

# SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

## EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS BRASILEIROS<sup>(1)</sup>

Maria Aparecida Pereira Pierangeli<sup>(2)</sup>, Luiz Roberto Guimarães Guilherme<sup>(3)</sup>,  
Nilton Curi<sup>(3)</sup>, Marx Leandro Naves Silva<sup>(3)</sup>, José Maria de  
Lima<sup>(3)</sup> & Enio Tarso de S. Costa<sup>(4)</sup>

### RESUMO

Reações de adsorção e dessorção de metais em solos são influenciadas por atributos de superfície dos colóides e pela composição da solução no meio. Este estudo avaliou o efeito do pH sobre a adsorção ( $Cd_{ads}$ ) e dessorção ( $Cd_{des}$ ) de Cd em amostras do horizonte A de 17 Latossolos do Brasil. Amostras de cada solo foram suspensas em  $Ca(NO_3)_2$  5 mmol L<sup>-1</sup> (pH ajustado para 4,5; 5,5; e 6,5; relação solo:solução 1:67) e colocadas para reagir com  $Cd(NO_3)_2$  0,20 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução final 1:100) por 72 h. Imediatamente após a retirada do sobrenadante para determinação do  $Cd_{ads}$ , adicionaram-se, ao resíduo remanescente, 25 mL de  $Ca(NO_3)_2$  5 mmol L<sup>-1</sup> para realização da dessorção do Cd adsorvido nas amostras de solo. Foi verificado um aumento na  $Cd_{ads}$  de 1,3; 1,7 e 2,2 vezes decorrente da elevação do pH de 4,5 para 5,5; de 5,5 para 6,5 e de 4,5 para 6,5, respectivamente. Isso corresponde a uma percentagem de Cd adsorvido de 27 % em pH 4,5; 35 % em pH 5,5 e 55 % em pH 6,5. O efeito dos atributos dos solos sobre a adsorção de Cd só foi evidenciado em pH 5,5 e 6,5 por meio das correlações entre o  $Cd_{ads}$  e a matéria orgânica, área superficial específica (SE), CTC a pH 7,0 (CTC), teores de caulinita, hematita,  $Fe_2O_3$  extraído pelo oxalato ácido de amônio e argila, dentre outros atributos. Todavia, apenas a CTC e o conteúdo de argila, em pH 5,5, e a SE, em pH 6,5, foram incluídos no modelo de predição de  $Cd_{ads}$  obtidos por meio de análises de regressão múltipla. A adsorção em valores de pH mais elevados não propiciou redução no  $Cd_{des}$ , o qual se situou em torno de 20 % para pH 4,5 e 40 % para pH 5,5 e 6,5. A baixa proporção de Cd adsorvido por estes Latossolos, principalmente em menores valores de pH, reforça a necessidade da adoção de critérios adequados quando do uso ou descarte de resíduos que contêm Cd em áreas agrícolas ou próximas a aquíferos.

**Termos de indexação:** elementos-traço, quimiossorção, poluição do solo, dinâmica de íons metálicos.

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Recebido para publicação em março de 2004 e aprovado em dezembro de 2004.

<sup>(2)</sup> Professora Visitante da Universidade do Estado de Mato Grosso – UNEMAT. Caixa Postal 92, CEP 78250-000 Pontes e Lacerda (MT). E-mail: mapp2@terra.com.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). Bolsista do CNPq. E-mails: guilherme@ufla.br; niltcuri@ufla.br; marx@ufla.br; jmlima@ufla.br

<sup>(4)</sup> Mestrando em Solos e Nutrição de Plantas no Departamento de Ciência do Solo, UFLA. E-mail: eniotarso@yahoo.com.br

**SUMMARY: EFFECT OF pH ON CADMIUM ADSORPTION AND DESORPTION IN BRAZILIAN OXISOLS**

*Adsorption and desorption reactions of metals in soils are influenced by the surface of the soil colloid attributes and solution composition. This study evaluated the effect of the pH on Cd adsorption ( $Cd_{ads}$ ) and desorption ( $Cd_{des}$ ) in 17 Brazilian Oxisol samples that differed in their chemical, physical and mineralogical attributes. Samples of each soil, suspended in  $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$  (pH adjusted to 4.5; 5.5, and 6.5; ratio soil:solution 1:67) were placed to react with  $0.20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cd(NO}_3)_2$  (final ratio soil:solution 1:100) for 72 h, after which they were centrifuged and the Cd concentration of the solution determined. Thereafter, 25 mL of  $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$  were added to the remaining residue to desorb the Cd retained in the soil samples. An increase of the pH solution from 4.5 to 5.5, from 4.5 to 6.5 and from 5.5 to 6.5 caused a 1.3; 2.2 and 1.7-fold increase in the Cd adsorption, respectively. The mean percentage of Cd adsorbed ( $Cd_{\%ads}$ ) was 27 (pH 4.5), 35 (pH 5.5) and 55% (pH 6.5). The effect of soil attributes on  $Cd_{ads}$  was only evidenced at a pH of 5.5 and 6.5, by the correlations between  $Cd_{ads}$  and the soil organic matter, specific superficial area (SSA), CEC at pH 7.0 (CEC), kaolinite, hematite, oxalate-and-DCB-Fe and clay contents. However, only CEC and clay content, at pH 5.5 and the SSA, at pH 6.5, were included in the model of  $Cd_{ads}$  prediction, obtained through regression analyses. The adsorption in values of higher pH did not propitiate reduction in  $Cd_{des}$ , which was around 20% for pH 4.5 and 40% for pH 5.5 and 6.5. The small proportions of Cd adsorbed by these Oxisols, mainly at lower pH values, which are an indication of high mobility and bioavailability, reinforces the need for the adoption of appropriate criteria to use or discard residues containing Cd in agricultural areas or close to aquifers.*

*Indexation terms: trace element, chemisorption, soil pollution, and dynamics of metallic ions.*

## INTRODUÇÃO

O Cd é um elemento-traço potencialmente tóxico para homens, animais e plantas. Ele pode ser adicionado aos solos por meio da aplicação de lodo de esgoto, adubação fosfatada (Alloway, 1990; Hooda & Alloway, 1998) ou qualquer forma de poluição, como, por exemplo, resíduos provenientes de indústrias e mineração. No solo, o Cd pode ser biodisponibilizado, acumulando-se nas plantas, ou lixiviado, poluindo as águas subterrâneas e comprometendo, assim, os suprimentos de água potável. Para que sejam aperfeiçoadas as estratégias de remediação de solos contaminados, as avaliações de risco e a predição da mobilidade dos elementos-traço, é fundamental o entendimento dos processos e fatores que governam o comportamento deles no ambiente.

O impacto ambiental causado pela adição de metais pesados ao solo depende fundamentalmente de três processos, os quais controlam o destino e a biodisponibilidade de metais nos solos. São eles: (a) remoção dos metais da solução do solo por meio da adsorção pelos colóides do solo; (b) liberação do metal das partículas do solo por dessorção; e (c) dissolução-precipitação do metal como fase independente da matriz do solo.

A literatura relata que pH, potencial de oxirredução, força iônica, textura, presença de

cátions competindo pelos mesmos sítios de adsorção e os teores de matéria orgânica e de óxidos de Fe e Al são os principais fatores que influem na adsorção-dessorção de Cd nos solos (Christensen, 1989; Boekhold et al., 1993; Naidu et al., 1994; Pombo, 1995). Destes, o pH tem sido relacionado como um dos mais importantes (Christensen, 1989; Filius et al., 1998; Salam & Helmke, 1998), principalmente por exercer influência na própria especiação do metal e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides. Dias et al. (2001) estudaram o efeito do pH no aumento da adsorção de Cd em alguns solos do Brasil, sem, todavia, avaliar a dessorção deste elemento nas amostras de solo.

A biodisponibilidade dos elementos-traço depende de sua concentração na solução do solo, a qual, por sua vez, depende da liberação do elemento retido em seus componentes sólidos, por meio da dessorção. Esta, por sua vez, depende da força de ligação com que estes elementos são retidos nos colóides do solo, a qual pode ser por ligações eletrostáticas ou por forças coulombianas, os quais resultam na formação de complexos de esfera externa, processo facilmente reversível. Outros processos de ligação dos elementos-traço resultam na formação de complexos de esfera interna, de liberação mais lenta e difícil. Embora seja um dos principais processos controladores da biodisponibilidade de Cd no ambiente, comparativamente à adsorção, a dessorção

tem sido freqüentemente negligenciada na literatura (McLaren et al., 1998; Wang & Xing, 2002). Em pH ácido, a dessorção de Cd é favorecida, pois íons H<sup>+</sup> podem deslocar uma fração do metal adsorvido em forma não-trocável (McBride, 1989). Ma & Lindsay (1995) relatam que a atividade de Cd<sup>2+</sup> em solução é altamente dependente do pH (coeficientes de correlação entre a atividade do cátion e o pH > 0,9 e > 0,8 para solos contaminados e não contaminados, respectivamente).

Este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos: (a) avaliar o efeito do pH da solução de equilíbrio sobre a disponibilidade de Cd em Latossolos brasileiros e (b) avaliar a ocorrência de correlação entre os fenômenos de adsorção e dessorção de Cd e atributos físicos, químicos e mineralógicos de Latossolos brasileiros.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras do horizonte A de 17 Latossolos (Quadro 1) provenientes de áreas experimentais de várias regiões geográficas do Brasil e classificados conforme Embrapa (1999). A metodologia e os resultados da caracterização química, física e mineralógica podem ser encontrados em Pierangeli et al. (2001) e Silva et al. (1996). O quadro 2 identifica e sumariza alguns atributos químicos, físicos e mineralógicos mais relevantes para este estudo, os quais foram determinados, segundo método-padrão da Embrapa (1997)

Os valores de pH usados no experimento foram 4,5; 5,5; e 6,5, e o delineamento experimental foi

inteiramente casualizado, com três repetições. Para verificar a influência do pH sobre a adsorção de Cd, 0,25 g de amostras de cada solo (fração < 2 mm) foram transferidas para recipientes de vidro com capacidade de 50 mL, juntamente com 16,75 mL de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução 1:67). Em seguida, foram adicionadas quantidades adequadas de ácido ou base [HNO<sub>3</sub> 7 mmol L<sup>-1</sup> ou solução Ca(OH)<sub>2</sub> 11,12 mmol L<sup>-1</sup>] para ajustar o pH aos valores iniciais estipulados em cada experimento, conforme ensaios prévios. As suspensões assim permaneceram por 72 h para que fosse atingido o pH de equilíbrio (4,5 ± 0,1; 5,5 ± 0,1; e 6,5 ± 0,1) alternando-se um período de 12 h sob agitação e 12 h sob repouso. Após este período, foram adicionados, em cada recipiente, 8,25 mL de solução de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,6 mmol L<sup>-1</sup> preparada em Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup> [relação solo:solução final 1:100, concentração inicial de Cd em solução (C<sub>i</sub>) = 0,21 mmol L<sup>-1</sup>, pH ajustado de acordo com o pH estipulado para cada experimento]. As amostras permaneceram por 72 h no mesmo procedimento de agitação descrito acima. Após este período, elas foram centrifugadas (≈ 1.600 g). No sobrenadante (C<sub>e</sub>), foi determinado o Cd por espectrofotometria de absorção atômica de chama ar-acetileno, enquanto o resíduo foi pesado para determinação da massa de solução retida. A quantidade de Cd adsorvido (C<sub>d,ads</sub>) foi calculada pela diferença entre o Cd adicionado (C<sub>i</sub>) e o remanescente no sobrenadante (C<sub>e</sub>). A constante de distribuição (K<sub>d</sub>) foi obtida pela equação:  $K_d = C_e/C_{d,ads}$  (L kg<sup>-1</sup>).

Ao resíduo remanescente do experimento de adsorção adicionaram-se 25 mL de solução de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup> com pH ajustado a 5,5 para determinação da quantidade de dessorção do Cd

**Quadro 1. Classificação, localização e material de origem dos solos estudados**

Solo	Classificação	Localização	Material de origem
LVd1	Latossolo Vermelho distrófico típico	Passo Fundo (RS)	Basalto e arenito (mistura)
LVd2	Latossolo Vermelho distrófico típico	Chapecó (SC)	Basalto
LVd3	Latossolo Vermelho distrófico psamítico	Paranavaí (PR)	Arenito Caiuá
LVd4	Latossolo Vermelho distrófico típico	Jaboticabal (SP)	Basalto com influência de arenito
LVd5	Latossolo Vermelho distrófico típico	Lavras (MG)	Gnaise granítico mesocrático
LVd6	Latossolo Vermelho distrófico típico	Sete Lagoas (MG)	Rochas pelíticas do grupo Bambuí
LVd7	Latossolo Vermelho distrófico típico	Goiânia (GO)	Sedimentos argilosos retrabalhados
LVd8	Latossolo Vermelho distrófico típico	Planaltina (DF)	Sedimento argiloso de cobertura
LVdf1	Latossolo Vermelho distrófico típico	Ijuí (RS)	Basalto
LVdf2	Latossolo Vermelho distroférico típico	Ponta Grossa (PR)	Rochas diversas do Pré-cambriano
LVdf3	Latossolo Vermelho distroférico típico	Londrina (PR)	Basalto
LVdf4	Latossolo Vermelho distroférico típico	Dourados (MS)	Rochas eruptivas básicas
LVef	Latossolo Vermelho eutroférico típico	Campinas (SP)	Diabásio
LAd1	Latossolo Amarelo distrófico típico	Lavras (MG)	Gnaise granítico leucocrático
LAd2	Latossolo Amarelo distrófico típico	Areia (PB)	Sedimento areno-argiloso
LAd3	Latossolo Amarelo distrófico típico	Ubajara (CE)	Arenito
LAX1	Latossolo Amarelo coeso típico	Tomé-Açu (PA)	Sedimentos do Terciário

**Quadro 2. Alguns atributos<sup>(1)</sup> químicos, físicos e mineralógicos dos Latossolos estudados**

Solo	Textura		Vm-OH	Mineralogia					Ataque sulfúrico			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MO	CTC	t	SE
	Arg	Are		Ct	Gb	Gt	Hm	Mh	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>DCB</sub>	Fe <sub>ox</sub>				
	g kg <sup>-1</sup>												-mmolc kg <sup>-1</sup>		- m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		
LVd1 <sup>(2)</sup>	470	470	26	254	95	6	89	0	149	143	63	38	2,8	31	181	59	139,7
LVd2	790	60	121	526	61	4	71	7	246	217	139	62	2,7	45	158	68	196,6
LVd3	139	860	13	103	11	2	9	0	42	66	27	11	0,7	9	41	19	90,4
LVd4	339	660	9	171	141	3	15	0	114	192	100	51	2,1	29	66	32	147,0
LVd5	720	180	11	190	484	16	19	0	159	270	125	46	2,2	33	60	16	156,1
LVd6	850	120	18	491	254	14	73	0	234	319	120	73	3,4	38	41	29	171,6
LVd7	540	360	2	19	448	26	45	0	95	241	108	59	2,2	30	74	19	145,3
LVd8	520	370	40	360	75	17	29	0	150	187	88	52	3,1	41	103	33	159,8
LVdf1	670	170	66	421	58	10	107	8	199	182	210	80	3,7	26	148	60	187,6
LVdf2	630	290	14	344	172	42	58	0	172	220	178	87	2,5	22	79	41	166,1
LVdf3	860	60	75	420	225	11	122	8	253	270	268	119	6,0	14	104	48	182,3
LVdf4	650	240	36	402	112	11	79	10	203	213	301	76	3,2	13	117	63	169,9
LVef1	600	300	13	312	180	34	61	0	161	208	178	78	3,0	26	86	43	166,6
LAd1	720	170	19	305	374	22	0	0	141	330	110	60	0,3	48	64	13	182,6
LAd2	440	550	17	420	0	3	0	0	135	149	39	15	1,8	43	110	38	162,9
LAd3	150	800	2	69	69	10	0	0	46	75	15	09	0,9	26	88	22	91,0
LAX1	360	600	27	327	0	6	0	0	124	135	33	10	0,7	16	88	22	103,1

<sup>(1)</sup> Arg: argila; Are: areia; Vm-OH: vermiculita com hidróxi entre-camadas; Ct: caulinita; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Hm: hematita; Mh: maghemita; Fe<sub>DCB</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato; Fe<sub>ox</sub>: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraído pelo oxalato ácido de amônio; MO.: matéria orgânica; CTC: capacidade de troca de cátions a pH 7,0; t: CTC efetiva; SE.: superfície específica. <sup>(2)</sup> LVd: Latossolo Vermelho distrófico típico; LVdf: Latossolo Vermelho distroférrico típico; LVef: Latossolo Vermelho eutroférrico típico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico típico; LAX: Latossolo Amarelo Coeso Típico.

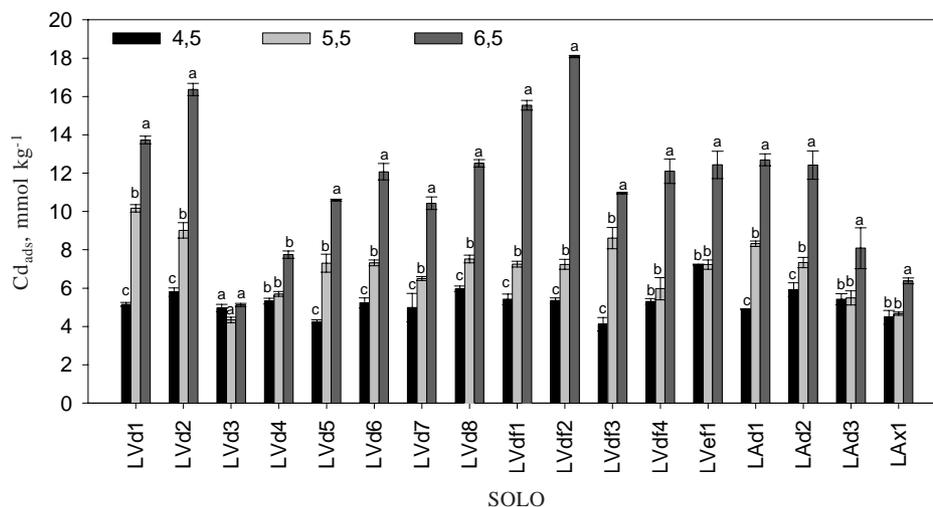
retido nas amostras de solo, repetindo-se o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e repouso realizado para o ensaio de adsorção. Após 72 h, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi coletado para determinação dos teores de Cd. O Cd desorvido (Cd<sub>des</sub>) foi calculado, descontando-se aquele proveniente da solução retida após a retirada do sobrenadante do experimento de adsorção. A concentração de Cd foi escolhida de forma a minimizar a possível formação de pares iônicos ou até mesmo a precipitação de Cd em solução, conforme cálculos, empregando o modelo de especiação MINTEQA2 (Allison et al., 1990).

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e foram estabelecidas correlações lineares simples (correlações de Pearson) entre a quantidade de Cd adsorvido (Cd<sub>ads</sub>), e fração de Cd desorvido (Cd<sub>%des</sub>), em cada valor de pH, e os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos estudados. Adicionalmente, os atributos que se correlacionaram significativamente com cada variável analisada foram usados em análises de regressão múltiplas (do tipo stepwise-backward), visando ao estabelecimento de modelos de predição das variáveis (Cd<sub>ads</sub> e Cd<sub>des</sub>), dentro de cada valor de pH. As análises de regressão múltipla foram efetuadas usando-se programa de análise estatística Sisvar (Ferreira, 2000).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de Cd adsorvido variou entre os solos, notadamente nos valores de pH mais elevados, tendo o aumento deste elevado o Cd<sub>ads</sub> de maneira linear, na maioria dos solos estudados (Figura 1). Verificou-se um acréscimo médio de 1,3 vez em virtude da elevação do pH de 4,5 para 5,5 e de 1,7 vez quando se elevou o pH de 5,5 para 6,5. A Cd<sub>%ads</sub> foi, em média, de 27, 35 e 55 %, para pH 4,5; 5,5; e 6,5, respectivamente. A importância do pH como fator-chave em controlar a adsorção de Cd tem sido demonstrada em vários trabalhos (Naidu et al., 1994; Gray et al., 1998, 1999; Krishnamurti & Naidu, 2003). Os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com relatos prévios da literatura, segundo os quais o aumento do pH do solo resulta em um aumento da capacidade adsorviva dos mesmos (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Dias et al., 2001). Tal incremento na adsorção decorrente do pH, no entanto, é variável de acordo com o solo e a quantidade de metal adicionada. Por exemplo, Dias et al. (2001) observaram aproximadamente 5 e 20 % de incremento no Cd adsorvido por Nitossolo e Latossolo ácrico, respectivamente, quando o pH foi elevado de 4,5 para 6,5.

Para Pb, Cu e Zn, decréscimos de uma unidade de pH (na faixa de 4,0 a 8,0) provocam um aumento



**Figura 1.** Cádmio adsorvido ( $Cd_{ads}$ ) por amostras do horizonte A de 17 Latossolos brasileiros, em três valores de pH da solução de equilíbrio. [Concentração inicial de Cd =  $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ ; solução de equilíbrio =  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; relação solo:solução final: 1:100]. (LVd = Latossolo Vermelho distrófico típico; LVdf = Latossolo Vermelho distroférico típico, LVe = Latossolos Vermelho eutroférico típico; LAd = Latossolo Amarelo distrófico típico; LAX = Latossolo Amarelo coeso). Médias (teste de Scott-Knott 5 %) seguidas por letras minúsculas comparam cada solo de acordo com o pH. Barras de erro indicam o desvio-padrão ( $n = 3$ ).

de 100 vezes em suas atividades, ao passo que a atividade de Cd é pouco influenciada pelo pH, para valores de pH inferiores a 8,0 (Lindsay, 1979). Isso se deve ao fato de a adsorção de íons metálicos estar aparentemente relacionada com sua tendência em hidrolisar. Se o valor da primeira constante de hidrólise ( $K$ ) é alto, haverá mais metal hidrolisado em solução próximo ao  $pK$ , favorecendo a sua adsorção pelo solo. O valor de  $pK_1$  do Cd é 10,1, sendo cerca de 250 vezes menor que o  $pK_1$  de Pb (7,7). A presença de Cd hidrolisado é irrelevante em  $\text{pH} \leq 6,5$ , com máxima ocorrência em  $\text{pH} 10,1$  (Quadro 3). Esse quadro evidencia apenas a forma livre,  $\text{Cd}^{2+}$ , em solução na faixa de  $\text{pH} < 10$ . As espécies  $\text{CdOH}^+$  e  $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$  tornam-se importantes apenas em  $\text{pH} > 10$ .

Nas condições experimentais deste estudo, apenas o íon livre  $\text{Cd}^{2+}$  está disponível para as interações de superfície. O aumento na capacidade de adsorção, com o aumento do pH, pode ser, então, atribuído à deprotonação das superfícies de troca e à conseqüente geração de cargas negativas, as quais ocorrem em valores de pH mais elevados. Isso é válido principalmente para aqueles solos ricos em colóides dominados por cargas dependentes do pH (Alloway, 1990; Salam & Helmke, 1998), como é o caso dos Latossolos.

O  $Cd_{ads}$  correlacionou-se com alguns atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos estudados (Quadro 4). Ressalta-se, no entanto, a não-observância de correlação entre a  $Cd_{ads}$  e os atributos dos solos, em  $\text{pH} 4,5$ . De certa forma, isso é coerente com os valores de  $K_d$ , os quais não diferiram, estatisticamente, neste valor de pH (Figura 2).

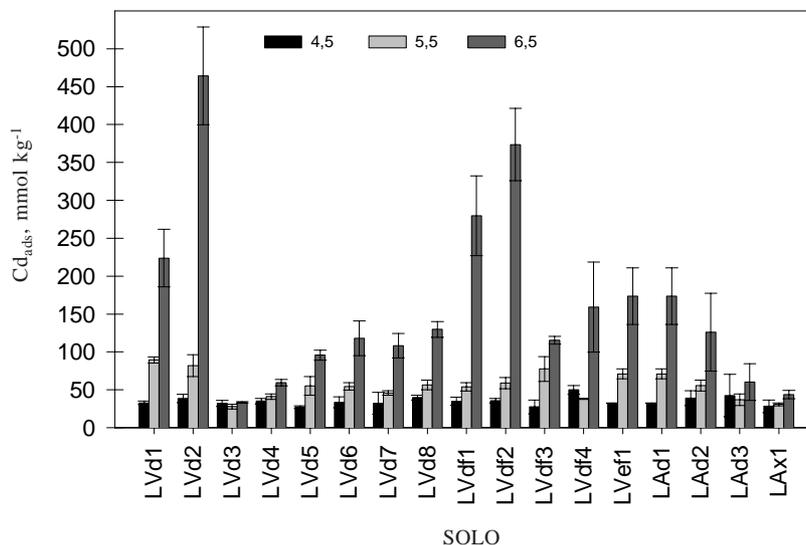
**Quadro 3.** Especificação de Cd  $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$  como Cd  $(\text{NO}_3)_2$  em solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  a pH 4,5; 5,5; 6,5 e 10,1;  $P_{\text{CO}_2} = 0,03 \text{ kPa}$  ( $0,0003 \text{ atm}$ )<sup>(1)</sup>

Forma de Cd	pH			
	4,5	5,5	6,5	10,1 <sup>2</sup>
	%			
$\text{Cd}^{2+}$	98	98	98	45
$\text{CdOH}^+$	-	-	0	31
$\text{Cd}(\text{OH})_2^0$	-	-	-	22

<sup>(1)</sup> Cálculos efetuados por meio do programa MINTQA2 (Allison et al., 1990). <sup>(2)</sup> Valor de pH equivalente à primeira constante de hidrólise do  $\text{Cd}^{2+}$  ( $pK_1$ ).

Observa-se, nesta figura, que em pH 6,5 os valores de  $K_d$  são mais elevados e diferem mais entre os solos. O  $K_d$ , de acordo com Hendrickson & Corey (1981) e Sauvé et al. (2000), é dependente da concentração do elemento, da presença de outros cátions competidores pelos sítios de adsorção, do pH e da constituição do solo (adsorvente). Assim, a resposta dos solos em relação ao pH é diferente e resulta da interação solo  $\times$  pH.

A importância dos atributos do solo, dada pelas correlações observadas, é ressaltada em pH 6,5, pela inclusão dos principais componentes responsáveis pelas cargas variáveis em solos tropicais, tais como: os óxidos e hidróxidos de Fe e Al e a matéria orgânica (Quadro 4), confirmando que, além do pH, a constituição da superfície adsorvente é de fundamental importância para a adsorção de Cd (Kabata-Pendias



**Figura 2.** Valores do coeficiente de afinidade ( $K_d$ ) para Cd em amostras de 17 Latossolos (LVd = Latossolo Vermelho distrófico típico; LVdf = Latossolo Vermelho distroférrico típico, LVeF = Latossolos Vermelho eutroférrico típico; LAd = Latossolo Amarelo distrófico típico; LAx = Latossolo Amarelo coeso) provenientes de diversas regiões geográficas do Brasil, obtidos após reação das mesmas com  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0,20  $\text{mmol L}^{-1}$ , em três valores pH (4,5; 5,5; e 6,5) da solução de equilíbrio  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  5  $\text{mmol L}^{-1}$ . As barras de erro representam o desvio-padrão ( $n = 3$ ).

**Quadro 4.** Coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) entre alguns atributos dos solos e a quantidade de Cd adsorvida ( $\text{Cd}_{\text{ads}}$ ) e a fração de Cd desorvida [ $\text{Cd}_{\% \text{des}} = (\text{Cd}_{\text{desorvido}}/\text{Cd}_{\text{adsorvido}}) \times 100$ ] de Latossolos brasileiros, em três valores de pH

Atributo	pH 4,5		pH 5,5		pH 6,5	
	$\text{Cd}_{\text{ads}}$	$\text{Cd}_{\% \text{des}}$	$\text{Cd}_{\text{ads}}$	$\text{Cd}_{\% \text{des}}$	$\text{Cd}_{\text{ads}}$	$\text{Cd}_{\% \text{des}}$
	$r$					
MO	0,25	0,46*	0,55*	0,41*	0,43*	-0,27
Superfície específica	0,00	0,28	0,63**	0,53*	0,77**	-0,20
VM-OH <sup>(1)</sup>	-0,08	0,13	0,49*	0,39	0,45*	-0,23
Caulinita	0,04	0,22	0,44*	0,15	0,59**	0,04
Gibbsita	-0,37	0,15	0,21	0,34	0,07	-0,44*
Goethita	0,22	-0,11	0,00	-0,03	0,44*	-0,34
Hematita	-0,10	-0,12	0,49*	0,06	0,55*	-0,28
Gt/(Gt+Hm)	0,12	-0,07	-0,28	-0,28	-0,27	0,21
Gb/(Gb+Ct)	0,16	-0,09	0,04	0,14	-0,05	-0,34
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{(2)}$	-0,12	-0,07	0,22	0,22	0,47*	0,08
$\text{Al}_2\text{O}_3^{(2)}$	-0,32	0,24	0,45*	0,38	0,42*	-0,32
Argila	-0,23	0,25	0,65**	0,39	0,61**	-0,57**
Ki	0,10	-0,02	0,36	-0,08	0,44*	0,08
Kr	0,12	-0,02	0,23	-0,26	0,06	0,13
CTC	0,17	-0,07	0,58**	0,03	0,52*	-0,07
$\text{Fe}_{\text{DCB}}$	-0,12	-0,10	0,40	0,25	0,57**	-0,25
$\text{Fe}_{\text{ox}}$	-0,04	-0,11	0,52*	0,27	0,51*	-0,16
$\text{Fe}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$	0,28	-0,15	-0,05	-0,20	-0,19	0,36
$\text{Fe}_{\text{DCB}}/\text{Fe}_s$	0,23	-0,11	0,37	-0,04	0,12	-0,43*

<sup>(1)</sup> Vermiculita com hidróxi entre-camadas. <sup>(2)</sup> Extraído pelo ataque sulfúrico;  $\text{Fe}_{\text{DCB}}$  = Ferro extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato;  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  = Ferro extraído pelo oxalato de amônio;  $\text{Fe}_s = \text{Fe}_2\text{O}_3$  extraído pelo ataque sulfúrico; \*\*, \* significativos a 1 e 5%, respectivamente.

& Pendias, 2001). Apesar de apresentar cargas negativas mesmo em baixos valores de pH e ser considerada extremamente importante para a retenção de metais nos solos, não se observaram correlações entre a matéria orgânica e o  $\text{Cd}_{\text{ads}}$  em

pH 5,5. Vários trabalhos não têm evidenciado correlações significativas entre a matéria orgânica e a adsorção de Cd (Yuan & Lavkulich, 1997; McBride et al., 1997; Gray et al., 1999), principalmente pela utilização de solos com teores

semelhantes de matéria orgânica e por não haver, na maioria das vezes, controle do pH, no qual a adsorção está ocorrendo. Como citado por McBride (1997) e Dias (2001), o efeito do pH pode sobrepujar o efeito de alguns atributos do solo na adsorção de Cd e outros elementos-traço.

Com relação à influência da matéria orgânica na retenção de metais, cabe ressaltar a dificuldade de comparação entre os vários trabalhos existentes na literatura. Isso porque, como é sabido, a matéria orgânica apresenta diversos grupamentos funcionais reativos, responsáveis pela retenção de metais, tais como: aminas; iminos; carboxilas; fenólicos; alcoólicos; carbonilas e sulfidrilas. Aquela matéria orgânica com predominância de grupos carboxílicos certamente será diferente de uma outra em que prevalecem grupos nitrogenados. Assim, o ideal, antes de se proceder aos experimentos de adsorção, seria caracterizar a matéria orgânica presente.

Análises de regressão múltipla forneceram equações de predição de  $Cd_{ads}$ , nas quais só estão incluídos os atributos CTC a pH 7,0 (CTC) e o teor de argila para pH 5,5 e área superficial específica (SE) para pH 6,5. Observa-se que os valores de  $Cd_{ads}$  preditos (Figuras 3a e 4a) estão próximos àqueles verificados nos ensaios, o que é dado pela sua distribuição junto da linha 1:1. A precisão dos modelos pode ser mais bem visualizada nas figuras 3b e 4b, em que estão plotados os resíduos padronizados conforme o  $Cd_{ads}$  estimado. Em todos os casos, os resíduos padronizados ficaram entre 2 e -2, o que é considerado bom resultado, conforme Nester et al. (1974).

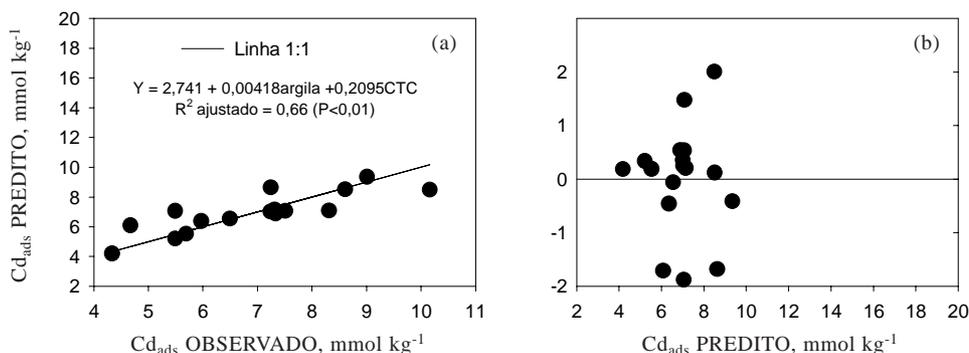
Para o pH 6,5, refazendo a análise de regressão e retirando a SE da análise, obtém-se um modelo alternativo, cujos valores preditos são apresentados na figura 4c, na qual os atributos de solo usados na predição foram os mesmos obtidos para pH 5,5 (argila e CTC). Isso, ao lado da linearidade do modelo, facilita a predição do  $Cd_{ads}$ , uma vez que tais atributos são determinados rotineiramente nas análises de solo. A CTC tem sido relatada na

literatura como fator importante para a retenção de Cd nos solos brasileiros (Pombo, 1995). Assim, nas circunstâncias deste trabalho, o  $Cd_{ads}$  pode ser adequadamente predito pelas equações:  $Cd_{ads}$  ( $mmol\ kg^{-1}$ ) =  $2,741 + 0,00418 \times argila$  ( $g\ kg^{-1}$ ) +  $0,2095 \times CTC$  ( $mmol_c\ kg^{-1}$ ), para pH 5,5, e  $Cd_{ads}$  ( $mmol\ kg^{-1}$ ) =  $3,1262 + 0,00859 \times argila$  ( $g\ kg^{-1}$ ) +  $0,4112 \times CTC$  ( $mmol_c\ kg^{-1}$ ), para pH 6,5. Estas equações de predição talvez pudessem ser aprimoradas se fossem incluídas, nos próximos trabalhos, análises de algum atributo do solo indicativo da qualidade da argila, como, por exemplo, a análise do P-remanescente.

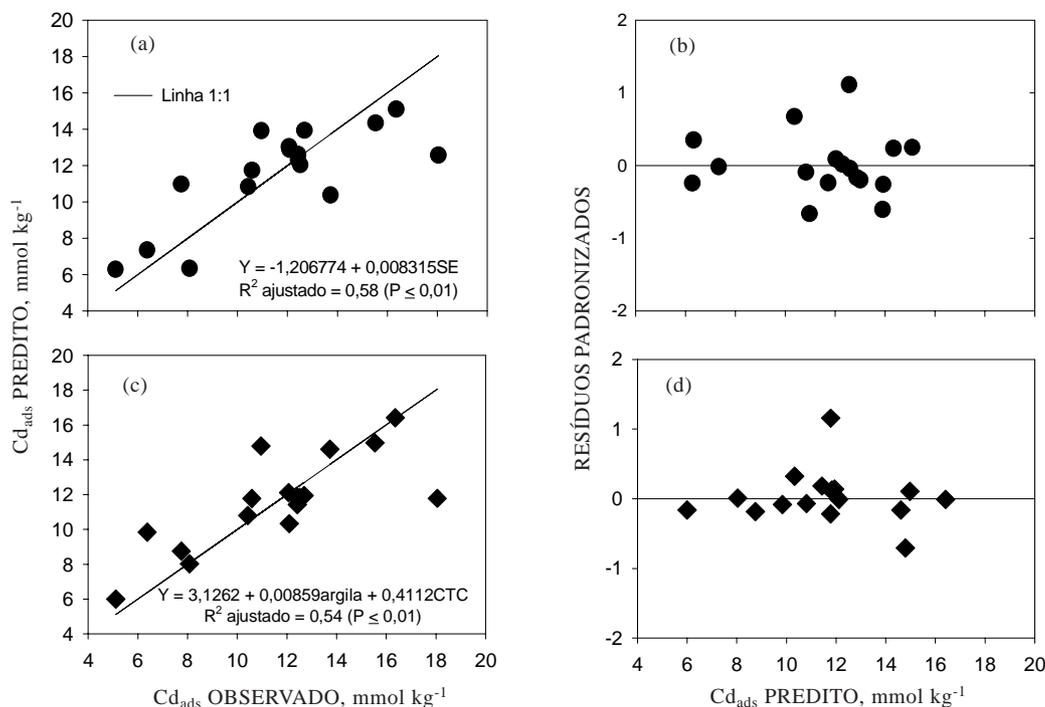
A fração percentual de Cd desorvido ( $Cd_{%des}$ ) foi influenciada pelo pH em que a adsorção ocorreu e pelo tipo de solo (Figura 5). A interação significativa ( $P \leq 0,001$ ) entre solo e pH, verificada pelo teste F da ANAVA (dados não mostrados), revela a importância dos atributos do solo na retenção de Cd, ou seja, a magnitude da desorção depende não apenas do pH, mas também das características físicas, químicas e mineralógicas dos solos.

Os solos LVd6, LVd8, LAd2, LAd3 e LAx1 apresentaram maior  $Cd_{%des}$  com o aumento do pH da adsorção para 6,5. Excetuando estes solos, os demais apresentaram maior  $Cd_{%des}$  quando a adsorção ocorreu em pH 5,5, comparativamente ao pH 4,5 e 6,5. A menor  $Cd_{%des}$  em pH 4,5 (média de 20 %), comparativamente ao pH 5,5 (média 40 %), revela que a adsorção em pH 4,5 pode ser predominantemente mais específica que em pH 5,5, ocorrendo via mecanismos de quimissorção (como, por exemplo, ligações covalentes), conforme McBride (1989).

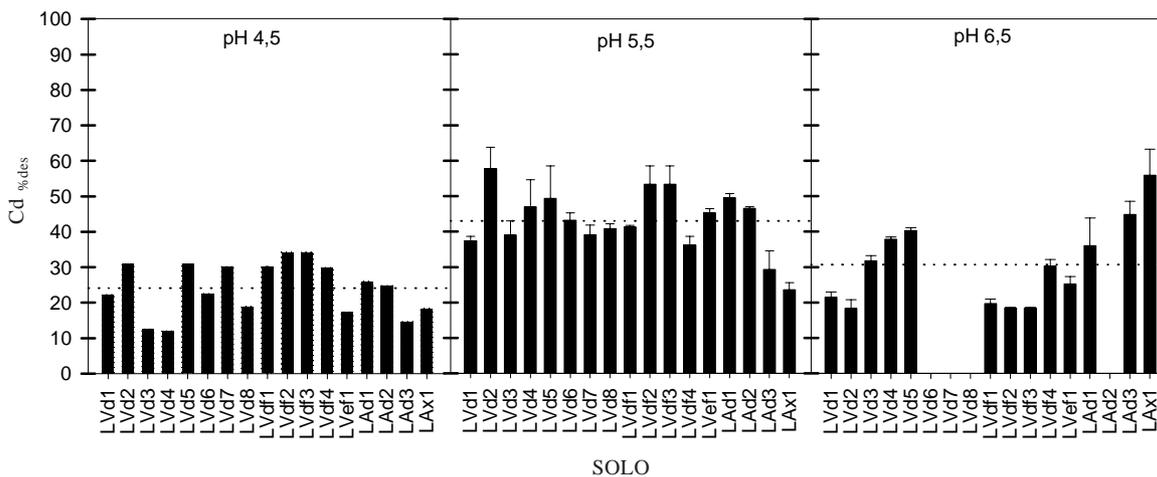
Vários trabalhos relatam que a desorção de Cd, tanto em solos quanto em óxidos sintéticos (por exemplo, goethita), diminui com o aumento do pH (Christensen 1989; Backes et al., 1995; Strobel et al., 2001). Entretanto, a comparação entre trabalhos é dificultada pela grande diversidade de soluções extratoras neles usadas [como, por exemplo, DTPA,  $CaCl_2$ , HCl,  $Ca(NO_3)_2$ ]. Exemplificando: Lehmann & Harter (1984) mostraram que a velocidade de



**Figura 3. Relação entre a quantidade de Cd adsorvido observada em pH 5,5 e a quantidade estimada pelo modelo que descreve a adsorção neste valor de pH, de acordo com a CTC e teor de argila (a) e resíduos padronizados (b).**



**Figura 4.** Relação entre a quantidade de Cd adsorvido observada em pH 6,5 e a quantidade predita pelo modelo que descreve a adsorção neste valor de pH, de acordo com a SE (a) e respectivos resíduos padronizados (b); relação entre os valores da quantidade de Cd adsorvido observada em pH 6,5 e a quantidade predita pelo modelo que descreve a adsorção de acordo com a CTC e teor de argila (c) e respectivos resíduos padronizados (d).



**Figura 5.** Fração percentual de Cd desorvido [ $Cd_{\%des} = (Cd_{\text{desorvido}}/Cd_{\text{adsorvido}})$ ] em  $Ca(NO_3)_2$  5  $mmol L^{-1}$ , por amostras de diferentes classes de Latossolos brasileiros previamente submetidos à adsorção com  $Cd(NO_3)_2$  0,20  $mmol L^{-1}$ , em três valores de pH da solução de equilíbrio [ $Ca(NO_3)_2$  5  $mmol L^{-1}$ ; relação solo:solução 1:100; pH 4,5; 5,5 e 6,5]. (LVd = Latossolo Vermelho distrófico típico; LVdf = Latossolo Vermelho distroférrico típico, Lvef = Latossolos Vermelho eutroférrico típico; Lad = Latossolo Amarelo distrófico típico; Lax = Latossolo Amarelo coeso). A linha pontilhada indica a média. As barras de erro representam o desvio-padrão (n = 3).

dessorção e a quantidade de Cu desorvido em solos foram fortemente influenciadas pela natureza e concentração das soluções usadas para promover a dessorção. Além da diversidade das soluções

extratoras, na maioria dos trabalhos, o pH no qual a dessorção é realizada também varia, diferentemente deste trabalho, em que se variou apenas o pH de ocorrência da adsorção.

A análise de regressão múltipla não indicou nenhum atributo do solo passível de ser utilizado na predição do  $Cd_{des}$ . Excetuando a SE, em pH 5,5, a matéria orgânica foi o único atributo do solo que se correlacionou com a  $Cd_{%des}$ , em pH 4,5 e 5,5 (Quadro 4). Estes dados concordam com os de Krishnamurti & Naidu (2003), os quais concluíram ser a concentração de Cd na solução, em solos contaminados, governada pelo Cd associado aos sítios trocáveis e ao teor de matéria orgânica. Já em pH 6,5, os teores de argila, gibbsita e a relação Fe-DCB/Fe-total foram negativamente correlacionados com a  $Cd_{%des}$  (Quadro 4). Trabalhos realizados por Backes et al. (1995) mostraram que grande proporção do Cd adsorvido por óxidos sintéticos de Fe e Mn não foi prontamente dessorvida, ressaltando a importância destes na retenção de Cd.

Segundo citação de Backes et al. (1995), McBride explica que a menor reversibilidade dos metais adsorvidos em óxidos ocorre porque a quimissorção está quase sempre envolvida, fazendo com que a energia de ativação para a dessorção seja muito maior que a da adsorção. Dessa forma, na temperatura ambiente, a velocidade de dessorção se torna muito mais lenta que a velocidade de adsorção, permitindo a incorporação do metal na matriz oxidada. Em razão dos diferentes modos de formação, no entanto, há inúmeras diferenças entre os óxidos sintéticos e os pedogenéticos, fazendo com que modelos obtidos para óxidos sintéticos não sejam apropriados para solos. Ainda assim, como demonstrado pelo sinal negativo das correlações, fica registrada a importância dos óxidos de Fe, presentes no solo, na retenção de Cd. Fica clara a importância do entendimento do comportamento adsorptivo e dessorptivo do elemento em cada ambiente e situação, bem como a padronização dos procedimentos usados nos estudos. Isso porque análises de risco e estimativas do destino de Cd e outros elementos no ambiente necessitam destas informações.

Do total adsorvido, em média 80 % em pH 4,5 e 60 % em pH 5,5 e 6,5 permaneceram retidos no solo após um período de 72 h, reagindo com  $Ca(NO_3)_2$  5 mmol L<sup>-1</sup>. É amplamente relatado na literatura que os processos de adsorção de elementos-traço não são completamente reversíveis. Explicações para esse fato incluem: difusão dos elementos para o interior das partículas ou microporos dos óxidos (Backes et al., 1995; Gray et al., 1998); precipitação (Farrah & Pickering, 1978); incorporação na estrutura cristalina dos óxidos (Ainsworth et al., 1994) e readsorção ao adsorvente (Davis & Upadhyaya, 1996).

A dependência da adsorção e dessorção de Cd com o pH, observada nesses Latossolos, reforça a necessidade da adoção de critérios adequados pertinentes a este atributo do solo, quando do uso ou descarte de resíduos que contenham Cd em áreas agrícolas ou próximas a aquíferos. Medições para monitoramento do pH devem ser constantes e

providências devem ser tomadas para sua manutenção em valores acima de 5,5. O presente trabalho demonstra também que, além do pH, os teores de argila e a CTC dos solos devem ser considerados no descarte de resíduos com Cd nos solos.

## CONCLUSÕES

1. A elevação do pH aumentou a adsorção de Cd pelos solos, seguindo uma tendência exponencial. Em média, houve 30 % de acréscimo na adsorção, quando se elevou o pH para 6,5, comparativamente ao pH 4,5.
2. Os solos diferiram entre si com relação à quantidade de Cd adsorvido, sendo tais diferenças mais pronunciadas em valores de pH mais elevados.
3. A CTC e o teor de argila dos solos são atributos que podem ser usados para predição da adsorção de Cd em pH 5,5 e 6,5 e a SE, em pH 6,5.
4. Para a maioria dos solos, a percentagem dessorvida foi mais elevada quando a adsorção ocorreu em pH 5,5.
5. A percentagem dessorvida foi positivamente correlacionada com a matéria orgânica em pH 4,5; com a matéria orgânica e SE, em pH 5,5; e negativamente correlacionada com o teor de argila, gibbsita e a relação  $Fe_{DCB}/Fe$ -total em pH 6,5.

## LITERATURA CITADA

- AINSWORTH, C.C.; PILON, J.L.; GASSMAN, P.L. & VANDER SLUYS, W.G. Cobalt, and lead sorption to hydrous iron oxides. Residence effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:1615-1623, 1994.
- ALLISON, J.D.; BROWN, D.S. & NOVO-GRADAC, K.J. MINTEQA2/PRODEFA2: A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.00 user's manual. EPA-600/3-91-021. Athens, USEPA, 1990.
- ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behavior of metals. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. p.7-28.
- BACKES, C.A.; McLAREN, R.G.; RATE, A.W. & SWIFT, R.S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59:778-785, 1995.
- BOEKHOLD, A.E.; TEMMINGHOFF, E.J.M. & van der ZEE, S.E.A.T.M.. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *J. Soil Sci.*, 44:85-96, 1993.
- CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations. *Water Air, Soil Poll.*, 44:71-82, 1989.

- DAVIS, A.P. & UPADHYAYA, M. Desorption of cadmium from goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Water Res.*, 30:1894-1904, 1996.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:297-304, 2001.
- EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA BRASILEIRA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA BRASILEIRA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação, 1999. 412p.
- FARRAH, H. & PICKERING, W.F. Extraction of heavy metals ions sorbed on clays. *Water Air Soil Poll.*, 9:491-498, 1978.
- FERREIRA, D.F. Manual do sistema Sisvar para análises estatísticas. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2000. 66p.
- FILIUS, A.; STRECK, T. & RICHTER, J. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Isotherm and simulated leaching. *J. Environ. Qual.*, 27:12-18, 1998.
- GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C. & CONDRON, L.M. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:127-137, 1999.
- GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C. & CONDRON, L.M. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and time. *Aust. J. Soil Res.*, 36:199-216, 1998.
- HENDRICKSON, L.L. & COREY, R.B. Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Sci.*, 131:163-171, 1981.
- HOODA, P.S. & ALLOWAY, B.J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma*, 84:121-134, 1998.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KRISHNAMURTI, G.S.R. & NAIDU, R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma*, 113:17-30, 2003.
- LEHMANN, R.G. & HARTER, R.D. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:769-772, 1984.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soil. New York, John Wiley, 1979. 439p.
- MA, Q.Y. & LINDSAY, W.L. Estimation of  $Cd^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  activities in soils by chelation. *Geoderma*, 68:123-133, 1995.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10:1-56, 1989.
- McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S. & HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 48:337-346, 1997.
- McLAREN, R.G.; BACKES, C.A.; TATE, A.W. & SWIFT, R.S. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: effect of sorption period. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62:332-337, 1998.
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 45:419-429, 1994.
- NESTER, J. & WASSERMAN, W. Applied linear statistical models: Regression analysis of variance and experimental designs. Homewood, Richard D. Irwin, 1974. 842p.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:279-288, 2001.
- POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:19-24, 1995.
- SALAM, A.K. & HELMKE, P.A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. *Geoderma*, 83:281-291, 1998.
- SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. & ALLEN, H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 34:1125-1131, 2000.
- SILVA, M.L.N.; CURI, N.; MARQUES, J.J.G.S.M.; GUILHERME, L.R.G. & LIMA, J.M. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 31:663-671, 1996.
- STROBEL, B.W.; HANSEN, H.C.B.; BORGGAARD, O.K.; ANDERSEN, M.K. & RAULLUND-RASMUSSEN, K. Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. *Geochem. Chem. Acta*, 65:1233-1242, 2001.
- WANG, K. & XING, B. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*, 48:665-670, 2002.
- YUAN, G. & LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 28:571-587, 1997.