

ADSORÇÃO DE CÁDMIO EM LATOSSOLOS SOB VEGETAÇÃO DE MATA NATIVA E CULTIVADOS⁽¹⁾

Iolanda Maria Soares Reis⁽²⁾, Wanderley José de Melo⁽³⁾, José Marques Júnior⁽⁴⁾, Antônio Sérgio Ferraudó⁽⁵⁾ & Gabriel Maurício Peruca de Melo⁽⁶⁾

RESUMO

Os metais pesados podem ser encontrados naturalmente em solos, em baixas concentrações, podendo ter seus teores intensificados por meio de ações antrópicas, tornando-se um dos entraves no manejo de solos tropicais. Esses elementos químicos podem ser encontrados na constituição de adubos orgânicos e inorgânicos, inseticidas, fungicidas, rejeito de mineração e lixo urbano, podendo causar sérios danos ao ambiente e à saúde humana. Nesse sentido, estudos de adsorção são imprescindíveis na avaliação do comportamento de metais pesados no solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos atributos químicos, granulométricos e mineralógicos sobre a adsorção de Cd, avaliados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, em Latossolos que sofreram ou não ação antrópica. As amostras de solo foram coletadas da camada superficial, 0,00-0,20 m, sendo realizadas análises químicas, granulométricas e mineralógicas. No estudo de adsorção, foram usadas as concentrações 0, 5, 25, 50, 100, 200, 300 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd na forma de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Para a construção das isotermas de adsorção, utilizaram-se os modelos matemáticos empíricos de Langmuir e Freundlich. Os dados obtidos foram analisados por meio de técnicas estatísticas multivariadas, Análise de Agrupamento e Análise de Componentes Principais; no experimento de adsorção os dados ajustaram-se aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os solos com menor relação goethita/hematita e maior capacidade de troca de cátions e pH apresentaram maior capacidade máxima de adsorção de Cd.

Termos de indexação: isoterma, poluição, disponibilidade, Langmuir, Freundlich.

⁽¹⁾ Parte da Dissertação de Mestrado da primeira autora apresentada à Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - FCAV/UNESP. Recebido para publicação em 4 de outubro de 2013 e aprovado em 9 de setembro de 2014.

⁽²⁾ Professora Adjunta, Instituto de Biodiversidade e Florestas, Universidade Federal do Oeste do Pará, IBEF/UFOPA. Rua Vera Paz, s/n, Salé. CEP 68035-110 Santarém (PA). E-mail: iolandareis@outlook.com

⁽³⁾ Professor Titular, Departamento de Tecnologia, FCAV/UNESP. E-mail: wjmelo@fcav.gov.br

⁽⁴⁾ Professor Assistente, Departamento de Solos e Adubos, FCAV/UNESP. E-mail: marques@fcav.gov.br

⁽⁵⁾ Professor Assistente, Departamento de Ciências Exatas, FCAV/UNESP. E-mail: fsajago@gmail.com

⁽⁶⁾ Professor, Universidade Camilo Castelo Branco. Rua Victorino Pozze, 80. CEP 13690-000 Descalvado (SP). E-mail: gmpmelo@terra.com.br

SUMMARY: CADMIUM ADSORPTION IN OXISOLS UNDER NATIVE FOREST VEGETATION AND CROPPED CONDITIONS

Heavy metals are found naturally in soils at low concentrations, but their content may be increased by human activity, making them one of the barriers in management of tropical soils. These chemical elements can be found in the composition of organic and inorganic fertilizers, insecticides, fungicides, mine tailings, and urban waste, and may cause serious damage to the environment and human health. Thus, adsorption studies are essential in assessing the behavior of heavy metals in the soil. The objective of this study was to evaluate the influence of soil chemical, particle size, and mineralogical properties on adsorption of cadmium (Cd), evaluated by Langmuir and Freundlich models, in Latossolos (Oxisols) with or without human activity. Soil samples were collected from the surface layer, 0.00-0.20 m, and chemical, particle size, and mineralogical analyzes were performed. In the adsorption study, concentrations of 0, 5, 25, 50, 100, 200, 300, and 400 µg L⁻¹ of Cd were used in the form of Cd(NO₃)₂. The empirical mathematical models of Langmuir and Freundlich were used for construction of adsorption isotherms. Data were analyzed by means of multivariate statistical techniques, Cluster Analysis and Principal Component Analysis. The data from the adsorption experiment showed a good fit to the Langmuir and Freundlich models. Soils with a lower goethite/hematite ratio and greater cation exchange capacity and pH, showed higher maximum adsorption capacity of Cd.

Index terms: adsorption isotherms, pollution, heavy metal availability, Langmuir, Freundlich.

INTRODUÇÃO

Os Latossolos são solos extremamente intemperizados, característicos de regiões de climas tropicais. São tipicamente profundos, com predominância de argilominerais do tipo 1:1, como a caulinita, e também de oxi-hidróxidos de Fe e Al, com diferentes proporções desses minerais, dependendo do material de origem e da intensidade de intemperismo (Schaefer et al., 2008). Essa ordem de solos geralmente apresenta características químicas de fertilidade pouco favorável à agricultura (Schaefer et al., 2008), sendo necessário uso intensivo de adubos, que podem influenciar no aumento dos teores de metais pesados no solo (Freitas et al., 2009). A presença de metais pesados em solos pode interferir no desenvolvimento de culturas e até mesmo prejudicar a saúde humana por meio de contaminação da cadeia trófica (Lee et al., 2006). Entre os metais pesados, o cádmio (Cd) destaca-se por ser considerado um dos elementos mais tóxicos no ponto de vista ambiental (Hooda & Alloway, 1998), podendo causar problemas de poluição ambiental (Albertini et al., 2007).

Órgãos de fiscalização ambiental estabelecem critérios com base no teor total de metais para determinar a quantidade máxima tolerada desses elementos-traço, a fim de manter a qualidade do solo e da água (Cetesb, 2005; Conama, 2009). Geralmente, o teor total de metais pesados não é bom índice para se estimar a dinâmica e os impactos desses ao meio ambiente, pois somente uma fração do elemento químico permanece disponível no solo (Costa et al., 2006), podendo, ainda, ser adsorvido por componentes do solo que alteram sua disponibilidade para as plantas.

A adsorção é reconhecidamente um processo determinante no controle da disponibilidade e

solubilidade de contaminantes no solo (Ford et al., 2001). No entanto, a adsorção de metais pesados pelo solo depende de vários fatores, como teores de argila, de matéria orgânica, de óxidos de Fe, Al e Mn, pH, superfície específica e constituição mineralógica do solo (Alleoni et al., 2005). Características físicas e químicas dos íons ou moléculas podem influenciar a capacidade adsorviva dos componentes e agregados do solo (Alleoni et al., 2009).

O princípio matemático para descrever a adsorção de moléculas, considerando sua atração às superfícies sólidas, é denominado de isoterma e representa a quantidade de soluto adsorvido na superfície adsorvente (Tagliaferro et al., 2011). Esse descreve o fenômeno de adsorção dos íons à superfície dos colóides do solo, que pode ser descrito por modelos ou equações, como isoterma de Freundlich e de Langmuir (Alleoni et al., 2009). O modelo de Langmuir vem se evidenciando valiosa ferramenta para determinar os parâmetros de capacidade máxima e a afinidade de adsorção de íons (Mouta et al., 2008; Soares et al., 2008; Moreira & Alleoni, 2010).

Este estudo teve como objetivo quantificar a influência dos atributos químicos, granulométricos e mineralógicos sobre a adsorção de Cd, avaliados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, em Latossolos que sofreram ou não ação antrópica.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionadas seis subclasses de Latossolos (Latossolo Vermelho-Amarelo - LVA, Latossolo Vermelho - LV, Latossolo Vermelho acriférrico - LVwf, Latossolo Amarelo - LA, Latossolo Amarelo acriférico

- LAwf e Latossolo Vermelho eutroférico - LVef), em diferentes municípios do Estado de São Paulo, previamente caracterizados por Oliveira et al. (1977) e Andrioli & Centurion (1999). A localização das áreas encontra-se no quadro 1, e as características químicas dos solos, no quadro 2.

Em cada subclasse de solo, foram realizadas coletas tanto em áreas que sofreram ação antrópica com cultivo de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) ou milho (*Zea mays* L.) como em áreas de mata nativa ou de florestamento antigo.

Em cada área sob vegetação de mata nativa, foi selecionado, aleatoriamente, um ponto de referência, que foi devidamente georreferenciado; a 25 m desse ponto, foram selecionados três novos pontos, formando ângulos

de 60°, que constituíram o centro para a demarcação de retângulos com 100 m² cada, considerados parcelas para fins de amostragem de solo. Nas proximidades de cada área sob mata nativa, no mesmo solo, cultivado com cana-de-açúcar ou milho, utilizando-se do mesmo critério, foram demarcadas três parcelas para amostragem de solo. Foram retiradas, na profundidade 0,00-0,20 m, 20 amostras simples para formar uma amostra composta, utilizando-se trado tipo holandês.

As amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm em seguida, procederam-se às análises químicas, granulométricas, mineralógicas e ao estudo de adsorção de Cd.

As análises químicas para fins de avaliação da fertilidade (Quadro 2) foram determinadas de acordo

Quadro 1. Localização geográfica das amostras de solos estudadas

Solo	Município	Cobertura vegetal	Latitude	Longitude
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA C)	Itirapina	Milho	22° 22' 11.4" S	47° 55' 09.1" W
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA M)	Itirapina	Mata nativa	22° 22' 12.7" S	47° 54' 16.8" W
Latossolo Vermelho (LV C)	São Carlos	Cana-de-açúcar	22° 15' 19.5" S	47° 50' 37.3" W
Latossolo Vermelho (LV M)	São Carlos	Mata nativa	22° 15' 12.0" S	47° 50' 38.5" W
Latossolo Vermelho acriférico (LVwf C)	Ribeirão Preto	Cana-de-açúcar	21° 28' 10.2" S	47° 53' 38.9" W
Latossolo Vermelho acriférico (LVwf M)	Ribeirão Preto	Mata nativa	21° 28' 11.2" S	47° 53' 38.9" W
Latossolo Amarelo (LA C)	Itirapina	Cana-de-açúcar	22° 24' 12.5" S	47° 52' 51.8" W
Latossolo Amarelo (LA M)	Itirapina	Mata nativa	22° 24' 03.0" S	47° 52' 52.0" W
Latossolo Amarelo acriférico (LAwf C)	Miguelópolis	Cana-de-açúcar	20° 13' 18.8" S	48° 01' 39.5" W
Latossolo Amarelo acriférico (LAwf M)	Miguelópolis	Mata nativa	20° 13' 18.5" S	48° 01' 40.3" W
Latossolo Vermelho eutroférico (LVef C)	Jaboticabal	Milho	21° 14' 54.04" S	48° 16' 13.3" W
Latossolo Vermelho eutroférico (LVef M)	Jaboticabal	Mata nativa	21° 14' 52.55" S	48° 16' 10.1" W

C: amostragem de solo em área sob cultivo de cana-de-açúcar ou milho; M: amostragem de solo em área sob vegetação de mata nativa ou florestamento antigo. Fonte: Peixoto (2010).

Quadro 2. Caracterização química para fins de avaliação da fertilidade dos Latossolos estudados na camada de 0,00-0,20 m

Solo ⁽¹⁾	P resina	MO ⁽²⁾	pH(CaCl ₂)	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H+Al	SB	CTC	V
	mg dm ⁻³	g dm ⁻³					mmol _c dm ⁻³			%
LVA M	7	35	5,3	1,5	36	4	20	42	62	67
LVA C	29	17	4,6	0,5	11	2	28	14	42	33
LV M	14	27	4,3	0,6	12	3	52	16	68	23
LV C	27	15	4,5	0,6	6	1	60	8	68	12
LVA M	19	47	4,1	1,9	9	4	72	15	87	17
LVA C	69	36	5,5	2,4	41	25	28	68	96	71
LA M	15	36	4,5	5,2	14	9	47	28	75	38
LA C	69	36	5,5	2,4	41	25	28	68	96	71
LAwf M	37	64	4,9	1,7	41	11	58	54	112	48
LAwf C	41	40	5,3	4,7	28	9	38	42	80	52
LVef M	22	41	6,4	5,4	97	28	15	13	145	90
LVef C	25	28	5,6	3,7	31	17	25	52	77	67

⁽¹⁾ LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; LVwf: Latossolo Vermelho acriférico; LA: Latossolo Amarelo; LAwf: Latossolo Amarelo acriférico; LVef: Latossolo Vermelho eutroférico; C: amostra sob cultivo de cana-de-açúcar ou milho; M: área de mata nativa ou florestamento antigo. ⁽²⁾ MO: matéria orgânica. Fonte: Peixoto (2010).

com métodos descritos por Raij et al. (2001). Para a concentração total de Cd, foi realizada digestão com HNO₃ em forno de microondas, conforme o método descrito em EPA 3051A (USEPA, 1996). No extrato da digestão, foram determinados os teores de Cd por espectrofotometria de absorção atômica, usando o modo de chama (ar acetileno) (Quadro 3). Para avaliar a precisão e exatidão dos procedimentos de digestão do solo e leitura de Cd, utilizou-se material de referência certificada (solo contaminado com lodo de esgoto - RTC CRM 005-050) com teor certificado 13,7. Após a digestão desse material certificado, o teor determinado foi de 13,76 mg kg⁻¹ de Cd, apresentando recuperação de 100,4 %.

A caracterização da textura do solo foi pelo método da pipeta, usando solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ como dispersante químico (Embrapa, 1997) (Quadro 3).

Teores de óxidos de Fe cristalinos (“livres”) foram extraídos por solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na), enquanto os teores de óxidos de Fe mal cristalizados (“amorfo”) foram extraídos por solução ácida de oxalato de amônio; os óxidos de Fe na forma de Fe₂O₃ foram obtidos pelo ataque com ácido sulfúrico como proposto por Camargo et al. (1986) (Quadro 3).

Para as análises mineralógicas qualitativas, foram utilizadas amostras de argila desferrificadas, como proposto por Menhra & Jackson (1960), e argila com óxidos concentrados, segundo Norrish & Taylor (1961) modificado por Kämpf & Schwertmann (1982). As análises foram processadas por difratometria de raios-X, em que se calcularam a razão caulinita/(caulinita + gibbsita) [Ct/(Ct + Gb)] e a razão goethita/(goethita + hematita) [Gt/(Gt + Hm)], empregando-se as áreas dos reflexos: caulinita-Ct (001), gibbsita-Gb (002), hematita-Hm (012) e goethita-Gt (110) (Quadro 3).

Os ensaios de adsorção foram realizados em bateladas *tipo batch*, sendo conduzidos com base no protocolo experimental sugerido por Harter & Naidu (2001) e modificado por Mouta et al. (2008) e Soares et al. (2008, 2009). A cada 2 g de terra fina seca ao ar (TFSA) foram adicionados 20 mL de solução eletrolítica suporte 0,01 mol L⁻¹ de NaNO₃ (relação solo:solução de 1:10), contendo as concentrações de Cd (0; 5; 25; 50; 100; 200; 300; e 400 µg L⁻¹) na forma de Cd (NO₃)₂, em soluções preparadas com água ultrapurificada. O conjunto foi agitado por 24 h em agitador horizontal a 12,57 rad s⁻¹. Após a agitação e subsequente repouso de 24 h, foram retirados 8 mL das suspensões para centrifugação a 1.256,64 rad s⁻¹ por 15 min. Esse procedimento foi realizado em triplicata. As determinações das concentrações de Cd na solução de equilíbrio foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, usando o modo chama (ar acetileno).

As concentrações de Cd adsorvidas ao solo foram estimadas utilizando-se a expressão: $Ads = C_0 - C_{eq}$, em que Ads é a quantidade de íons adsorvidos pela fase sólida; C₀, a concentração de contaminante da solução colocada em contato com o solo; e C_{eq}, a concentração de contaminante na solução após o equilíbrio. Os resultados foram ajustados às isotermas de adsorção de Langmuir pela equação $Ads = (Ads_{max} K_L C_{eq}) / (1 + K_L C_{eq})$, em que: Ads = quantidade de íon adsorvida (mg kg⁻¹); Ads_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg kg⁻¹); C_{eq} = concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L⁻¹); e K_L = constante relacionada à energia da ligação do íon no solo (mg L⁻¹); e as isotermas de Freundlich por equação $Ads = K_F (C_{eq})^n$, em que: Ads = quantidade de íon adsorvida (mg kg⁻¹); K_F = coeficiente de Freundlich (mg L⁻¹), indica a adsorção do metal no solo; e n = indica a reatividade dos sítios de troca, está relacionado com a declividade da curva (Sodré et al., 2001).

Quadro 3. Teores de óxidos e de cádmio total, granulometria e relações goethita/hematita [Gt/(Gt+Hm)] e caulinita/gibbsita [Ct/(Ct+Gb)] dos Latossolos estudados

Solo ⁽¹⁾	Fe _{DCB}	Fe _{OX}	Fe ₂ O ₃	Cd total	Areia total	Silte	Argila	Gt/(Gt+Hm)	Ct/(Ct+Gb)
	%			mg kg ⁻¹	%				
LVA M	0,81	0,10	1,23	0,23	86,40	3,55	10,05	0,21	0,99
LVA C	0,81	0,11	1,46	0,18	86,40	3,50	10,10	0,51	0,95
LV M	3,58	0,26	4,15	0,37	85,30	2,25	12,45	0,33	0,79
LV C	2,67	0,43	4,49	0,40	80,20	4,00	15,80	0,06	0,84
LVwf M	22,63	2,40	27,07	1,02	15,80	20,15	64,05	0,44	0,31
LVwf C	17,95	2,32	26,76	1,03	14,60	34,75	50,65	0,35	0,31
LA M	1,27	0,29	2,52	0,34	77,50	4,10	18,40	0,71	0,82
LA C	2,52	0,49	3,31	0,36	74,00	4,00	22,00	0,78	0,41
LAWfM	18,86	2,09	20,25	0,91	21,00	26,15	52,85	0,16	0,33
LAWf C	18,90	1,93	21,12	1,05	20,40	32,05	47,55	0,28	0,23
LVef M	13,14	0,62	18,81	0,74	21,80	25,60	52,60	0,15	0,47
LVef C	15,30	0,78	18,62	0,73	24,10	18,25	57,65	0,17	0,49

⁽¹⁾ LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; LVwf: Latossolo Vermelho acriférrico; LA: Latossolo Amarelo; LAWf: Latossolo Amarelo acriférrico; LVef: Latossolo Vermelho eutroférrico; C: amostra sob cultivo de cana-de-açúcar ou milho; M: área de mata nativa ou florestamento antigo.

Após a padronização das variáveis em média nula e variância unitária, os dados foram submetidos a duas abordagens estatísticas multivariadas: Análise de Agrupamento (AA), por método hierárquico, utilizando a distância euclidiana como coeficiente de semelhança, e usando o método de Ward como algoritmo de ligação de grupos, como evidenciado em gráficos denominados dendrogramas (Hair et al., 2005).

Em complemento à AA, foi aplicada a Análise de Componentes Principais (ACP) para discriminar amostras de solo com propriedades específicas em planos bidimensionais, construídos por autovetores (componentes principais - CP) gerados dos autovalores da matriz de covariância obtida das variáveis originais (Hair et al., 2005). Foram considerados apenas os autovalores superiores à unidade, de acordo com critério proposto por Kaiser (1958). Todas as análises estatísticas foram processadas no *software Statistica* versão 9.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre os atributos estudados, destacou-se o teor pseudo total de Cd (Quadro 3) de alguns solos como o LVwf M, LVwf C, LAwf M e LAwf C, que apresentaram teor pseudo total acima do valor de referência de qualidade ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) estipulado para Cd de acordo Cetesb (2005) e Conama (2009). Campos et al. (2013) obtiveram valores médios pseudo totais para Cd de $1,88 \mu\text{g kg}^{-1}$ estudando Latossolos da região do Triângulo Mineiro.

Em relação aos dados obtidos no experimento de adsorção, esses foram ajustados aos modelos empíricos de Langmuir e de Freundlich, com coeficientes de determinação acima de 0,9 (Quadro 4). Altos

coeficientes de determinação foram relatados por Nascimento & Fontes (2004), Mouta et al. (2008), Oliveira et al. (2010) e Zhao et al. (2014), indicando que esses modelos são adequados às diversas condições de solos e aos diferentes elementos químicos.

As isotermas de adsorção apresentadas são do tipo L, de acordo com classificação de Giles et al. (1974) (Figura 1), ou seja, existe tendência à diminuição dos sítios de adsorção com o aumento das concentrações das soluções (Falone & Vieira, 2004).

Os solos estudados apresentaram boa capacidade de retenção de Cd. Dias et al. (2003), em estudo de adsorção na camada superficial de 0,00-0,20 m de Latossolos ácidos, observaram que a adsorção de Cd decresceu com o aumento das concentrações do elemento. Zhao et al. (2014), estudando o efeito da MO e de carbonato de cálcio na adsorção de Cd em solos de várzea, notaram que em concentrações baixas a adsorção de Cd é específica e mais expressiva enquanto em concentrações altas a adsorção desse elemento é não específica e menor.

De modo geral, os solos estudados que apresentaram maior capacidade de retenção de Cd são aqueles com menores proporções de goethita/hematita e maiores CTC e pH, de acordo com análise de correlação de Pearson ($p=0,05$), demonstrando que essas propriedades do solo estão diretamente ligadas à adsorção desse metal, corroborando com relatos da literatura (Alleoni et al., 2005; Vega et al., 2009). Isto ocorre, pois alguns componentes do solo têm grande capacidade de retenção de elementos contaminantes, como os metais pesados, por meio de suas partículas coloidais; no entanto, se a quantidade de retenção desses elementos for ultrapassada ocorrerá disponibilidade desses ao ambiente (Oliveira et al., 2010).

Quadro 4. Parâmetros obtidos por meio das isotermas de Langmuir e Freundlich

Solo	Langmuir			Freundlich		
	Ads _{max}	K _L	R ²	K _F	N	R ²
	mg kg ⁻¹					
LVA M	237	0,10	0,97	44	0,34	0,99
LVA C	193	0,02	0,96	18	0,41	0,99
LV M	190	0,03	0,93	31	0,32	0,99
LV C	220	0,08	0,98	36	0,35	0,99
LVwf M	137	0,07	0,97	23	0,33	0,99
LVwf C	235	0,16	0,96	52	0,31	0,98
LA M	115	0,08	0,96	24	0,28	0,92
LA C	90	0,11	0,99	21	0,26	0,96
LAwf M	274	0,05	0,98	35	0,41	0,99
LAwf C	257	0,15	0,96	59	0,31	0,98
LVef M	462	0,01	0,99	16	0,59	0,99
LVef C	254	0,10	0,97	47	0,35	0,99

Ads_{max}: capacidade máxima de adsorção de Cd; K_L: coeficiente de Langmuir; K_F: coeficiente de Freundlich; n: indica a reatividade dos sítios de troca; R²: coeficiente de determinação.

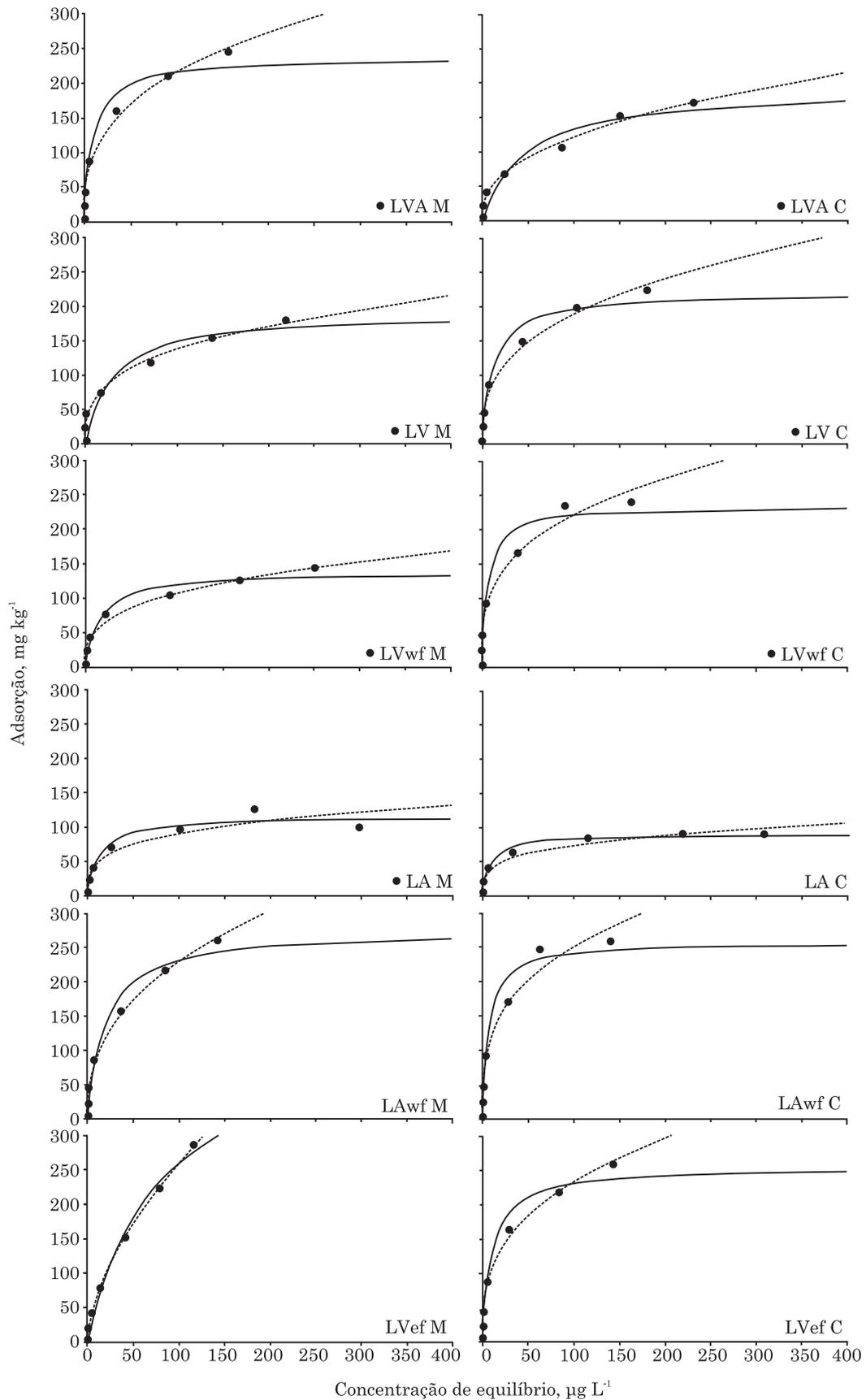


Figura 1. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para Cd, em Latossolos. Linha — para curva de Langmuir; linha ---- para curva de Freundlich.

O Cd é um cátion divalente que é atraído por campos de cargas negativas. As partículas do solo como os minerais da fração argila, óxidos de Fe, Mn, e colóides orgânicos, na faixa de valores de pH entre 4 e 8, são carregadas negativamente. A adsorção do Cd ocorre principalmente por meio das forças eletrostáticas negativas das partículas presentes no solo, o que a torna dependente da CTC (Pierangeli et al., 2007). Esse elemento quando adsorvido simultaneamente com outros elementos químicos reduz sua capacidade máxima de adsorção. Isso indica que esse elemento é adsorvido nos sítios de troca catiônica, podendo ser trocado por outros elementos com maior afinidade pela matriz do solo (Pierangeli et al., 2007). Porém, em condições de baixa competição com outros cátions, o Cd pode apresentar-se menos disponível, adsorvido nas frações da matéria orgânica, nos minerais silicatados e nos óxidos (Oliveira et al., 2010).

A capacidade máxima de adsorção (Ads_{max}) variou de 90 a 462 mg kg⁻¹, apresentando-se na seguinte ordem decrescente: LVef M > LAwf M > LAwf C > LVef C > LVA M > LVwf C > LV C > LVA C > LV M > LVwf M > LA M > LA C, de acordo com o parâmetro de adsorção máxima. Notou-se, nos LVef, LAwf, LVA e LA com vegetação de mata nativa, maior Ads_{max} em relação aos mesmos solos com cultivo de milho ou cana-de-açúcar. O inverso ocorreu para os LVwf e LV, haja vista que os solos com cultivos apresentaram maior Ads_{max} . Pode-se inferir que para esses solos a prática de manejo pode ter interferido positivamente para adsorção do Cd.

O parâmetro n (Quadro 4) obtido a partir da equação de Freundlich, referente à força de ligação do íon, variou de 0,26 a 0,59, apresentando-se na seguinte ordem decrescente nas amostras: LVef M > LVA C > LAwf M > LV C > LVef > LVA M > LVwf M > LV M > LAwf C > LVwf C > LA C > LA M, indicando que os solos que apresentaram maiores valores em relação

ao parâmetro n, obtido na equação de Freundlich, possuem maior afinidade pelo soluto (Mouta et al., 2008).

O LVef M foi o solo que mais destacou-se no experimento de adsorção, apresentando os parâmetros de n e Ads_{max} mais elevados em relação aos demais solos analisados. Esse solo apresentou também valores elevados de CTC, pH, teor de argila e MO. Pierangeli et al. (2005) mencionaram que a CTC e o teor de argila podem ser usados como prognósticos na adsorção de Cd. Costa et al. (2007), em experimento de fracionamento sequencial de Cd, observaram que o metal ficou retido nas frações da MO e nas frações residuais, ficando assim menos disponível.

Na Análise de Agrupamento (AA), o dendrograma (Figura 2) evidenciou a formação de dois grupos; o Grupo I agregou as amostras do LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M, caracterizados pelo caráter férrico, teor de Fe₂O₃ superior a 18 %, Fe_{DCB}, Fe_{OX}, maiores teores de argila (próximos a 50 %), MO e CTC e baixa razão Ct/(Ct+Gb). Esse grupo também apresenta elevados valores do coeficiente de Ads_{max} e de n. O LVef M ficou isolado, com uma distância euclidiana relativamente superior aos demais solos pertencentes a esse grupo, tendo essa amostra apresentado a maior capacidade de adsorção máxima de Cd, entre as analisadas.

O Grupo II agregou LA C, LA M, LV C, LV M, LVA C e LVA M, ficando caracterizado por amostras com menores valores de Fe₂O₃, Fe_{DCB}, Fe_{OX}, teor de argila, MO, CTC e maiores razões Ct/(Ct+Gb), além de menores coeficientes de Ads_{max} e n, quando comparados com as demais classes de solos estudadas. Nesse grupo, visualizou-se a formação de um subgrupo contendo os LA C e LA M, com valores inferiores de Ads_{max} , baixo teor de óxidos e alta razão de Ct/(Ct+Gb) e Gt/(Gt+Hm), ou seja, predominantemente caulinitico e goethítico.

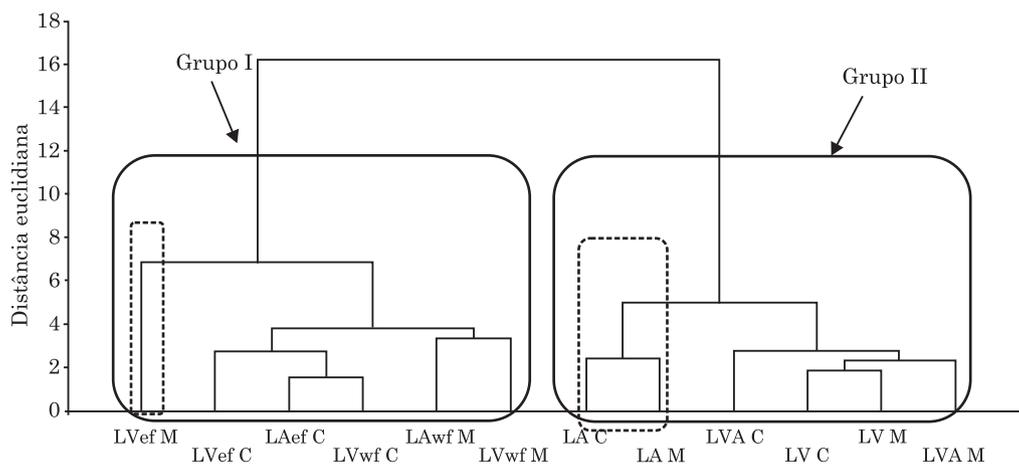


Figura 2. Dendrograma da análise de agrupamento utilizando as variáveis Fe_{DCB}, Fe_{OX}, Fe₂O₃, razão Gt/(Gt+Hm), razão Ct/(Ct+Gb), % argila, MO, pH(CaCl₂), CTC, e os coeficientes de Ads_{max} da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich para Cd em Latossolos.

É possível visualizar no dendrograma (Figura 2) uma subdivisão em cada grupo de solos, separando os que adsorvem mais Cd dos que adsorvem menos Cd.

A ACP confirmou o agrupamento demonstrado na AA, sendo extraídos três componentes principais que de forma acumulada explicam 87 % da variabilidade total dos dados (Quadro 5). Essa análise permitiu identificar quais as variáveis apresentaram maior poder discriminante para cada grupo de solo.

O gráfico bidimensional (CP1 versus CP2) (Figura 3) resultou numa retenção de 77 % da variância contida nos dados originais.

Quadro 5. Correlação entre variáveis: Fe_{DCB}, Fe_{OX}, Fe₂O₃, razão Gt/(Gt+Hm), razão Ct/(Ct+Gb), % argila, MO, pH(CaCl₂), CTC, e os coeficientes de Ads_{max}, que representa capacidade máxima de adsorção, obtido da equação de Langmuir e de n, que representa a energia de ligação entre Cd e os coloides do solo, obtido da equação de Freundlich com os componentes principais e Ads_{max}

Variável	CP 1	CP 2	CP 3	Ads _{max}
Fe _{DCB}	-0,94	-0,25	-0,21	0,18
Fe _{OX}	-0,82	-0,49	-0,16	-0,09
Fe ₂ O ₃	-0,94	-0,21	-0,18	0,20
% Arg	-0,95	-0,13	-0,08	0,28
Gt/(Gt+Hm)	0,35	-0,49	0,73	-0,66
Ct/(Ct+Gb)	0,88	0,31	-0,19	-0,04
MO	-0,72	-0,20	0,29	0,15
pH(CaCl ₂)	-0,45	0,64	0,38	0,66
CTC	-0,77	0,31	0,42	0,53
n	-0,41	0,78	0,04	0,88
Ads _{max}	-0,41	0,89	-0,12	1,00

Valores em negrito r>0,5. CP1: componente principal 1; CP2: componente principal 2; e CP3: componente principal 3. Correlação de Person para Ads_{max} (p = 0,05).

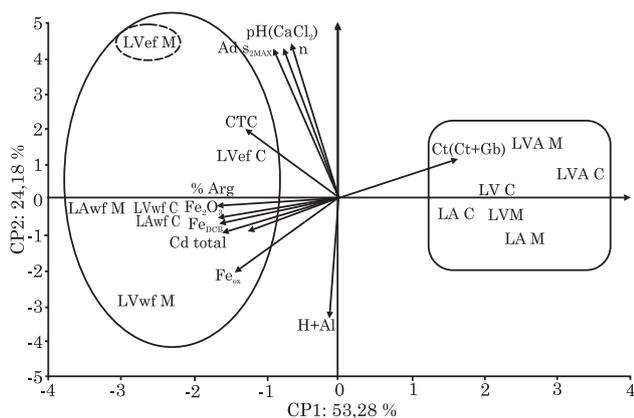


Figura 3. Gráfico bidimensional CP1 x CP2, utilizando variáveis Fe_{DCB}, Fe_{OX}, Fe₂O₃, razão Gt/(Gt+Hm), razão Ct/(Ct+Gb), % argila, MO, pH(CaCl₂), CTC, e os coeficientes de Ads_{max} da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich para Cd em Latossolos.

O CP1 é responsável por 53 % da variabilidade original contida nos dados, correlacionando positivamente com a razão Ct/(Ct+Gb), cuja relação caracteriza as amostras localizadas à direita do gráfico e correlaciona-se negativamente com teor de argila, Fe₂O₃, Fe_{DCB}, Fe_{OX}, CTC, e MO, caracterizando as amostras localizadas à esquerda do gráfico, ou seja, amostras LVef M, LVef C, LAwf C, LVwf C, LAwf M, e LVwf M, as quais apresentam maiores teores de argila, Fe₂O₃, Fe_{DCB}, Fe_{OX}, CTC e MO, corroborando informações obtidas pela AA.

O CP2 é responsável por 24 % da variabilidade original remanescente, correlacionando-se positivamente com as variáveis Ads_{max} e n, sendo essas variáveis responsáveis pela caracterização das amostras localizadas na parte superior do gráfico, com destaque para o LVef M.

O gráfico (CP2 versus CP3) (Figura 4) reteve 34 % da variância contida nos dados originais. No CP3, a única variável que se destaca é a razão Gt/(Gt+Hm), que se correlaciona positivamente com o CP3, caracterizando as amostras LA M e LA C, localizadas na parte superior do gráfico. Essas amostras foram as que apresentaram menor capacidade de adsorção de Cd, entre as amostras em estudo, podendo isso ser atribuído à alta proporção Gt/(Gt+Hm) de 0,71 para LA M e 0,78 para LA C. A goethita é um mineral que apresenta carga variável, ou seja, pode gerar carga positiva ou negativa, de acordo com o pH do solo. Em pH baixo, a tendência é o aparecimento de cargas positivas; e em pH mais elevado pode ocorrer o aparecimento de cargas negativas (Alleoni et al., 2009). Como mencionado anteriormente, o Cd é um cátion que no fenômeno de adsorção é atraído por forças eletrostáticas negativas. Mustafa et al. (2004) observaram, em experimento de adsorção e dessorção em goethita sintética, que a adsorção do Cd aumentou com a elevação de pH 5 para 6, embora em condições experimentais distintas da conduzida neste estudo.

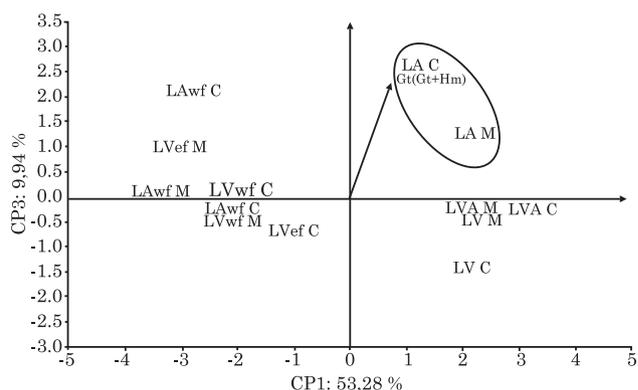


Figura 4. Gráfico bidimensional CP 2 x CP 3 utilizando variáveis do solo Fe_{DCB}, Fe_{OX}, Fe₂O₃, razão Gt/(Gt+Hm), razão Ct/(Ct+Gb), % argila, MO, pH(CaCl₂), CTC, e os coeficientes de Ads_{max} da equação de Langmuir e de n da equação de Freundlich para Cd em Latossolos.

Entre as amostras de Latossolo Amarelo, o solo cultivado foi o que menos adsorveu Cd comparado com o de mata nativa, apesar de o solo cultivado ter apresentado maiores teores de MO, CTC, Fe_2O_3 , Fe_{DCB} , Fe_{OX} , e de pH entre outros atributos que teoricamente favorecem adsorção. Ressalta-se que esse mesmo solo mostrou-se predominantemente goethítico e gibbsítico, o que pode ter influenciado para baixa adsorção de Cd.

CONCLUSÕES

1. Os dados obtidos no experimento de adsorção ajustaram-se aos modelos de Langmuir e de Freundlich.
2. Os solos com menor relação goethita/hematita e maior capacidade de troca de cátion e pH apresentaram maiores valores para o parâmetro Ads_{max} da equação de Langmuir.
3. Nos L_{Vef} , L_{Awf} , L_{VA} e LA , a capacidade máxima de adsorção mostrou-se maior para os solos com vegetação de mata nativa; já nos L_{Vwf} e LV , a máxima capacidade de adsorção deu-se nos solos sob cultivo.
4. O L_{Vef} mata nativa apresentou maior parâmetro de Ads_{max} e n , enquanto os LA mata nativa e cultivado, menores Ads_{max} e n .

AGRADECIMENTO

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrárias, pela oportunidade de conceder espaço físico para condução da pesquisa.

LITERATURA CITADA

- ALBERTINI, S.; CARMO, L.F. & PRADO FILHO, L.G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. *Ci. Tecnol. Alim.*, 27:113-118, 2007.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. & LAVORENT, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Sci. Agron.*, 25:729-737, 2005.
- ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo. Parte II - Aplicações*. Viçosa, MG, SBCS, 2009. p.70-129.
- ANDRIOLI, I. & CENTURION, J.F. Levantamento detalhado dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27., Brasília, 1999. Anais... Brasília, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999. p. 32.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L.G.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; ARAÚJO, A.S.A.; MIQUELLUTI, D.J.; LOPES, C. & SPIAZZI, F.R. Teores de arsênio e cádmio em solos do bioma cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:281-286, 2013.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2005. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 420/2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>>. Acesso em: 15 abr. 2011.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. & SELBACH, P.A. Contaminantes do solo e o meio ambiente. In: MEURER, E.J., ed. *Fundamentos de Química do Solo*. 3. ed. Porto Alegre, Evangraf, 2006. p.213-250.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. & TEDESCO, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. *Ci. Rural*, 37:1323-1328, 2007.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em Latossolos ácidos. *Ci. Rural*, 33:829-834, 2003.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FALONE, S.Z. & VIEIRA, E.M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho-Amarelo. *Quim. Nova*, 27:849-854, 2004.
- FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C. & SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. *Adv. Agron.*, 74:41-62, 2001.
- FREITAS, E.V.S.; NASCIMENTO, C.W.A.; GOULART, D.F. & SILVA, J.P.S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:1899-1907, 2009.
- GILES, C.H.; SMITH, D. & HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Theoret. J. Colloid Interf. Sci.*, 47:755-765, 1974.
- HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. & BLACK, W.C. *Análise multivariada de dados*. 5ª ed. São Paulo, Bookman Editora, 2005.
- HARTER, R.D. & NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:597-612, 2001.
- HOODA, P.S. & ALLOWAY, B.J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma*, 84:121-134, 1998.
- KAISER, H.F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23:187-200, 1958.

- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Relações entre óxidos de ferro e cor em solos caulíníticos do Rio Grande do Sul. R. Bras. Ci. Solo, 07:27-31, 1982.
- LEE, C.S.; LI, X. & SHI, W. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. Sci. Total Environ., 356:45-61, 2006.
- MENHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Miner., 07:317-327, 1960.
- MOREIRA, C.S. & ALLEONI, L.R.F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. Sci. Agric., 67:301-307, 2010.
- MOUTA, E.R.; MELO, W.J.; SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F. & CASAGRANDE, J.C. Adsorção de selênio em Latossolos. R. Bras. Ci. Solo, 32:1033-1041, 2008.
- MUSTAFA, G.; SINGH, B. & KOOKANA, R. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. Chemosphere, 57:1325-1333, 2004.
- NASCIMENTO, C.W.A. & FONTES, R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. R. Bras. Ci. Solo, 28:965-971, 2004.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. Soil Sci., 12:294-306, 1961.
- OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.F. & ROTTA, C.L. Levantamento semidetalhado dos solos do estado de São Paulo. Mapa escala 1:100.000. Campinas, Instituto Agrônômico, 1977.
- OLIVEIRA, L.F.C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C. & BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. R. Bras. Eng. Agríc. Amb., 14:848-855, 2010.
- PEIXOTO, F.G.T. Biomassa microbiana e atividade enzimática em solos do Estado de São Paulo sob vegetação nativa e cultivados. Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista, 2010. 68p. (Dissertação de Mestrado)
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M. & COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. R. Bras. Ci. Solo, 29:523-532, 2005.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M. & FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. R. Bras. Ci. Solo, 31:819-826, 2007.
- RAIJ, B.van.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A., eds. Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônômico, 2001. 285p.
- SCHAEFER, C.E.G.R.; FABRIS, J.D. & KER, J.C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. Clay Miner., 43:137-154, 2008.
- SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. & ALLEONI, L.R.F. Adsorção de boro em solos ácidos em função da variação do pH. R. Bras. Ci. Solo, 32:111-120, 2008.
- SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. & MOUTA, E.R. Effect of ionic strength and pH on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 40:2131-2151, 2009.
- SODRÉ, F.F.; LENZI, E. & COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. Quím. Nova, 24:324-330, 2001.
- TAGLIAFERRO, G.V.; PEREIRA, P.H.F.; RODRIGUES, L.Á. & SILVA, M.L.C.P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. Quím. Nova, 34:101-105, 2011.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A - 1996. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Disponível em: <<http://www.epa.gov/storet/archive/modern/doc/FieldLabAnltPrdAndEqpDetail.pdf>>. Acessado em: 30 jun. 2012.
- VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; CERQUEIRA, B. & ANDRADE, M. L. Enrichment of marsh soils with heavy metals by effect of anthropic pollution. J. Hazard. Mater., 170:1056-1063, 2009.
- ZHAO, X.; JIANG, T. & DU, B. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption-desorption on/from purple paddy soils. Chemosphere, 99:41-48, 2014.