solo de 0,1 dm<sup>3</sup>. As amostras foram incubadas com solução de sais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, nas formas CdCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, respectivamente. Foram adicionados

a cada unidade experimental 20 mL da solução de metais, ajustada a pH 2,7, e, em seguida, acrescentou-se água deionizada até atingir a capacidade de campo. Durante o período de incubação, a umidade das amostras foi mantida entre 70 e 100% da capacidade de campo. As condições de maior umidade e temperatura tiveram por objetivo favorecer o processo de difusão (Schwertmann & Taylor, 1989).

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

O fracionamento dos metais foi realizado, conforme método proposto por Mann & Ritchie (1993), com as seguintes adaptações: (a) quantificação das amostras com base em volume (1 cm<sup>3</sup> em vez de 1 g), para facilitar a comparação dos resultados, em razão da variação dos valores de densidade aparente dos solos; (b) diluição do extrato da forma solúvel, com solução diluída de ácido nítrico, a fim de permitir a leitura de maior número de elementos e aumentar o tempo de conservação dos extratos; (c) alteração da relação solo:solução da forma óxidos de Fe de 1:40 para 1:20, em razão do menor volume dos frascos utilizados na extração; (d) adição de solução de ácido nítrico aos extratos das frações hipoclorito de sódio e oxalato de amônio, deduzido de Shuman (1985), a fim de possibilitar a dosagem dos metais diretamente no extrato, dispensando o uso do copinho de teflon utilizado por Manning (1975), Simmons & Plues-Forter (1977) e Mann & Ritchie (1993); e (e) avaliação do tratamento com NaOH, com base em Kämpf & Schwertmann (1982), para caracterizar a forma ligada aos óxidos de Al.

**Quadro 2. Doses de metais aplicadas nas amostras dos horizontes A e B de um latossolo vermelho-amarelo húmico**

Metal	Dose	
	D2	D3
	mg dm <sup>-3</sup>	
<b>Horizonte A</b>		
Cd	2,4	7,2
Cr	132	396
Cu	72	216
Ni	36	108
Pb	96	288
Zn	24	72
<b>Horizonte B</b>		
Cd	1,6	3,6
Cr	88	198
Cu	48	108
Ni	24	54
Pb	64	144
Zn	16	36

O esquema detalhado da extração fracionada dos metais é apresentado na figura 1. Considerações importantes: (a) centrifugar, no mínimo, a 2.000 rpm por 20 min e filtrar em papel filtro rápido; (b) após cada fração, lavar o resíduo com 5 mL de água deionizada, centrifugar e descartar o sobrenadante; (c) ajustar o pH da solução de NaClO imediatamente antes do uso, por ser ele instável a pH 8,5 (Shuman, 1985); (d) usar ditionito de sódio como redutor na fração OFe é inviável, em razão de problemas de contaminação das amostras com Zn e precipitação dos metais na forma de sulfeto (Shuman, 1982); (e) fazer curvas-padrão para cada elemento químico e cada fração, a fim de minimizar o efeito-matriz. Para a fração NaClO, as curvas foram preparadas em solução  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl a pH 8,5, em razão da precipitação do Pb, possivelmente com o ânion  $\text{ClO}^-$ ; e (f) guardar os extratos, a  $4^\circ\text{C}$ , de preferência, em frasco plástico, para evitar a adsorção dos metais.

A leitura dos metais das diversas frações químicas foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica AAS3 Carlzeiss Jena, em chama ar/acetileno, exceto para o elemento Cr, que foi em chama óxido nitroso/acetileno, e o teor total de todos os metais, em espectrofotômetro CG AA 7000 BC/ABC, em chama ar/acetileno. Para avaliar os tratamentos, aplicaram-se análises de variância e teste F, por meio do sistema de análises estatísticas (SAEG-UFV).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Distribuição dos metais nas frações químicas

A porcentagem dos metais nas diversas frações químicas, em relação à soma das frações, em amostras dos horizontes A e B de um LVH, variou com o elemento considerado (Figura 2).

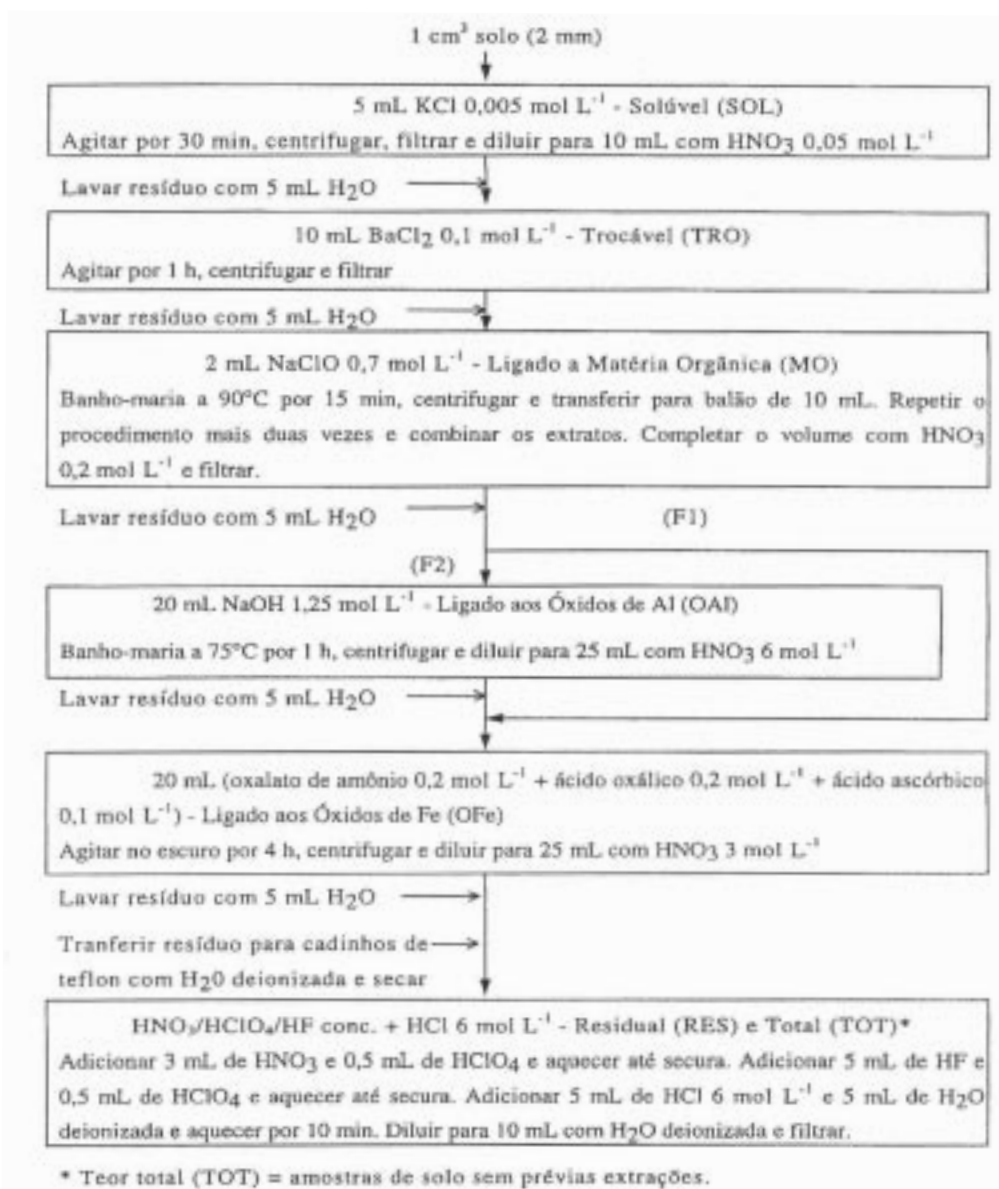


Figura 1. Esquema de extração fracionada de metais, na ausência (F1) e na presença (F2) da fração OAl. Adaptado de Mann & Ritchie (1993).

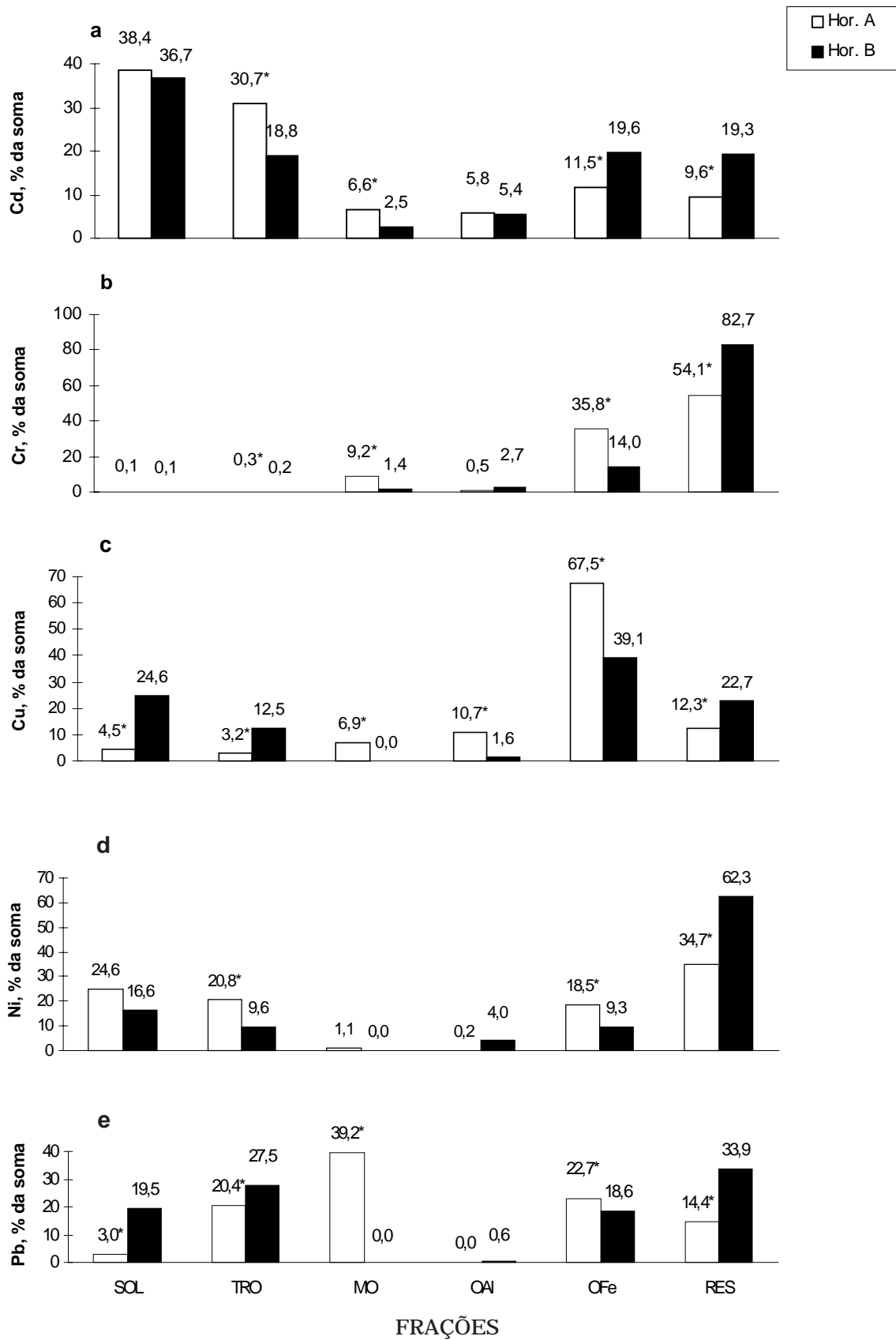


Figura 2. Frações de Cd (a), Cr (b), Cu (c), Ni (d) e Pb (e) solúvel (SOL), trocável (TRO), ligados à matéria orgânica (MO), aos óxidos de Al (OAI), aos óxidos de Fe (OFe) e residual (RES), em relação à soma, em amostras dos horizontes A e B de um LVH. Valores seguidos de asterisco, \*, dentro de cada fração, são, significativamente, diferentes pelo teste F, ao nível de 5%.

É evidente a maior distribuição de Cd (Figura 2a) nas frações Cd - KCl (SOL) e Cd - BaCl<sub>2</sub> (TRO). O extrator KCl 0,005 mol L<sup>-1</sup> deve extrair os metais presentes na solução do solo, e o BaCl<sub>2</sub>, 0,1 mol L<sup>-1</sup>, os retidos por forças eletrostáticas nas cargas negativas das argilas e da matéria orgânica do solo, por meio de reações de troca (Mann & Ritchie, 1993). Segundo Tyler et al. (1989), o Cd apresenta maiores riscos de poluição. Comparando sua distribuição nos horizontes A e B, verificam-se maiores percentuais de Cd nas frações TRO e Cd - NaClO (MO) para as amostras do horizonte A, possivelmente em razão do maior número de cargas negativas disponíveis nesse horizonte. Por outro lado, nas amostras do horizonte B, quantidades consideráveis de Cd foram extraídas pelas frações Cd - oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico (OFe) e Cd - HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/HF/HCl (RES), demonstrando a importante participação dos óxidos de Fe e das argilas silicatadas na adsorção desse metal em solos com baixo teor de matéria orgânica. Os extratores oxalato de amônio e ácido oxálico extraem os metais ligados, principalmente, aos óxidos mal cristalizados de Fe, de Mn e de Al, por meio de reações de complexação, e o ácido ascórbico, por redução dos óxidos cristalinos de Fe (Shuman, 1985). O tratamento com ácidos concentrados proporciona total oxidação e dissolução da fase sólida do solo. Dos elementos estudados, ligados aos óxidos de Fe e residual (Figura 2b), o Cr foi o que se associou às formas químicas mais estáveis. Os extratos guardados em frascos com tampas de borracha foram contaminados com Zn, inviabilizando o estudo deste elemento.

Os menores valores de Cr, Cu, Ni e Pb na fração OFe para as amostras do horizonte B (Figuras 2b,c,d,e) podem estar relacionados com dois aspectos: (i) a extração com NaOH, fração OAl, pode ter diminuído a eficiência de extração da fração OFe, pela elevação dos valores de pH, pois a lavagem do resíduo não é perfeita. Le Riche & Weir (1963) observaram maior poder de extração do oxalato de amônio a pH 3,3 em relação a pH 7,0, possivelmente em razão da maior força de ligação dos metais à fase sólida do solo, sob condições neutras. Valores de pH próximos da neutralidade favorecem a adsorção específica (Hsu, 1989). Esse efeito, provavelmente, foi mais acentuado no horizonte B, em razão de seu menor poder tamponante, e (ii) o maior teor de Fe mal cristalizado (Quadro 1) pode ter favorecido a adsorção nas amostras do horizonte A. Shuman (1977) observou adsorção em óxidos mal cristalizados de Fe e de Al dez vezes maior do que em óxidos cristalinos. Com base em (i), verifica-se o incremento da fração RES em decorrência da diminuição da fração OFe, principalmente para as amostras do horizonte B, em que os óxidos exercem importante papel na adsorção dos metais. Portanto, a fração RES deve ter extraído os metais da forma residual, associados às argilas silicatadas, sobretudo os ligados aos óxidos de Fe cristalinos que não foram extraídos pela fração OFe.

O Cu foi encontrado, principalmente, na fração OFe (Figura 2c). Os maiores percentuais observados nas frações SOL e TRO, para as amostras do horizonte B,

e na fração MO, para o horizonte A, estão diretamente relacionados com a maior complexação do Cu com a matéria orgânica no horizonte superficial. Tais resultados indicam maior disponibilidade de Cu no horizonte B. Comportamento semelhante foi observado para o Pb (Figura 2e).

Verificaram-se, também, maiores percentuais de Cu na fração Cu - NaOH (OAl) para o horizonte A (Figura 2c), por não ter sido total a eficiência de oxidação da matéria orgânica pelo hipoclorito de sódio, haja vista a coloração amarronzada apresentada pelos extratos da fração OAl, das amostras desse horizonte. O Cu, mais fortemente ligado à matéria orgânica, possivelmente na forma de complexos (Schnitzer, 1969), deve ter sido extraído após o tratamento com NaOH. Portanto, a fração OAl, que deveria extrair os metais associados aos óxidos de Al, principalmente a gibbsita, está extraíndo, também, aqueles fortemente ligados à matéria orgânica, não extraídos pela fração MO. Considerando o baixo teor de carbono orgânico do horizonte B (Quadro 1), espera-se que parte considerável dos metais extraídos pela fração OAl, nas amostras desse horizonte, seja oriunda da gibbsita.

A análise das frações MO e OAl indica que o Pb (Figura 2e) teve maior afinidade pela matéria orgânica comparativamente ao Cu (Figura 2c); contudo, os complexos Cu - matéria orgânica mostraram-se mais estáveis. Schnitzer (1969) verificou reação do elemento Cu com os grupos COOH e OH - fenólicos, simultaneamente, formando complexos altamente estáveis.

O maior percentual de Ni foi observado na fração RES (Figura 2d), indicando forte associação aos óxidos e às argilas. Notou-se, também, pequena afinidade do Ni pela matéria orgânica.

O método de extração detectou diferenças entre os tratamentos que variaram de acordo com o metal e com a fração considerada (Quadro 3). De maneira geral, o incremento da dose adicionada proporcionou aumento na quantidade de metais extraída pelas frações químicas correspondentes às formas de maior afinidade de cada metal. Para o Cd, houve maiores diferenças nas frações SOL e TRO com o aumento da dose adicionada, indicando que o Cd associa-se à fase sólida do solo, principalmente por reações de troca; para o Cr, observou-se maior incremento nas formas ligadas aos óxidos de Fe e residual; para o Cu, na forma ligada aos óxidos de Fe, e, para o Pb, na forma ligada à matéria orgânica, nas amostras do horizonte A, e, na forma trocável, nas amostras do horizonte B. A menor competitividade do Ni e do Cd, em relação aos elementos Cr, Cu e Pb (Amaral Sobrinho, 1993), acarretou maior incremento dos primeiros nas formas solúvel e trocável.

Os teores dos metais nas frações SOM (solúvel + trocável + matéria orgânica + óxidos de Al + óxidos de Fe + residual) e TOT (teor total) apresentaram variações em função das doses adicionadas e dos horizontes estudados, conforme o esperado (Quadro 3). Por outro lado, as diferenças verificadas entre os valores dessas frações podem estar relacionadas com o possível

**Quadro 3. Frações de Cd, Cr, Cu, Ni e Pb em função da aplicação de duas doses de metais, em amostras dos horizontes A e B de um latossolo vermelho-amarelo húmico**

Doses	Horizontes	Solúvel	Trocável	Ligado a matéria-orgânica	Ligado aos óxidos de Al	Ligado aos óxidos de Fe	Residual	Soma das frações	Teor total
<b>Cd, mg dm<sup>-3</sup></b>									
D2	A	0,6	1,4	0,3	0,4	0,8	0,6	4,1	3,8
D3	A	4,1*	2,4*	0,5*	0,4	0,6	0,6	8,6*	8,9*
D2	B	0,7	0,5	0,1	0,1	0,6	0,6	2,6	3,6
D3	B	1,9*	0,8*	0,1	0,3	0,8	0,7	4,6*	5,9*
<b>Cr, mg dm<sup>-3</sup></b>									
D2	A	0,3	0,9	27,9	1,8	100,9	261,0	392,8	168,4
D3	A	1,2*	2,7*	69,3*	4,1	276,3*	308,2	661,8*	401,7*
D2	B	0,1	0,1	4,9	3,8	34,4	282,5	325,8	110,3
D3	B	0,8*	1,8*	6,7	17,8	76,3*	371,5*	474,9*	203,8*
<b>Cu, mg dm<sup>-3</sup></b>									
D2	A	0,2	0,7	3,9	9,2	70,9	19,1	104,0	74,9
D3	A	15,1*	10,0*	19,5*	26,8*	155,6*	22,1*	249,1*	278,3*
D2	B	6,9	6,0	nd	0,8	26,3	17,5	57,5	49,7
D3	B	37,9*	16,9*	nd	2,2	45,0*	23,9*	125,9*	94,4*
<b>Ni, mg dm<sup>-3</sup></b>									
D2	A	8,9	14,6	1,4	0,2	13,5	39,9	78,5	77,5
D3	A	44,7*	30,7*	1,0	0,3	26,9*	35,7	139,3*	128,0*
D2	B	8,7	6,1	nd	3,6	6,1	51,7	76,2	51,6
D3	B	22,3*	11,7*	nd	3,8	11,2*	64,1	113,1*	80,0
<b>Pb, mg dm<sup>-3</sup></b>									
D2	A	0,3	15,5	45,5	nd	29,5	27,4	118,2	101,2
D3	A	12,8*	71,2*	121,0*	nd	66,7*	34,0	305,7*	245,6*
D2	B	5,2	14,8	0,1	0,1	14,6	27,6	62,4	73,6
D3	B	30,8*	36,0*	nd	1,0	19,9	35,0	122,7*	136,5*

\* Médias seguidas de asterisco para doses, dentro de cada horizonte, são, significativamente, diferentes pelo teste de F, ao nível de 5%. nd Não detectado.

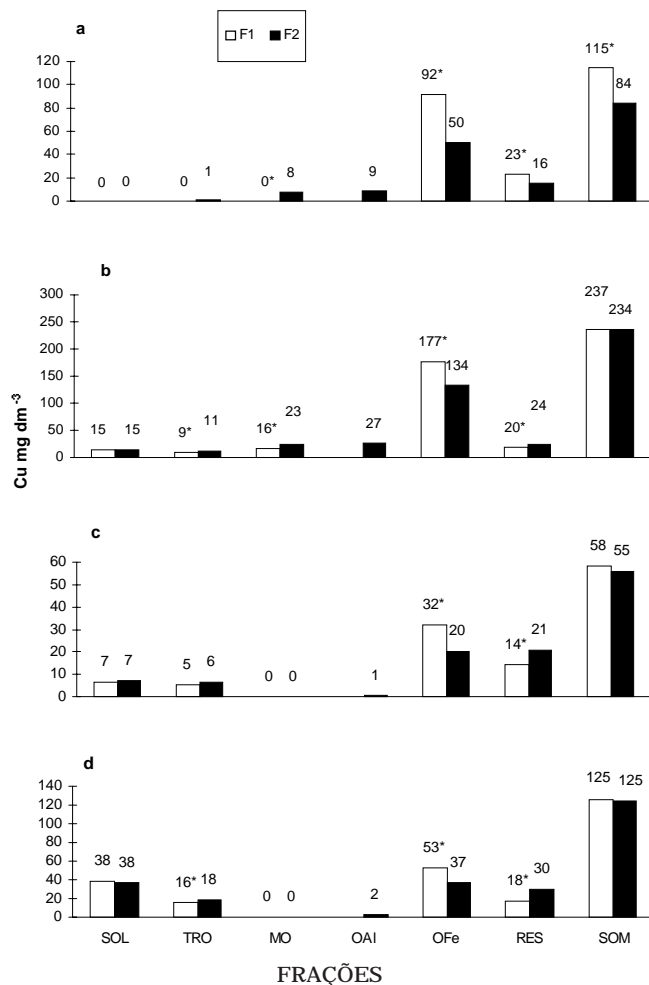
incremento da fração SOM decorrente da lavagem imperfeita do resíduo, após cada extração e, para o Cr, que apresentou valores da fração TOT bem menores que a fração SOM, acrescenta-se o fato de as leituras dessas frações terem sido feitas em espectrofotômetros com tipos de chama diferentes. Esse fato, apesar de ter prejudicado a comparação dos resultados, ressaltou a importância de se fazer a leitura dos metais em espectrofotômetros bem ajustados, no que diz respeito a tipos de chama e lâmpadas de cátodo oco em boas condições.

#### **Avaliação do tratamento com NaOH para caracterização da forma ligada aos óxidos de Al**

Os metais associados aos óxidos de Al foram avaliados pela solubilização da gibbsita por meio de tratamento com NaOH, com base em Kämpf & Schwertmann (1982). Observou-se baixa quantidade de Cu extraído pela fração OAl, comparativamente à

das frações OFe e RES (Figura 3). Esses resultados revelam maior adsorção de Cu aos óxidos de Fe e às argilas silicatadas do que aos óxidos de Al. Entretanto, registra-se a necessidade de avaliar a eficiência da extração da fração OAl em solos com diferentes teores de gibbsita.

Comparando a distribuição de Cu, na ausência (F1) e na presença (F2) da fração OAl, verificou-se, também, menor eficiência da fração OFe no fracionamento F2, possivelmente em razão da elevação do pH do resíduo após o tratamento com NaOH. Comportamento semelhante foi observado, também, para os metais Cr e Pb (Gomes, 1996). Esses resultados indicam que a inversão da ordem de extração das frações OAl e OFe pode reduzir, em parte, esse problema. Outro indicativo da baixa eficiência de extração da fração OFe, mesmo quando não se fez o tratamento com NaOH, fracionamento F1, foi a cor amarelada apresentada pelos extratos da fração RES, o que demonstrou baixa eficiência do ácido ascórbico na redução dos óxidos de Fe cristalinos.



**Figura 3. Frações de Cu solúvel (SOL), trocável (TRO), ligados à matéria orgânica (MO), aos óxidos de Al (OAl), aos óxidos de Fe (OFe), residual (RES) e soma das frações (SOM), na ausência (F1) e na presença (F2) da fração OAl, em amostras dos horizontes A, doses 2 (a) e 3 (b) e B, doses 2 (c) e 3 (d), de um LVH. Valores seguidos de asterisco, \*, dentro de cada fração, são, significativamente, diferentes pelo teste F, ao nível de 5%.**

A alteração da relação solo:solução da fração OFe, de 1:40 para 1:20, feita no presente trabalho, reduziu, ainda mais, a eficiência de extração da mistura oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico, razão por que devem ser utilizados tubos de centrifuga de maior volume, 50 mL, para eliminar esse problema. A quantidade de ácido ascórbico da fração OFe, 0,1 mol L<sup>-1</sup>, provavelmente, reduziu pequena porção dos óxidos de Fe cristalinos das amostras do LVH. O incremento da fração RES, em decorrência da diminuição da fração OFe pôde ser observado, principalmente, nas amostras do horizonte B (Figuras 3c, d). Portanto, a fração OFe dissolveu os metais associados aos óxidos de Fe mal cristalizados, e a fração RES, aqueles ligados aos óxidos de Fe cristalinos e às argilas silicatadas. A presença de Fe nos extratos da

forma residual também foi observada por Keller & Védý (1994), apesar de os solos estudados terem, no máximo, 160 g kg<sup>-1</sup> de argila. Nesse caso, a extração dos metais ligados aos óxidos de Fe, realizada com cloreto de hidroxilamina, em ácido acético 25% (v/v), também foi pouco eficiente.

Por essa razão, devem-se fazer estudos com vistas em adaptar ou desenvolver métodos para caracterização de metais associados aos óxidos de Fe e de Al, principalmente para latossolos com maior teor de argila. Nestes estudos, devem-se acompanhar as alterações dos resíduos, após cada extração, com análises de raios-x e ATD.

## CONCLUSÕES

1. A extração fracionada mostrou-se adequada para estudos do comportamento de metais no solo.
2. As modificações realizadas no método, exceto a alteração da relação solo:solução da fração OFe, mostraram-se convenientes.
3. Houve incremento da forma residual em detrimento da forma ligada aos óxidos de Fe, nas amostras submetidas ao tratamento com hidróxido de sódio.
4. Há necessidade de desenvolver e/ou adaptar métodos de extração de metais associados aos óxidos cristalinos de Fe e de Al, principalmente para solos mais intemperizados com maior teor de argila.
5. O Cd associou-se à fase sólida do solo por reações de troca e adsorção específica.
6. O Cr foi, dos elementos estudados, o que se associou às formas químicas mais estáveis.
7. O Cu foi o metal que apresentou maior afinidade pelos óxidos de Fe, e o Pb, pela matéria orgânica; no entanto, os complexos Cu-matéria orgânica mostraram-se mais estáveis.

## LITERATURA CITADA

- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho-amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 163p. (Tese de Doutorado)
- DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (metodologia). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. (Boletim, 29)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de solo. Rio de Janeiro, 1979. n.p.
- FERNANDES, B. & SYKES, J.O. Capacidade de campo e retenção de água em três solos de Minas Gerais. Rev. Ceres, Viçosa, 15:1-39, 1968.
- GIBBS, R.J. Mechanisms of trace metals transport in rivers. Science, Washington, 180:698-704, 1973.



- GOMES, P.C. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em latossolo vermelho-amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 161p. (Tese de Doutorado)
- HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEEB, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.
- JACKSON, M.L. Soil chemistry analysis, advanced course. Madison, Publicado pelo autor, 1979. 895p. (Mimeo.)
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. *Clays Clay Miner.*, Lawrence, 30:401-408, 1982.
- KELLER, C. & VÉDY, J.C. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.*, Madison, 23:987-999, 1994.
- LE RICHE, H.H. & WEIR, A.H. A method of studying trace elements in soil fractions. *J. Soil Sci.*, Oxford, 14:225-235, 1963.
- MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, Melbourne, 31:255-270, 1993.
- MANNING, D.C. Aspirating small volume samples in flame atomic absorption spectroscopy. *At. Absorpt. Newsl.*, Norwalk, 14:99-102, 1975.
- MILLER, W.P.; MARTENS, D.C. & ZELASNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 50:598-601, 1986.
- RUDD, T.; CAMPBELL, J.A. & LESTER, J.N. The use of model compounds to elucidate metal forms in sewage sludge. *Environ. Pollut.*, New York, 50:225-242, 1988.
- SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 33:75-81, 1969.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.
- SHUMAN, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 41:703-706, 1977.
- SHUMAN, L.M. Separating soil iron-and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 46:1099-1102, 1982.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, Baltimore, 140:11-22, 1985.
- SIMMONS, W.J. & PLUES-FORTER, L.A. Improved method of analysing difficult soil extracts by flame atomic absorption spectrometry-application to measurement of copper in ammonium oxalate extracts. *Aust. J. Soil Res.*, Melbourne, 15:171-175, 1977.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, Washington, 51:844-851, 1979.
- TYLER, G.; PAHLSSON, M.B.; BAATH, B.E. & TRANVIK, L. Heavy metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. A review. *Water, Air Soil Pollut.*, Dordrecht, 47:189-215, 1989.