

FRACIONAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLO CONTAMINADO ANTES E APÓS CULTIVO DE ARROZ

Maria Lígia de Souza Silva* e Godofredo Cesar Vitti

Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, CP 9, 13418-900 Piracicaba – SP, Brasil

Recebido em 12/7/07; aceito em 15/2/08; publicado na web em 31/7/08

FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN POLLUTED SOIL BEFORE AND AFTER RICE CULTIVATION. The objective of the present work was to evaluate the distribution of Cd, Cu, Mn, Pb and Zn among the different fractions of contaminated soil, before and after rice cultivation. Seven soil samples with different degrees of contamination were studied using a randomized experimental design, with four replicates. Using an ICP-OES we analyzed the contents of heavy metals in fractions of soil, the organic matter therein, the oxides and the residual content before and after rice cultivation. The largest concentrations of Cd, Cu, Mn and Zn in the soil are found in the fractions with stable chemical bonds.

Keywords: chemical extractors; pollution; sequential extraction.

INTRODUÇÃO

A crescente industrialização tem levado à contaminação de solos por diferentes metais pesados, sendo que esses solos passam a prejudicar o desenvolvimento normal de muitas espécies de plantas, bem como a própria microbiota do solo.¹ Além da contaminação do solo, cursos de água e lençol freático também podem ser atingidos pela contaminação, provocando sérios problemas ambientais.²

Os metais pesados, quando aplicados aos solos, podem acumular e persistir por longos períodos de tempo e podem, além de fitotóxicos, serem prejudiciais a processos microbianos vitais na ciclagem de nutrientes.³

A toxicidade e a mobilidade dos metais pesados dependem fortemente da sua forma química e das ligações específicas (precipitados com minerais primários ou secundários, complexados por ligantes orgânicos, entre outros). Mudanças nas condições ambientais, tais como acidificação, mudanças dos potenciais de oxidação-redução ou aumento da concentração dos ligantes orgânicos podem causar a mobilização dos metais pesados da fase sólida para a fase líquida, favorecendo assim uma possível contaminação às plantas cultivadas nesses solos.⁴

Uma das ferramentas para se avaliar o comportamento dos metais pesados no solo é a utilização dos chamados métodos de extração sequencial. Conceitualmente, os metais pesados contidos no material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas e ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um conjunto de reagentes, que devem atacar especificamente a forma geoquímica para a qual está quimicamente ligado a estrutura do solo.⁵ As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, fitotoxicidade, dinâmica e as transformações dos metais pesados entre as diferentes formas químicas em solos contaminados, que um dia foram ou serão agricultáveis.⁶

O princípio da extração sequencial seria que elementos cada vez mais imóveis podem ser extraídos por reativos cada vez mais eficientes.⁷ Alguns autores consideram a extração sequencial como a determinação das formas químicas de metais pesados em solos e sedimentos, enquanto outros consideram que o método trata do fracionamento do solo através de reativos químicos ou solventes,

denominados extratores, para extrair elementos ligados ou associados a uma fase ou composto particular do solo.^{5,8}

Um dos primeiros métodos desenvolvidos possui o esquema de fracionamento mais utilizado atualmente, onde utiliza diferentes soluções, dividindo os metais pesados nas seguintes frações: trocável, ligados a carbonato, ligados a óxidos de ferro e manganês, ligados à matéria orgânica e residual.⁵ Outro esquema de fracionamento foi proposto para estudar metais pesados em solos ácidos, que não contém carbonatos e quantidades apreciáveis de sulfeto.⁹ Neste esquema, são contempladas as frações: trocável, ligada à matéria orgânica e a óxidos de Mn e Fe (cristalinos e amorfos) e residual.

Em experimento com amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico incubado com soluções de sais de cádmio, crômio, cobre, níquel, chumbo e zinco foi proposta uma metodologia para solos tropicais.¹⁰ Este esquema de fracionamento se tornou o mais adequado para solos de regiões tropicais, pois, entre outras vantagens, elimina a fração ligada a carbonato e inclui os óxidos de Al juntamente com os de Fe e Mn.¹⁰ Em solos de regiões tropicais a fração ligada a carbonato não possui representatividade, em relação à fração ligada a óxidos de Fe e Al, devido a esses solos possuírem alta intemperização.

Baseando-se em várias revisões, pesquisadores propuseram método de fracionamento com ordem de extração mais adequada e com mínimas chances do extrator retirar elementos de outra fração.¹¹

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a distribuição de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn entre as diferentes frações de um solo contaminado por estes elementos, antes do cultivo (solo inicial) e após o cultivo de arroz.

PARTE EXPERIMENTAL

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", no período de novembro de 2004 a abril de 2005.

O solo, classificado como Latossolo Vermelho distroférrico de textura argilosa,¹² utilizado no estudo foi coletado próximo a uma fábrica, no município de Paulínia, SP, a qual utilizava resíduos para fabricação de seus produtos e cuja contaminação ocorreu por via eólica. Foram coletados em 7 pontos distanciados em 100 m, partindo da

*e-mail: mlsousi@hotmail.com

fonte de poluição, na profundidade de 0-20 cm. De cada ponto foram retiradas 3 amostras, as quais foram secas ao ar e passadas por peneira de 2 mm e analisadas quanto ao pH (CaCl_2), matéria orgânica (MO), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), acidez ativa ($\text{H}+\text{Al}$)¹³ e teores totais de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn¹⁴ (Tabela 1).

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 4 repetições, em vasos com capacidade para 5 dm³. A espécie utilizada no experimento foi a *Oriza sativa* L. cultivar IAC 202. A adubação NPK foi realizada conforme necessidade da cultura, baseando-se nas recomendações do Boletim 100.¹⁵ Foram semeadas 10 sementes por vaso e após 15 dias da germinação realizou-se desbaste deixando 4 plantas por vaso. As plantas foram conduzidas até maturação. A irrigação dos vasos foi realizada de modo a não ultrapassar o limite máximo de 70% e mínimo de 40% da capacidade de retenção de água do solo, com pesagem diária dos vasos.

No procedimento de extração sequencial aplicado para o fracionamento dos metais pesados presentes nas amostras de solo, antes do cultivo (solo inicial) e após o cultivo de arroz, foi excluída a fase carbonato, que é sabido ser muito pequena no solo estudado.

O fracionamento consistiu de quatro extrações em seqüência, sendo a primeira à fração solúvel + trocável, a segunda ligada à fração orgânica, a terceira ligada à fração oxidada e a quarta ao resíduo, segundo metodologia de Ahnstrom e Parker.¹¹ As amostras foram moídas em almofariz de porcelana para promover melhor homogeneização de seus componentes e facilitar a ação das soluções extratoras.

O fracionamento foi conduzido utilizando-se amostras de 2 g de terra em tubos de centrifuga de 50 mL, onde:

Fração 1 – metais pesados na fração solúvel + trocável: para a extração dos elementos da fração solúvel + trocável, adicionaram-se 15 mL de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L⁻¹ aos tubos, agitando por 2 h em baixa velocidade. Após, centrifugou-se a 2500 rpm durante 10 min e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, foi recolhido em balão volumétrico de 50 mL. Repetiu-se o procedimento.

Fração 2 – metais pesados na fração orgânica: para a extração dos metais pesados da fração orgânica foram utilizados 5 mL de NaOCl 5%, com pH ajustado para 8,5 com HNO_3 concentrado. Os tubos foram colocados em banho-maria mantendo-se a temperatura

de 95 °C durante 30 min sob agitação lenta. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 2500 rpm durante 10 min e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, recolhido em balão volumétrico de 50 mL. O procedimento foi repetido até a queima da matéria orgânica, que ocorreu quando cessou a formação de espuma.

Fração 3 – metais pesados na fração oxidada: para extração dos metais pesados ligados à fração oxidada foram adicionados 20 mL de uma mistura de 0,2 mol L⁻¹ de oxalato de amônio, 0,2 mol L⁻¹ de ácido oxálico e 0,1 mol L⁻¹ de ácido ascórbico com pH ajustado para 3,0 com NH_4OH concentrado. Os tubos foram colocados em banho-maria mantendo-se a temperatura de 95 °C durante 30 min sob agitação lenta. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 2500 rpm durante 10 min e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, recolhido em balão volumétrico de 100 mL. As extrações foram realizadas até a cor do solo ficar cinza (sem ferro) e o sobrenadante amarelado.

Ao final de cada processo de extração, nas frações 1, 2 e 3, as amostras de solo foram lavadas com 5 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹, centrifugadas a 2500 rpm durante 10 min, e os sobrenadantes recolhidos junto ao extrato referente à fração. A esse extrato adicionou-se 1 mL de HNO_3 concentrado para a preservação, e completou-se o volume com água deionizada.

Fração 4 – metais pesados na fração residual: as amostras de solo foram colocadas para secar em estufa a 60 °C durante 24 h e retiradas dos tubos de centrifuga. Fez-se a extração da fração residual com água régia (mistura de 3:1 de HCl / HNO_3), em sistema aberto, utilizando método modificado.¹⁶ Adicionaram-se 12 mL de HCl e 3 mL de HNO_3 , as amostras foram aquecidas por 3 h à temperatura de 60 °C, 1 h à 105 °C e 30 min à 140 °C. Deixou-se esfriar e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, foi recolhido em balão volumétrico de 50 mL. Completou-se o volume com água deionizada.

Os teores de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn nos extratos de cada fração foram determinados por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES). As concentrações dos metais pesados foram analisadas estatisticamente e comparadas pelo teste de Tukey a 5% através do programa estatístico SAS.¹⁷

Tabela 1. Atributos químicos do solo e teores (mg kg⁻¹) totais e disponíveis dos metais pesados no solo para cada tratamento

Determinação	Unidade	Pontos de coleta de solo						
		1	2	3	4	5	6	7
pH CaCl_2		5,8	5,7	5,2	5,5	5,4	5,3	5,2
MO	g dm ⁻³	34,8	36,3	34,4	37,2	35,4	36,3	33,5
P	g dm ⁻³	59,1	36,0	56,1	22,1	21,5	20,7	17,5
K	mmol _c dm ⁻³	12,0	14,1	11,4	11,8	11,3	12,4	11
Ca	mmol _c dm ⁻³	41	39	38	40	36	36	37
Mg	mmol _c dm ⁻³	18	19	20	22	20	19	21
H + Al	mmol _c dm ⁻³	28	33	32	29	29	31	31
SB	mmol _c dm ⁻³	71,0	72,1	69,4	73,8	67,3	67,4	69,0
T	mmol _c dm ⁻³	99,0	105,1	101,4	102,8	96,3	98,4	100,0
V	%	71,7	68,6	68,4	71,8	69,9	68,5	69,0
Cd	mg kg ⁻¹	24,7	23,3	20,4	23,3	26,3	27,9	26,7
Cu	mg kg ⁻¹	272,1	140,8	115,0	120,6	144,1	166,1	153,3
Fe	mg kg ⁻¹	332,9	208,0	173,5	198,4	226,1	244,1	228,6
Mn	mg kg ⁻¹	539,6	562,7	535,6	582,7	664,4	719,2	570,5
Pb	mg kg ⁻¹	332,9	208,0	173,5	198,4	226,1	244,1	228,6
Zn	mg kg ⁻¹	553,6	188,7	112,8	105,7	105,6	108,0	102,0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cádmio (Cd)

A distribuição do Cd, nas diversas formas químicas, não apresentou variações significativas entre os pontos de coleta no solo inicial. No entanto, observa-se que após o cultivo de arroz houve variação entre os pontos de coleta de solo (Figura 1).

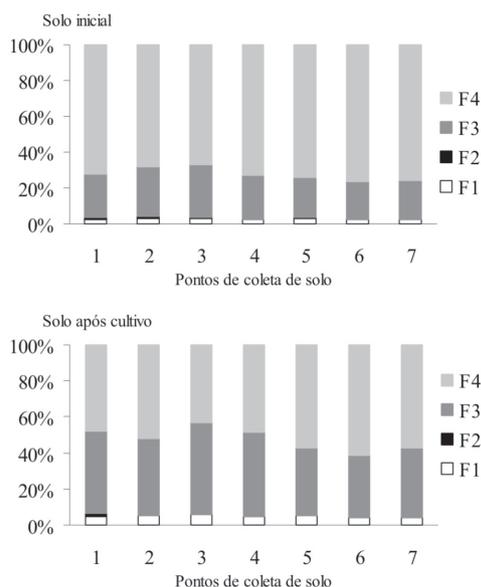


Figura 1. Distribuição do Cd, em porcentagem, nas frações do solo (fração solúvel – F1, fração ligada à matéria orgânica – F2, fração ligada a óxidos – F3 e fração residual – F4) nos pontos de coleta de solo

É evidente a menor distribuição de Cd nas frações solúvel + trocável e ligada à matéria orgânica, em todos os pontos de coleta no solo inicial. No solo após o cultivo de arroz observa-se ligeiro aumento da porcentagem de Cd nestas frações. Estas formas encontram-se ligadas por forças eletrostática nas cargas negativas da argila e da matéria orgânica do solo.

Quantidades consideráveis foram extraídas pelas frações ligadas a óxidos de Fe e Al e residual em todos os pontos de coleta, demonstrando a importante participação dos óxidos de Fe na adsorção desse elemento em solos com baixo teor de matéria orgânica. Após o cultivo do arroz observa-se que houve aumento na porcentagem de Cd ligada

a óxidos de Fe do ponto 7 para o ponto 1, do mais distante para o mais próximo à fonte de poluição, sendo que o ponto 3 foi o que apresentou maior porcentagem. Nos solos sob clima tropical, os óxidos de Fe e Al exercem importante papel no comportamento dos metais pesados. A adsorção desses elementos aos óxidos de Al pode ocorrer por meio da formação de ligações covalentes com o OH⁻ e/ou O²⁻ na superfície desses colóides.¹⁸ Em menores valores de pH pode haver maior oxidação da matéria orgânica, liberando o Fe complexado.¹⁹ Esse fato poderia justificar o aumento do Cd na fração óxidos de Fe no solo após cultivo. Vários estudos têm mostrado que aplicação de óxidos de Fe e Mn reduz significativamente a solubilidade de Cd por aumentar sua retenção nos solos.²⁰

Na Tabela 2 encontram-se os teores de Cd extraído nas frações do solo para o solo inicial e após o cultivo. Observa-se que não ocorreram diferenças na fração solúvel + trocável (F1) entre os pontos coletados no solo antes e após a cultura. O mesmo ocorreu para a fração ligada à matéria orgânica (F2), no entanto pode-se notar nesta fração aumento no teor de Cd ligado a matéria orgânica do ponto 7 para o 1.

Na fração ligada a óxidos de Fe e Al (F3) apenas após o cultivo houve diferença entre os pontos de coleta. Verifica-se que o solo mais contaminado (ponto 1) apresentou maior teor ligado a óxidos após o cultivo do arroz, porém não houve diferença estatística entre o ponto com menor contaminação por Cd (ponto 7) e o de maior contaminação. Na fração residual (F4), observa-se tendência em diminuir o teor de Cd do ponto 7 para o ponto 1.

Cobre (Cu)

A porcentagem de Cu nas diversas frações químicas variou no ponto 1 e entre o solo inicial e após o cultivo (Figura 2). A participação da forma solúvel + trocável foi significativamente menor em todos os pontos de coleta. Com relação à fração ligada à matéria orgânica observa-se afinidade do Cu. Autores verificaram reação deste elemento com os grupos COOH e OH – fenólicos, simultaneamente, formando complexos altamente estáveis.¹⁰ Embora a associação do Cu com a matéria orgânica seja amplamente relatada na literatura,²¹ no presente estudo verificou-se que a sua participação na retenção do Cu foi pequena (<10%), ao contrário do que se encontrou na literatura que a retenção do Cu pela matéria orgânica foi cerca de 40%.²²

A maior parte do Cu foi encontrada associada às formas ligadas a óxidos de Fe e Al e principalmente à fração residual. Apenas no ponto 1 a porcentagem de Cu na fração ligada a óxidos de Fe e Al foi significativamente maior que a fração residual. A afinidade de Cu por óxidos de Fe é bem documentada na literatura.²³

Elementos presente na fração residual são aqueles ligados aos silicatos, óxidos de Fe bem cristalizados e outros minerais mais resistentes, os quais não foram solubilizados nas extrações anteriores.¹⁹

Tabela 2. Teores de Cd, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz

Pontos de coleta de solo	Fração 1		Fração 2		Fração 3		Fração 4								
	I	A	I	A	I	A	I	A							
1	0,6	ab	0,8	ab	0,3	a	0,3	5,9	a	7,7	A	17,9	d	8,0	b
2	0,7	a	0,8	ab	0,2	b	-	6,5	a	6,2	Bc	15,9	f	7,5	bc
3	0,6	ab	0,7	b	0,1	c	-	6,0	a	6,2	Bc	13,7	g	5,3	d
4	0,5	b	0,6	b	0,1	c	-	5,8	a	6,2	Bc	17,0	e	6,5	c
5	0,8	a	0,9	a	0,1	c	-	6,0	a	6,6	Bc	19,5	c	10,0	a
6	0,7	ab	0,6	b	-	-	-	5,9	a	5,8	C	21,3	a	10,3	a
7	0,7	ab	0,7	b	-	-	-	5,8	a	6,8	Ab	20,2	b	10,0	a

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey; I- Solo inicial, antes do cultivo; A – solo após o cultivo de arroz. - Abaixo do limite de detecção de 0,0035 mg L⁻¹

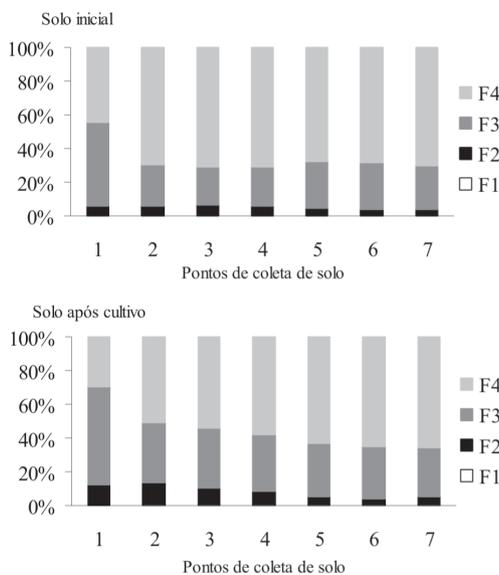


Figura 2. Distribuição do Cu, em porcentagem, nas frações do solo (fração solúvel – F1, fração ligada à matéria orgânica – F2, fração ligada a óxidos – F3 e fração residual – F4) nos pontos de coleta de solo

As maiores concentrações de Cu em solos encontram-se adsorvidas nos óxidos de Fe e Mn bem cristalizados (hematita, goethita e bunnessita) e argilominerais, os quais são os componentes básicos da fração residual.¹ Alguns autores consideram que a fração residual não é muito significativa, sendo importante apenas para completar o cálculo de balanço de massas dos elementos no solo.²⁴ No entanto, esta consideração deve ser importante para solos mais recentemente contaminados, para os quais não houve tempo ou condições termodinâmicas suficiente para a incorporação na rede cristalina dos argilominerais.¹⁹

Observando o solo inicial e após o cultivo de arroz, nos pontos de coleta, pode-se notar que houve ligeiro aumento na porcentagem do Cu ligados a óxidos de Fe e Al, juntamente com a diminuição do residual, sendo mais evidente a partir do ponto 3, e mais pronunciado no ponto 1.

Na Tabela 3 encontram-se os teores de Cu extraído nas frações do solo para o solo antes e após o cultivo. Na fração solúvel + trocável obteve-se maior extração no ponto 1 para o solo inicial, enquanto que após o cultivo do arroz, a maior extração foi observada para o ponto 7. Na fração ligada à matéria orgânica nota-se que, tanto para o solo inicial quanto para o solo após o cultivo, houve maior extração no

ponto 1, seguindo tendência em diminuição na extração do ponto 1 para o ponto 7.

Observando a fração ligada a óxidos de Fe e Al, verifica-se que a extração de Cu foi maior no ponto 1 para o solo antes e após o cultivo. Na fração residual foi obtida maior extração no ponto 1 para o solo inicial, diferindo estatisticamente dos demais pontos, e nos pontos 7 e 6 para o solo após cultivo do arroz.

Manganês (Mn)

Os processos químicos mais importantes que influenciam o comportamento do Mn no solo e sua disponibilidade para as plantas são os que se relacionam com sua adsorção no solo, aceitando-se, geralmente, que as concentrações na solução do solo e conseqüentemente, a disponibilidade para as plantas são controladas por reações de sorção-dessorção.²⁵ O pH do solo, na maioria dos casos, é o fator mais importante de controle de disponibilidade.

A distribuição do Mn nas diversas formas químicas apresentou variações entre os pontos de coleta no solo após o cultivo de arroz. No solo inicial houve pouca variação das frações entre os pontos (Figura 3). Observa-se menor distribuição de Mn nas frações solúvel + trocável e ligada à matéria orgânica em todos os pontos coletados. Os complexos orgânicos formados com o Mn são de pouca estabilidade, uma vez que o complexo formado com o ácido húmico tem caráter inteiramente eletrostático e os ácidos fúlvicos apresentam limitado número de sítios de complexação específicos para o elemento.²⁶

Quantidades consideráveis foram extraídas pelas frações ligadas a óxidos de Fe e Al e residual em todos os pontos, demonstrando a importante participação dos óxidos de Fe na adsorção desse elemento. A associação dos metais pesados aos óxidos ocorre preferencialmente por adsorção específica.²⁷

Na Tabela 4 encontram-se os teores de Mn extraído nas frações do solo, no solo antes e após o cultivo de arroz. Observa-se na fração solúvel + trocável que o ponto 6 apresentou maior teor de Mn extraído no solo inicial e após o cultivo de arroz.

Na fração ligada à matéria orgânica as maiores extrações foram observadas para o ponto 6, no solo inicial, e para o ponto 2 no solo após cultivo do arroz, sendo que este não diferiu estatisticamente dos pontos 3, 4 e 6. Resultados semelhantes foram observados na fração ligada a óxidos onde, para o solo inicial, o ponto 6 foi o que apresentou maior teor extraído, diferindo dos demais pontos ao nível de probabilidade de 5%. Já para o solo após cultivo, o ponto 1 foi o que apresentou maior teor extraído.

Para a fração residual verifica-se que no solo inicial o ponto 6 apresentou maior teor, diferindo dos demais e para o solo após cultivo, os maiores teores foram para os pontos 5 e 6.

Tabela 3. Teores de Cu, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz

Pontos de coleta de solo	Fração 1				Fração 2				Fração 3				Fração 4			
	I	A	I	A	I	A	I	A	I	A	I	A	I	A		
1	1,0	a	0,5	d	15,3	a	28,8	a	134,0	a	138,4	a	121,9	a	71,7	B
2	0,9	bc	0,3	f	7,8	b	12,4	b	34,3	d	32,8	e	97,8	d	47,3	c
3	0,8	bc	0,4	d	6,8	bc	7,3	c	25,8	e	26,1	g	81,6	g	39,9	c
4	0,9	ab	0,4	e	6,1	cd	6,8	cd	28,2	e	28,4	f	85,5	f	48,8	c
5	0,8	bc	0,8	c	5,8	cd	5,9	de	39,7	c	38,8	d	97,8	e	79,2	b
6	0,8	c	0,8	b	5,6	d	5,0	e	45,7	b	44,4	b	114,1	b	94,4	a
7	0,8	c	1,0	a	5,1	d	5,8	e	39,9	c	41,1	c	107,6	c	91,6	a

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey; I- Solo inicial, antes do cultivo; A – solo após o cultivo de arroz.

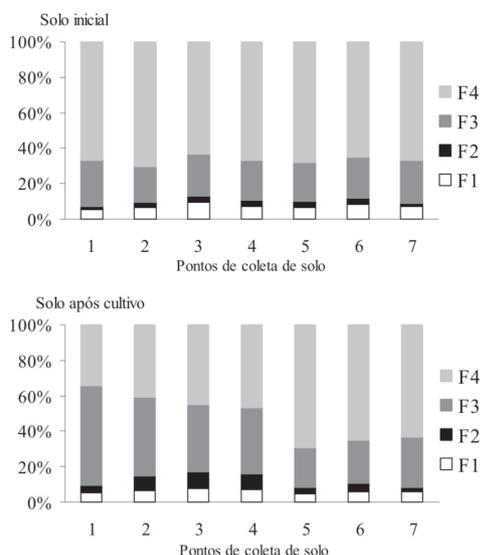


Figura 3. Distribuição do Mn, em porcentagem, nas frações do solo (fração solúvel – F1, fração ligada à matéria orgânica – F2, fração ligada a óxidos – F3 e fração residual – F4) nos pontos de coleta de solo

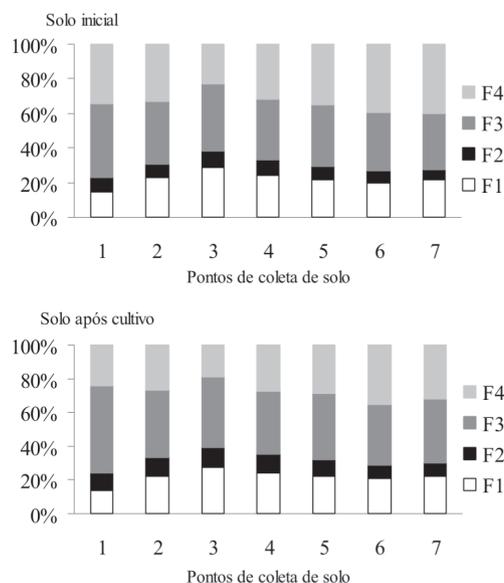


Figura 4. Distribuição do Pb, em porcentagem, nas frações do solo (fração solúvel – F1, fração ligada à matéria orgânica – F2, fração ligada a óxidos – F3 e fração residual – F4) nos pontos de coleta de solo

Chumbo (Pb)

A distribuição do Pb nas diversas formas químicas não apresentou variações significativas entre os pontos de coleta de solo (Figura 4). Observa-se predominância de Pb ligado a óxidos de Fe e Al, sendo superior, estatisticamente, às demais frações, exceto nos pontos 7 e 6 no solo inicial. Baseados em experimentos, autores relatam que 54% do Pb presente nos Latossolos estariam associados à fração óxidos de Fe,¹⁹ enquanto outros relatam valores em torno de 23%.¹⁰ Os dados obtidos neste trabalho não diferem dos citados, variando de 32 a 40% da soma de todas as frações, dependendo do grau de contaminação, chegando até 51% no ponto 1 no solo após o cultivo do arroz. Os óxidos de Fe e Mn são os principais adsorvedores de Pb nos solos.²⁸ A retenção de Pb aos óxidos de Fe é altamente específica (quimissorção) e o processo resulta na formação de complexos de esfera interna.²⁶ Isto faz com que este elemento seja pouco móvel nos solos, uma vez que as reações de quimissorção são menos reversíveis que as de troca iônica.

Observando o solo inicial e após o cultivo pode-se notar que houve ligeiro aumento na porcentagem do Pb ligados a óxidos de Fe e Al, semelhante ao que foi observado em outro experimento, no entanto em condições diferentes.²⁹ O autor observou aumento no teor de Pb na fração óxido à medida que o pH do solo aumentou o que ocasionaria

uma desprotonação, liberando sítios para adsorção de Pb nos óxidos de Al, explicando assim a maior retenção nesta fração. Autores relatam que estudos com Latossolos brasileiros revelaram que estes possuem grande capacidade de retenção de Pb, sendo que as quantidades adsorvidas dependem do pH.³⁰ Cabe salientar que considerável fração de Pb permanece adsorvida mesmo em pH 4,5, mostrando que em valores de pH mais baixos a disponibilidade de Pb em Latossolos pode ser reduzida.³¹

Nota-se também que o Pb na fração trocável manteve-se constante, enquanto que na fração ligada à matéria orgânica ocorreu pequeno aumento após o cultivo. O Pb na forma trocável aumenta o risco de contaminação. Existem evidências que a matéria orgânica do solo forma quelatos de baixa solubilidade com o Pb.³⁰

Na Tabela 5 podem-se observar os teores de Pb extraído das frações do solo, no solo antes e após o cultivo. Verifica-se que na fração solúvel + trocável não houve diferença entre os pontos de coleta no solo inicial. No solo após cultivo pode-se verificar tendência, do maior para o menor teor extraído, do ponto 7 para o ponto 1.

Já para a fração ligada à matéria orgânica e a fração ligada aos óxidos de Fe e Al observa-se tendência contrária, ou seja, aumento no teor extraído do ponto 1 para o ponto 7. Na fração residual os maiores teores extraídos foram obtidos nos pontos 1 e 6 para o solo após o cultivo.

Tabela 4. Teores de Mn, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz

Pontos de coleta de solo	Fração 1		Fração 2		Fração 3		Fração 4									
	I	A	I	A	I	A	I	A								
1	29,3	f	25,2	cd	8,3	d	20,2	c	141,1	bc	268,2	a	361,0	f	165,5	c
2	38,1	e	23,6	d	13,8	c	32,8	a	113,8	e	167,2	b	397,0	c	153,3	c
3	49,3	b	26,5	cd	20,9	b	31,4	a	127,8	d	126,6	d	337,7	g	151,7	c
4	40,8	cd	24,9	cd	19,9	b	31,5	a	132,4	cd	132,6	d	389,7	d	164,1	c
5	42,8	c	35,1	b	22,6	b	22,2	bc	145,2	b	160,1	bc	453,8	b	486,5	a
6	58,9	a	44,1	a	28,2	a	29,9	ab	163,9	a	172,5	b	468,2	a	465,2	a
7	39,4	de	29,2	c	12,3	cd	14,2	c	136,4	bcd	143,4	cd	382,3	e	321,8	b

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey; I- Solo inicial, antes do cultivo; A – solo após o cultivo de arroz.

Zinco (Zn)

A porcentagem de Zn nas diversas frações químicas apresentou variação, sendo esta mais evidente no ponto 1, tanto no solo inicial quanto após o cultivo (Figura 5). Em todos os pontos o Zn esteve mais associado às formas ligadas a óxidos de Fe e residual. Em estudos sobre os efeitos das propriedades do solo na adsorção de Zn, verificou-se que os solos com elevados teores de argila silicatada possuem maior capacidade de adsorção de Zn que solos arenosos.⁹ Outros pesquisadores relatam que 14 a 38% do Zn presente no solo está associado com óxidos de Fe e Al.^{1,19} No presente trabalho a variação ficou entre 12 e 24% no solo inicial, 15 e 52% no solo após cultivo do arroz. Metais pesados de origem antropogênica são potencialmente mais móveis que aqueles inerentes ao material geológico componente da matriz do solo.¹

Muitos estudos referentes à adsorção e retenção de Zn revelam que minerais de argila e a matéria orgânica presente no solo são capazes de reter esse elemento muito fortemente,³² enquanto outros relatam pequena participação do Zn na fração trocável.³³ A matéria orgânica é um constituinte do solo que apresenta íntima relação com metais pesados. Estima-se que aproximadamente 1,5 a 2,3% do Zn presente nos solos estejam associados à matéria orgânica.¹ No presente estudo foi obtida uma grande variação na participação da matéria orgânica na retenção do Zn, de 0,8 a 14% no solo inicial e 0 a 18% no solo após cultivo. Observa-se que o aumento na fração ligada à matéria orgânica se deu do ponto 7 para o ponto 1, tanto no solo inicial quanto após o cultivo, no entanto o teor de matéria orgânica no solo em todos os pontos coletados manteve-se praticamente constante (Tabela 1). Uma explicação para tal resultado poderia ser pelo fato de que os mecanismos de adsorção e retenção de metais pesados, em solos contaminados com vários elementos, são extremamente competitivos e os elementos com maior afinidade pela matéria orgânica podem ter deslocado o Zn dos sítios de adsorção. Os teores de Zn no solo são menores no ponto 7 aumentando gradualmente até o ponto 1, tanto no solo inicial (Tabela 1) quanto no solo após os cultivos (Tabela 6), enquanto que elementos, como o Cu, que têm alta afinidade com a matéria orgânica, mantêm-se altos em todos os pontos coletados.

A participação da forma solúvel + trocável foi significativamente menor em todos os pontos de coleta de solo, no entanto observa-se aumento na sua participação do ponto 7 para o ponto 1.

Observando o solo inicial e após o cultivo nos pontos coletados pode-se notar que houve ligeiro aumento na porcentagem do Zn ligados a óxidos de Fe e Al, sendo mais evidente nos pontos 1 e 4. O mesmo foi observado para o Zn trocável + solúvel e ligado à matéria orgânica, conseqüentemente houve diminuição do Zn residual. A relação entre pH e disponibilidade do Zn é bem enfatizada por outros pesquisadores.^{26,34} A diferença de pH entre o solo inicial e após o cultivo, que pode ser justificada pela reação das raízes com o solo,

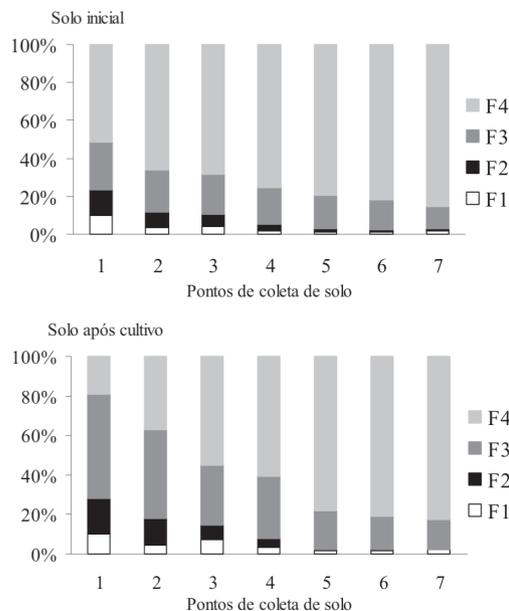


Figura 5. Distribuição do Zn, em porcentagem, nas frações do solo (fração solúvel – F1, fração ligada à matéria orgânica – F2, fração ligada a óxidos – F3 e fração residual – F4) nos pontos de coleta de solo

influenciou os teores de Zn disponível. O decréscimo de uma unidade de pH aumenta a solubilidade dos metais pesados em dez vezes.³⁵

Na Tabela 6 observam-se os teores de Zn extraídos das frações do solo, no solo antes e após o cultivo. Verifica-se que para as frações solúvel + trocável, ligada à matéria orgânica e ligada a óxidos de Fe e Al apresentou maior extração no ponto 1, local este com maior grau de contaminação por Zn, diminuindo estatisticamente até o ponto 7, conforme diminui a contaminação (Tabela 1). A mesma tendência não foi observada na fração residual, apesar de a maior extração ter sido verificada também para o ponto 1.

CONCLUSÕES

A análise de fracionamento após o cultivo do arroz demonstrou influência das raízes das plantas sobre as frações nas quais os metais pesados estavam ligados, sobretudo nas frações residuais e ligadas a óxidos.

Os maiores teores de Cd, Cu, Mn e Zn no solo encontram-se nas frações com ligações químicas mais estáveis (ligados a óxidos e residual) sendo as frações trocável + solúvel e orgânica de menor representatividade, em relação ao total encontrado.

Tabela 5. Teores de Pb, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz

Pontos de coleta de solo	Fração 1		Fração 2		Fração 3		Fração 4									
	I	A	I	A	I	A	I	A								
1	49,0	a	46,2	b	28,1	a	34,7	a	142,0	a	170,6	a	113,8	a	80,5	a
2	48,0	a	45,9	b	16,1	b	23,1	b	75,2	bcd	82,2	b	68,7	e	55,6	d
3	49,5	a	47,4	b	16,3	b	20,9	cd	67,4	d	72,3	c	40,3	g	32,5	e
4	48,3	a	47,1	b	16,8	b	22,4	bc	69,7	d	72,7	c	63,6	f	54,4	d
5	49,6	a	49,1	a	16,7	b	21,5	bc	81,3	bc	86,1	b	78,5	d	63,0	c
6	48,9	a	49,6	a	16,0	b	19,6	d	82,3	b	85,6	b	97,0	b	83,3	a
7	49,2	a	50,2	a	13,7	c	17,5	e	74,1	cd	85,2	b	91,6	c	72,1	b

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey; I- Solo inicial, antes do cultivo; A – solo após o cultivo de arroz.

Tabela 6. Teores de Zn, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz

Pontos de coleta de solo	Fração 1		Fração 2		Fração 3		Fração 4									
	I	A	I	A	I	A	I	A								
1	54,3	a	54,3	a	76,8	a	95,2	a	136,1	a	281,7	a	286,4	a	101,8	a
2	6,2	b	7,3	b	16,2	b	20,0	b	41,6	b	69,0	b	124,7	b	57,1	c
3	4,9	bc	6,1	bc	6,9	c	5,6	c	24,0	c	24,7	c	76,9	g	44,5	d
4	1,6	cd	2,5	bc	4,1	d	3,0	d	20,2	d	21,5	cd	79,8	f	42,1	d
5	1,1	d	1,7	c	2,0	e	0,6	e	18,5	de	20,3	cd	84,0	e	81,9	b
6	1,0	d	1,8	c	1,7	ef	0,7	e	17,0	e	17,7	d	88,4	c	84,5	b
7	1,9	cd	2,5	bc	0,8	f	0,0	e	12,3	f	15,3	d	87,0	d	83,9	b

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey; I- Solo inicial, antes do cultivo; A – solo após o cultivo de arroz.

O Pb, apesar de predominar nas frações ligadas a óxidos e residual, oferece grande potencial de contaminação ambiental por também se apresentar nas frações trocável + solúvel e orgânica em teores consideráveis. O mesmo ocorrendo para o Zn, onde os teores totais foram mais elevados.

REFERÊNCIAS

- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.; *Trace elements in soil and plants*, 3rd ed., CRC Press: Boca Raton, 2001.
- Salt, D. E.; Prince, R. C.; Pickering, I. J.; Raskin, I.; *Plant Physiol.* **1995**, *109*, 1427.
- Grath, S. P.; Chaudri, A. M.; Giller, K. E.; *Summary 15th World Congress of Soil Science*, Acapulco, México, 1994.
- Sutherland, R. A.; Tack, F. M. G.; Tolosa, C. A.; Verloo, M. G.; *J. Environ. Qual.* **2000**, *29*, 1431.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.
- Costa, A. C. S. da; Almeida, V. de C.; Lenzi, E.; Nozaki, J.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 548.
- Vietz Junior, F. G.; *J. Agric. Food Chem.* **1962**, *10*, 174.
- Ure, A. M.; *Microchym. Acta* **1991**, *2*, 49; Miller, W. P.; Martens, D. C.; Zelazny, L. W.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1986**, *50*, 598.
- Shuman, L. M.; *Soil Sci.* **1985**, *140*, 11.
- Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Costa, L. M.; Mendonça, E. S.; *R. Bras. Ci. Solo* **1997**, *21*, 543.
- Ahnstrom, Z. S.; Parker, D. R.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1999**, *63*, 1650.
- Embrapa; *Sistema Brasileiro de Classificação de Solo*, Embrapa Produção de Informação: Brasília, 1999.
- Raij, B. van; Quaggio, J. A.; Cantarella, H.; Abreu, C. A. Em *Os métodos de análise química do sistema IAC de análise de solo no contexto nacional*; Raij, B. van; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A., eds.; Instituto Agronômico: Campinas, 2001, cap. 8.
- Nieuwenhuize, J.; Poley-Vos, C. H.; Akker, A. H. van den; Delft, W. Van; *The Anal.* **1991**, *116*, 347.
- Raij, B. van; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; Furlani, A. M. C.; *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*, 2^a ed., Instituto Agronômico: Fundação IAC: Campinas, 1996.
- McGrath, S. P.; Cunliffe, C. H.; *J. Sci. Food Agric.* **1985**, *36*, 794.
- Pimentel-Gomes, F.; *Curso de Estatística Experimental*, Nobel: Piracicaba, 1990.
- Hsu, P.H. Em *Aluminum oxides and oxyhydroxides*; Dixon, J. B.; Weed, S. B., eds.; Soil Science Society of America: Madison, 1989, cap. 5.
- Bertoni, J. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2003.
- Mench, M. J.; Didier, V. L.; Loffler, M.; Gomez, A.; Masson, P.; *J. Environ. Qual.* **1994**, *23*, 58; Chen, Z. S.; Lee, G. L.; Lui, J. C.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 235.
- Alloway, B. J.; *Heavy metals in soils*, 2nd ed., Blackie Academic & Professional: London, 1995; McBride, M. B.; Sauvé, S.; Hendershot, W.; *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, *48*, 337.
- Illera, V.; Walter, I.; Souza, P.; Cala, V.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *255*, 29.
- McKenzie, R. M.; *Aust. J. Soil Res.* **1980**, *18*, 61.
- Wasay, S. A.; Barrington, S.; Tokunaga, S.; *J. Soil Contam.* **1998**, *7*, 103.
- Hogg, D. S.; McLaren, R. G.; Swift, R. S.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1993**, *57*, 361.
- Mcbride, M.B.; *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press: New York, 1994.
- Schwertmann, U.; Taylor, R. M. Em *Iron oxides*; Dixon, J. B.; Weed, S. B., eds.; Soil Science Society of America: Madison, 1989, cap. 12.
- Sheppard, M. I.; Thibault, D. H.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1992**, *56*, 415.
- Santos, G. C. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.
- Oliveira, R. de C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2002.
- Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Oliveira, L. R.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; *Pes. Agropec. Bras.* **2001**, *36*, 1077.
- Lindsay, W. L.; *Adv. Agron.* **1972**, *24*, 147.
- Oliveira, C.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N.; *R. Bras. Ci. Solo* **2003**, *27*, 171.
- Chlopecka, A.; Bacon, J. R.; Wilson, M. J.; Kay, J.; *J. Environ. Qual.* **1996**, *25*, 69.
- Planquart, P.; Bonin, G.; Prone, A.; Massiane, C.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *241*, 161.