

RETENÇÃO DE ZINCO EM SOLOS DO VALE DO AÇO MINEIRO, AFETADA PELA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, ÓXIDO DE FERRO E ÓXIDO DE MANGANÊS

Leopoldina Leonor Fagundes Muniz

Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora - 36100-000 - Juiz de Fora - MG

Cláudio Pereira Jordão, Walter Brune, José Luiz Pereira e Efraim Lázaro Reis

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

Recebido em 27/9/95; aceito em 9/5/96

RETENTION OF ZINC IN SOILS FROM VALE DO AÇO, AS AFFECTED BY THE REMOTION OF ORGANIC MATTER AND IRON AND MANGANESE OXIDES. To determine the relative importance of various soil fractions in zinc sorption, nine oxisoils were equilibrated with seven different zinc solutions in order to study zinc retention by whole soils and by soils from which the following fractions were sequentially removed: organic matter, amorphous iron oxides, crystalline iron oxides and manganese oxides. Differences in zinc retention were observed among the whole soils and those soils from which these fractions were removed. The experiment pointed out the importance of the organic matter, sand and clay contents as well as the CEC (cation exchange capacity) in relation to zinc sorption by soils.

Keywords: zinc; soil; sorption.

INTRODUÇÃO

Os solos desempenham papel fundamental no crescimento das plantas, atuando como fonte de nutrientes, os quais são considerados essenciais para sustentação de organismos e seu desenvolvimento normal. O excesso ou a escassez desses nutrientes podem resultar na inibição de seu desenvolvimento. O crescimento populacional, em muitas regiões, tem contribuído para que o nível natural de nutrientes e metais pesados varie muito, em decorrência do desenvolvimento de atividades relacionadas aos interesses econômicos, incluindo não somente as práticas agrícolas, como também a implantação de indústrias e a conseqüente liberação de grande quantidade de íons potencialmente tóxicos. Qualquer nutriente apresenta uma faixa de concentração essencial à vida dos organismos. Os elementos químicos não são ecologicamente substituíveis. Os microelementos, em especial, tornam-se tóxicos quando presentes em excesso, desequilibrando o balanço ecológico de modo pernicioso.

Assim, é necessário o controle tanto das adições de micronutrientes, por exemplo, como das fontes de descarga, para manutenção do equilíbrio ecológico.

Em síntese, os processos como intemperismo, erosão e transporte, bem como os padrões ecológicos que controlam o ciclo de metais no ambiente, têm sido alterados, em larga escala, pela atividade antropogênica. O incremento na concentração de metais no meio ambiente tem causado efeitos nocivos à saúde humana, à flora e à fauna¹.

Zinco em concentrações excessivas no solo, pode ser assimilado pelas plantas, produzindo efeitos nocivos às próprias plantas e, também, à dieta humana². Em regiões de alta concentração de zinco em solos, a vegetação apresenta-se, frequentemente, com o crescimento prejudicado e descorada, destituída de clorofila³.

O objetivo do presente estudo é verificar o comportamento das várias frações geoquímicas de solos da região do Vale do Aço mineiro frente à adsorção de zinco, e conhecer a dinâmica desse metal que, se introduzido no meio ambiente, pode ter a sua mobilidade modificada de acordo com o tipo de interação com a matéria orgânica e inorgânica, o óxido de ferro, o óxido de manganês, e de acordo com fatores como temperatura e pH.

A fim de se determinar quais frações do solo são mais importantes na adsorção de íons zinco, foram feitos experimentos em

que soluções desse metal foram adicionadas aos solos intactos e, também, aos solos em que foram extraídos, previamente, a matéria orgânica e os óxidos de ferro e manganês.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e preparação das amostras

As amostras foram coletadas na estação das chuvas, em fevereiro de 1992, nas proximidades da rodovia BR-381, entre as cidades de Rio Piracicaba e Perpétuo Socorro, em regiões próximas aos Rios Piracicaba e Doce, no Vale do Aço. As principais fontes de poluição provêm de indústrias siderúrgicas como a Cia. Belgo Mineira, em João Monlevade, a Acesita, em Timóteo, e a Usiminas, em Ipatinga (Fig. 1). Nove amostras de solo (cerca de 1 kg cada) foram coletadas entre 5 e 15 cm de

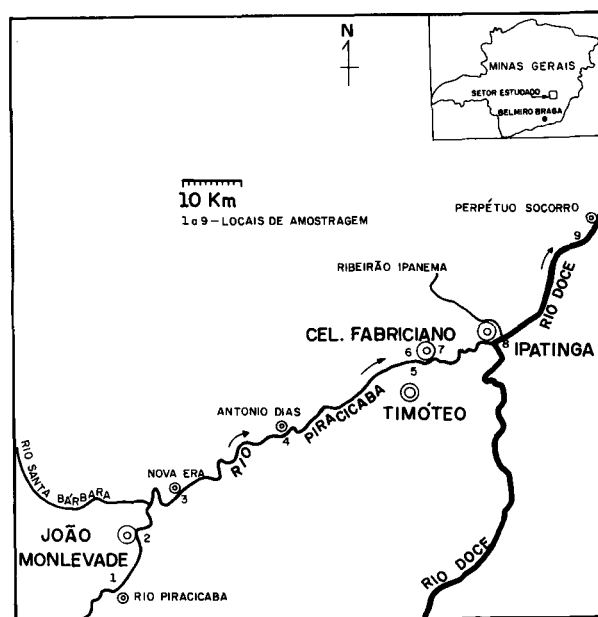


Figura 1. Sítios de amostragem (1 a 9) na região do Vale do Aço.

profundidade, com luvas de plástico, armazenadas em sacos plásticos e mantidas a 4°C durante o transporte para o laboratório.

Amostras de solos também foram coletadas nas proximidades de uma fonte de água natural, em Belmiro Braga (MG), de modo a se avaliar as concentrações metálicas em uma região não contaminada e não mineralizada, para efeitos de comparação com os solos do Vale do Aço.

As amostras foram secas ao ar, trituradas em gral de porcelana e passadas em peneiras de 80 mesh.

Aparelhagem

Para as determinações de pH, foi utilizado um potenciômetro Tecnow digital, modelo Íris-7, equipado com eletrodos de vidro e referência de Ag/AgCl, combinados.

As concentrações de zinco foram determinadas empregando-se espectrofotômetros de absorção atômica Carl Zeiss Jena, modelo AAS3, equipado com corretor de absorção de fundo ou Varian, modelo AA175. Os valores da leitura representam a média de três subamostras.

As análises mineralógicas foram obtidas em difratômetro de raio X, marca Rigaku- Geigerflex, tendo sido utilizado um tubo de radiação Co-K α ($\lambda = 1,7902$, a 35 kV e 20 mA). A exposição das amostras aos raios X se deu em ângulos θ , de 4 a 40°.

Reagentes

Todos os reagentes usados foram de grau analítico, da marca Merck ou equivalente. As soluções de zinco, em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, foram preparadas a partir de solução de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, nas concentrações de 2; 4; 8; 16; 24; 32 e 64 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Características dos solos

O pH dos solos foi medido em água (1:2,5 p/v), a capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método de Garcia-Miragaya *et al*⁴ e o carbono orgânico foi determinado pela técnica de Walkley-Black modificada⁵. O teor de matéria orgânica foi obtido multiplicando-se a percentagem de carbono orgânico por 1,72. A análise granulométrica foi feita pelo método da pipeta⁶. As concentrações de Fe, Al, Mn e Zn nos solos estudados foram obtidas através da digestão de 1 g de amostra, com solução de ácido nítrico concentrado, a quente, e posterior dissolução com uma mistura na razão 5:1 de ácido fluorídrico-ácido perclórico (v/v).

Experimentos de adsorção de zinco

As amostras de solos inteiros e os resíduos obtidos das extrações, como descritas na tabela 1, foram lavadas duas vezes com água, antes da secagem ao ar, para remoção de sais

residuais. Em seguida, foram trituradas, peneiradas (0,5 mm) e utilizadas nos experimentos de adsorção de zinco.

Foi realizado um experimento preliminar, para se evidenciar o efeito das extrações dos solos nos seus valores de pH. Tanto o solo inteiro como os solos tratados para a remoção de matéria orgânica, óxido de ferro ou óxido de manganês (0,4 g de cada) foram equilibrados por 29 horas, com 20 mL de solução 24 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de zinco (em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹), em pH 5,8 - 6,0, ajustado com solução de NaOH. Os resíduos obtidos foram submetidos ao tratamento, como descrito no parágrafo anterior, e os valores de pH foram avaliados em suspensões aquosas 1:2,5 (p/v).

As amostras do solo inteiro e as do solo sem as frações matéria orgânica, matéria orgânica e óxido de ferro amorfo, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino e matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e óxido de manganês, pesando 0,4 g cada, foram colocadas em tubos de centrífuga de polietileno de 50 mL de capacidade e equilibradas com 20 mL de solução de zinco (em Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹), contendo várias concentrações de zinco (2; 4; 8; 16; 24; 32 e 64 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O pH foi ajustado entre 5,8 e 6,0, com solução de NaOH. Foram feitas três repetições de cada tratamento com o zinco. Os tubos foram agitados durante 10 minutos, colocados em banho d'água durante 20 horas, a 25°C. Os tubos foram novamente agitados, durante 4 minutos, sendo as misturas centrifugadas e filtradas.

Os sobrenadantes foram analisados quanto à concentração de zinco por espectrofotometria de absorção atômica. A adsorção de zinco foi calculada pela diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente em solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição e características físicas e químicas dos solos

Em geral, os latossolos brasileiros apresentam características físicas de alta porosidade, baixa densidade global e estrutura granular muito estável. Usualmente, apresentam mineralogia dominada por hematita, goethita, caulinita e gibsita, o que leva a crer que a associação de óxidos de ferro com caulinita e, algumas vezes, gibsita seja responsável por tais estruturas, em que as partículas do tamanho da argila estão tão altamente agregadas que elas se comportam como partículas de areia¹¹.

Os solos em estudo neste trabalho foram constituídos essencialmente de caulinita, gibsita, goethita e hematita. Os valores encontrados de matéria orgânica, assim como da CTC, dos solos examinados são relativamente baixos, variando entre 0,5 e 2,6% e entre 0,1 e 3,7 cmol_c kg⁻¹, respectivamente, como mostrado na tabela 2.

Na tabela 3 estão apresentadas as concentrações de metais

Tabela 1. Método de extração de várias frações geoquímicas de solos

Fase das Extrações Sucessivas	Solução Extratora	Razão Solo/Solução	Condição de Extração
1. Solo Inteiro	-	-	-
2. Matéria Orgânica ⁷	NaOCl 5,3% + DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) 0,025 mol L ⁻¹	1:2,5	Banho d'água por 30 min
3. Óxido de Ferro Amorfo ⁸	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ + H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ (pH 3,0)	1:50	Agitação por 4 horas, no escuro
4. Óxido de Ferro Cristalino ⁹	Ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹ em sol. de oxalato de amônio 0,2 mol L ⁻¹ , como descrito acima	1:50	Banho d'água por 30 min
5. Óxido de Manganês ¹⁰	NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹	1:50	Agitação por 30 min

Tabela 2. Características físicas e químicas dos solos examinados

Amostra	pH	CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Carbono Orgânico (%)	Matéria Orgânica (%)	Areia	Granulometria (%)		Classe Textu- ral ^a	Tipo de Solo ^b
	(1:2,5)					Silte	Argila		
1	4,1	0,2	0,6	1,0	42	6	52	AR	LVA
2	4,3	1,4	0,5	0,9	73	10	17	FA	LVA
3	4,9	3,1	1,5	2,6	69	10	21	FAA	LVA
4	4,3	0,7	0,9	1,6	72	10	18	FA	PVA
5	4,3	0,1	0,6	1,0	91	5	4	FA	PVA
6	5,0	2,4	0,4	0,7	83	4	13	FA	PVA
7	6,4	3,7	0,9	1,6	47	13	40	AA	PVA
8	4,1	0,5	0,3	0,5	48	21	31	FAA	LVA
9	5,7	1,8	1,1	1,9	77	8	15	FA	LVA

^aAR: Argiloso-Arenoso; FA: Franco-Arenoso; FAA: Franco-Argilo-Arenoso; ^bLVA: Latossolo Vermelho Amarelo; PVA: Podzólico Vermelho Amarelo.

Tabela 3. Concentrações de metais nos solos.

Amostra	Média ^a ± DP			
	Fe (3,8) ^b	Al (7,1) ^b	Mn (600) ^c	Zn (50) ^c
BB ^d	7,1	10,8	83	63
1	12,4 ± 1,8	4,0 ± 0,3	138 ± 28	81,8 ± 7,8
2	0,1	5,5 ± 0,4	62,5 ± 4,5	63,1 ± 4,2
3	13,8 ± 3,2	7,4 ± 0,6	320 ± 17	80,2 ± 25,2
4	0,7	3,1 ± 0,7	56,7 ± 3,5	64,3 ± 3,2
5	7,2 ± 0,1	7,4 ± 0,6	218 ± 12	88,0 ± 6,3
6	2,2 ± 0,1	5,3 ± 0,2	104 ± 2,0	78,1 ± 32,3
7	11,9 ± 0,4	10,5 ± 1,5	123 ± 18	72,0 ± 1,6
8	1,5 ± 0,1	6,0 ± 0,1	167 ± 6,0	48,1 ± 3,0
9	7,8 ± 0,5	7,0 ± 0,1	287 ± 7,0	65,5 ± 2,1

^aMédia de três subamostras ± Desvio Padrão. ^bConcentração média de metais em solos (%)¹⁰. ^cConcentração média de metais em solos ($\mu\text{g g}^{-1}$)¹⁰. ^dBelmiro Braga, MG.

nos solos examinados. Como pode ser observado, várias amostras de solos mostraram concentrações de zinco, ferro e alumínio acima dos valores médios normalmente encontrados nestes materiais¹². Ferro, por exemplo, foi encontrado no solo 3 em concentração superior a quase quatro vezes seu valor típico em solos. Ao mesmo tempo, não foi observada nenhuma contaminação dos solos por manganês. Alumínio é um dos metais do solo ácido que muito prejudica o desenvolvimento das plantas. O seu efeito é muito severo em $\text{pH} < 5$, embora toxicidade tenha sido observada também em solos com pH mais elevados¹³. No entanto, quando a comparação é feita em relação ao sítio de amostragem 1 (cidade de Rio Piracicaba), localizado rio acima em relação às indústrias metalúrgicas, pode-se afirmar que a área em estudo é mineralizada, parecendo não haver portanto contaminação. Quando comparada com o sítio de amostragem não contaminado (Belmiro Braga, MG), uma região não mineralizada e não contaminada, as concentrações metálicas encontradas nos solos do Vale do Aço não parecem ter atingido valores atribuídos à poluição.

Acidez dos solos e resíduos da extração

Muitos estudos a respeito da adsorção de metais pesados pelos solos ou por adsorventes puros minerais ou orgânicos, em suspensão, têm evidenciado que o pH é a principal variável. A maioria desses estudos trata da relação entre a quantidade adsorvida e o valor de pH , para uma dada quantidade inicial adicionada à suspensão do adsorvente. A adsorção é, então, descrita adequadamente quando as isotermas são lineares¹⁴.

A quantidade de zinco complexada por ácidos húmicos é muito dependente do pH , pois o íon metálico compete com

íons hidrogênicos, pelo ligante; quando o pH diminui, há diminuição na concentração do ligante livre e na quantidade do metal complexado¹⁵.

Alguns autores¹⁶ encontraram que a adsorção de Cu, Pb, Zn, Co e Cd pela goethita aumentou com o incremento de pH . Por outro lado, a ordem de sorção em ferro amorfo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tem sido descrita como $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ ¹⁷; para McKenzie¹⁸, a seletividade encontrada foi $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$, para a hematita (Fe_3O_3); com a goethita, a ordem foi a mesma, exceto pelo fato de que cobre foi mais fortemente adsorvido que chumbo. Em geral, os mais importantes fatores que influenciam a seletividade relativa de cátions em soluções, além do pH , são a valência e o raio iônico.

A seletividade de metais e argilas e o comportamento de ácidos e bases, duros e moles, de Lewis, têm sido descritos na literatura¹⁹. O princípio ácido-base, duro-mole (HSAB), estabelece que ácido duro de Lewis prefere complexar ou reagir com bases moles. A maioria dos cátions é ácido de Lewis e a maioria dos ânions é base de Lewis. Duros indicam alta eletronegatividade, baixa polarizabilidade e pequeno tamanho iônico, enquanto o oposto é verdadeiro para íons macios. Em geral, as seqüências mencionadas anteriormente demonstram a grande afinidade de óxidos de ferro por cátions de metais duros, implicando assim, que a reatividade da superfície dos sítios de sorção dos óxidos de ferro é de caráter duro.

O pH pode influenciar a adsorção através da ionização de grupos funcionais, deslocamento do equilíbrio das reações de complexação superficial, competição com íons H_3O^+ e Al^{3+} pelas cargas negativas, e por variação na especiação do metal¹⁴.

A remoção das frações do solo foi executada por vários tratamentos, os quais alteraram o pH do solo original. A

adsorção de zinco, portanto, poderia ser afetada por variações no pH causadas pelas extrações. O tratamento com a solução de hipoclorito de sódio, em pH 8,5, por exemplo, alterou significativamente o pH do solo, que caiu em virtude da reação do NaOCl com o solo (Tabela 4). As lavagens sucessivas dos solos também devem ser consideradas como fontes de variações de pH. Portanto, o experimento preliminar, conduzido para verificar a alteração do pH das suspensões de zinco, após a remoção das diversas frações, mostrou que esse problema deveria ser contornado, o que foi conseguido pela fixação do pH de adsorção entre 5,8 e 6,0.

Tabela 4. pH das suspensões de zinco, após 20 horas de extração das frações.

Amostra	Solo Inteiro	Fração Removida		
		MO ^a	MO +FeOxa ^b	MO+FeOxa+MnOx ^c
1	5,9	5,0	4,8	4,7
2	5,6	4,8	5,3	4,1
3	5,5	5,2	4,4	4,0
4	5,7	4,7	5,4	4,6
5	5,5	5,2	4,5	4,0
6	5,4	5,8	5,3	4,3
7	6,1	5,3	5,7	4,8
8	5,3	6,0	4,8	4,6
	5,8	5,4	5,3	4,5

^aMatéria Orgânica. ^bÓxido de Ferro amorfo. ^cÓxido de Manganês.

Remoção da matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês

As informações do mecanismo de fixação do zinco pelos solos é limitada. Alguns solos contêm apreciáveis quantidades de zinco indisponível para as plantas. A adição de compostos de zinco em tais solos é, frequentemente, de pouco benefício, já que o zinco torna-se indisponível. Em muitos outros solos, um dos fatores que determina a eficiência desse elemento como fertilizante é a fixação de íons em forma não extraíveis e dificilmente disponíveis. À medida em que o pH do solo aumenta, o zinco extraível diminui, ocorrendo redução de zinco assimilável²⁰. Alguns autores encontraram uma correlação negativa significativa entre pH e o zinco extraível²¹. Outros autores estabeleceram que pH alto aparentemente reduz a fração de zinco disponível às plantas²². Por outro lado, tem sido relatado que todo zinco aplicado ao solo pode ser extraído em pH 4,0, mas com o aumento do pH do solo, a quantidade de zinco extraível diminui²³.

A adsorção de zinco pelo solo inteiro e após a remoção das diversas frações, nas diferentes concentrações, é mostrada na figura 2.

Não foram observadas correlações entre as concentrações de zinco, nas várias frações removidas, e as propriedades dos solos. A interpretação dos dados obtidos relativos a cada fração isolada é dificultada, também, devido à extração ter tido um caráter seqüencial, acumulativo.

Os solos inteiros e os solos dos quais se extraíram as diferentes frações geoquímicas manifestaram características de adsorção, embora em geral, estes últimos tivessem apresentado retenções de zinco em menores proporções que os primeiros. Esta retenção pode ser devida à precipitação e/ou adsorção (envolvendo vários mecanismos moleculares) e depende de fatores tais como a natureza do metal, a natureza dos constituintes minerais e orgânicos do solo, e da composição da solução do solo. Na adsorção, os cátions são mantidos tanto por atração eletrostática, dando origem à troca iônica com os íons circundantes, ou por adsorção específica, através da complexação superficial nos substratos orgânicos e minerais.

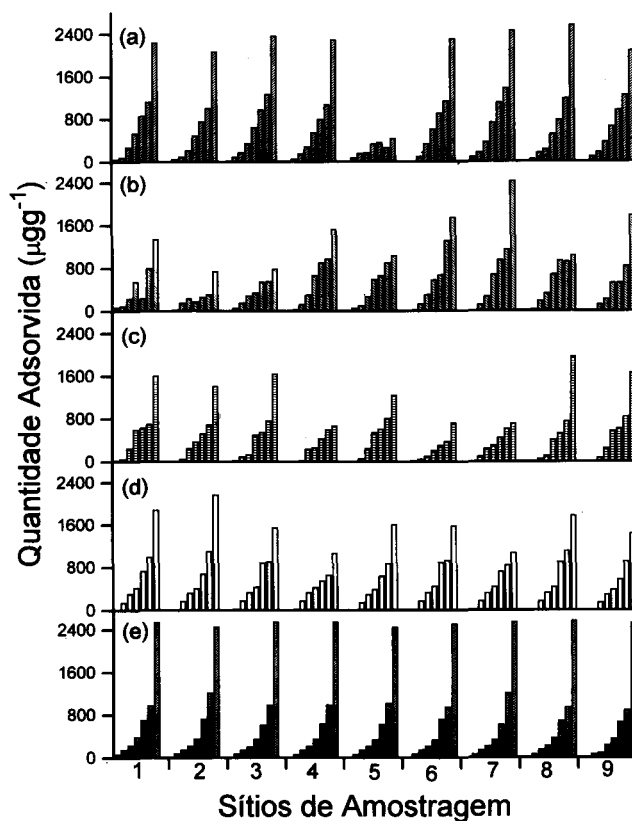


Figura 2. Adsorção de zinco, em concentrações crescentes (2; 4; 8; 16; 24; 32 e 64 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), em seqüência com a barra, respectivamente, pelos solos 1-9. (a) solo inteiro; (b) solo sem MO; (c) solo sem MO e FeOxa; (d) solo sem MO, FeOxa e FeOxc, (e) solo sem MO, FeOxa, FeOxc e MnOx. Legenda: MO - Matéria orgânica, FeOxa - Óxido de ferro amorfo, FeOxc - Óxido de ferro cristalino e MnOx - Óxido de manganês.

Há dificuldades, no entanto, em se obter informações mais detalhadas quanto às proporções dos cátions adsorvidos por estes mecanismos individualmente¹⁴. Alguns autores perceberam que óxidos de ferro e manganês adsorvem considerável quantidade de zinco, e que essa adsorção é específica²⁴. A superfície de adsorção pode regular a solubilidade de metais na solução do solo e influenciar a assimilação de metais pelas plantas²⁵.

A figura 2a ilustra a adsorção de zinco pelos solos inteiros. A capacidade de adsorção dos solos aumentou gradativamente com o aumento da quantidade de zinco adicionado, exceto no que diz respeito à amostra 5, na qual a adsorção permaneceu baixa, o que pode ser atribuído à sua reduzida CTC e à porcentagem de argila (Tabela 2). Este solo foi coletado, em região sujeita à inundação pelas águas do Rio Piracicaba em época de grande vazão, apresentando 91% de teor de areia.

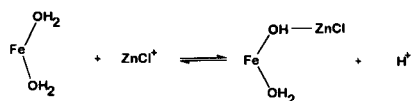
A amostra do solo 5, após a remoção da matéria orgânica, teve aumentada, em geral, sua capacidade adsorviva em relação ao solo inteiro correspondente. A matéria orgânica do solo é de particular interesse nos estudos da retenção de metais nos solos, devido tanto ao significativo impacto na CTC, como, principalmente, à tendência de cátions de metais de transição em formar complexos estáveis com ligantes orgânicos. Em contraste ao fenômeno de simples troca, sendo a retenção governada pela valência e raio iônico, a seletividade pela matéria orgânica depende de propriedades estruturais e eletroquímicas do ligante e do íon metálico²⁶. É fato conhecido que a CTC de misturas óxido de ferro-caulinita é dependente do pH. Deste modo, o pH e a CTC são fatores controladores da quantidade de zinco adsorvido por caulinita, óxidos hidratados de ferro e complexos óxido de ferro-argila²⁷. Apesar de a CTC parecer ser um importante fator que regula a sorção

de metais pesados pelos solos, competições mútuas e interferências entre íons metálicos devem ser consideradas na determinação dessa capacidade de sorção.

Observa-se também na figura 2 que, após a remoção sequencial de cada fração geoquímica do solo 5, em geral as quantidades de zinco adsorvidas foram maiores que as do solo inteiro.

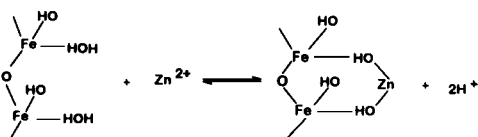
As pesquisas de sorção de Zn sobre óxidos de alumínio e ferro têm postulado dois mecanismos de retenção²⁸:

1. sorção de zinco como íon $ZnCl^+$,



sendo que o zinco retido por este mecanismo poderia ser deslocado pelo íon Ba^{2+} (adsorção não-específica).

2. sorção de zinco como íon Zn^{2+} (adsorção específica, ligação forte),



Neste caso, zinco foi retido em valores de pH abaixo do ponto zero de carga, e não poderia ser deslocado pelo íon Ba^{2+} . Em ambos os casos, um aumento do pH poderia provocar a desprotonação dos grupos OH, facilitando a reação. Por outro lado, alguns autores admitem que óxidos de ferro adsorvem zinco por dois mecanismos, um envolvendo OH^- e o outro HPO_4^{2-} . Estudos posteriores mostraram que as reações de sorção de óxidos de ferro e alumínio estavam, provavelmente, associadas com os grupos OH^- superficiais e eram específicas para o íon Zn^{2+} , nas quais os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ e K^+ não interferiam. Os óxidos hidratados fosfatados de ferro e alumínio sorviam zinco por intermédio de um meio de íons fosfatado polivalentes²⁹. A literatura sugere, ainda, que um maior valor de pH resulta na hidrólise de metais (Me) e, desde que a camada de hidratação de $Me-OH^+$ é menor que a de Me^{2+} , o metal é mantido mais diretamente na superfície de adsorção²¹.

A precipitação deve ser também considerada. Entretanto, a concentração máxima de zinco adicionada ($64 \mu\text{g g}^{-1}$) e a faixa de pH (5,8 - 6,0), usadas neste estudo, foram tais que este fenômeno não é provável de acontecer na solução. Por outro lado, a capacidade de adsorção máxima do solo não foi atingida, a qual pode ser calculada pela equação de Langmuir.

A especiação deve ser também discutida. Em experimentos conduzidos em soluções aquosas em equilíbrio com componentes de solos, moléculas orgânicas solúveis neste meio podem estar presentes e atuar como ligantes para cátions metálicos. Este fator deve ser levado em conta em estudos futuros, porém, não foi considerado aqui devido a composição orgânica da solução não ter sido determinada.

Na última etapa de extração, foram removidos, sequencialmente: (1) matéria orgânica; (2) matéria orgânica e óxido de ferro amorfo; (3) matéria orgânica e óxidos de ferro amorfo e cristalino; e (4) matéria orgânica, óxidos de ferro amorfo e cristalino e óxido de manganês, tendo sido observado, que as quantidades de zinco adsorvidas não variaram muito entre os solos 1 a 9.

CONCLUSÃO

Este estudo evidenciou a importância da matéria orgânica e dos óxidos de ferro e manganês nas reações de adsorção do zinco pelos solos. Apesar de a cobertura dos óxidos de ferro ser importante, é também uma estrutura muito complexa pois, ao ser removida, verificou-se que não houve um resultado

previsível concernente à capacidade de adsorção. Estes solos apresentaram, em geral, baixos valores de CTC e teor de matéria orgânica.

Os valores de pH dos solos alteraram-se durante as extrações das várias frações geoquímicas, o que poderia afetar a adsorção, sendo fixados entre 5,8 e 6,0 após a adição das soluções de zinco, para que fosse mantido um valor de pH tão próximo quanto possível do valor do solo original. Mais pesquisas são necessárias para melhor definir o papel de óxidos de ferro em relação à argila, à matéria orgânica e ao óxido de manganês na adsorção de metais pelos solos. Recomenda-se o desenvolvimento de trabalhos que utilizem isotermas de Langmuir, as quais fornecem dados concernentes à energia de ligação e ao coeficiente de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro. À CAPES pela concessão de uma bolsa a Leopoldina Leonor Fagundes Muniz no curso de Mestrado em Agroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

REFERÊNCIAS

1. Andrade, W. O.; Tese de doutoramento; PUC: Rio de Janeiro, RJ, 1986.
2. Kiekens, L. In *Heavy Metals in Soils*; Alloway, B. J., Ed.; Black Academic & Professional: Glasgow, 1993.
3. Black, S.; Msc. Thesis; University of Bristol; Inglaterra, 1979.
4. Garcia-Miragaya, J.; Castro, S.; Paolini, J.; *Soil Pollut.* **1981**, *15*, 285.
5. Gaudette, H. E.; Flight, W. R.; Toner, L.; Folger, D. W.; *J. Sedim. Petrol.* **1974**, *44*, 249.
6. Embrapa; *Manual de Métodos de Análise de Solos*; Rio de Janeiro, 1979.
7. Shuman, L. M.; *Soil Sci.* **1983**, *47*, 656.
8. McKeague, J. A.; Day, J. H.; *Can. J. Soil Sci.* **1966**, *46*, 13.
9. Shuman, L. M.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1985**, *140*, 11.
10. Chao, T. T.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1972**, *36*, 764.
11. Fontes, M. P. F.; *Clays and Clay Minerals* **1992**, *40*, 175.
12. Lindsay, W. L.; *Chemical Equilibria in Soils*; John Wiley & Sons: New York, 1979.
13. Fahl, J. I.; Carelli, M. L. C.; Deuber, R.; Nogueira, S. S. S.; Hiroce, R.; *R. Bras. Ci. Solo* **1982**, *6*, 203.
14. Msaky, J. J.; Calvet, R.; *Soil Sci.* **1990**, *150*, 513.
15. Randhawa, N. S.; Broadbent, F. E.; *Soil Sci.* **1965**, *99*, 362.
16. Forbes, E. A.; Posner, A. M.; Quirk, J. P.; *J. Soil Sci.* **1990**, *27*, 154.
17. Benjamin, M.; Leckie, J. O.; *J. Collo. Interf. Sci.* **1981**, *79*, 209.
18. McKenzie, R. M.; *Austr. J. Soil Res.* **1980**, *18*, 61.
19. Puls, R. W.; Bohn, H. L.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1988**, *52*, 1289.
20. Ready, M. R.; Perkins, H. F.; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **1974**, *38*, 229.
21. Leeper, G. W.; *Six Trace Elements in Soils*; Melbourne Univ. Press: Victoria, 1970.
22. Shaw, E.; Dean, L. A.; *Soil Sci.* **1952**, *73*, 341.
23. Peech, M.; *Soil Sci.* **1941**, *51*, 473.
24. Gadde, R. R.; Laitinen, H.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 2022.
25. Kuo, S.; Baker, A. S.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1980**, *44*, 969.
26. Elliot, H. A.; Liberati, M. R.; Huang, C. P.; *J. Environ. Qual.* **1986**, *15*, 214.
27. Shuman, L. M.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1976**, *40*, 349.
28. King, L. D.; *J. Environ. Qual.* **1988**, *17*, 239.
29. Stanton, D.A.; Burger, R. Du T.; *Agrochemophysica* **1970**, *2*, 65.