

Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio Rio Paraíba - RJ, Brasil¹

Sorption of Cd and Pb in soils of the Middle Region of Paraíba River - RJ, Brazil

Amanda Guimarães de Mattos², Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho², Erica Souto Abreu Lima^{2*}, Jair do Nascimento Guedes² e Fábio Freire de Sousa²

RESUMO - As concentrações de metais na solução do solo são reguladas, principalmente, pelos processos de sorção. Neste estudo foi avaliada a dinâmica de sorção de Cd e Pb em 19 amostras de solos da Região do Médio Rio Paraíba - RJ, Brasil, através da comparação dos parâmetros de diferentes modelos de isotermas obtidos pelo software ISOFT após ensaios de sorção pelo método da batelada. Os resultados mostraram que a isoterma Linear é mais adequada para representar a sorção de Cd e o modelo de Freundlich para Pb e que a adsorção de Cd é fortemente influenciada pelo pH e pelas concentrações de Fe e Ca, enquanto que a adsorção de Pb é mais influenciada pelo pH, e pelas concentrações de Mn e Ca.

Palavras-chave: Metais Pesados. Modelos de sorção. Isotermas.

ABSTRACT - Metal concentrations in soil solution are mainly regulated by sorption processes. In this study, Cd and Pb sorption dynamics have been assessed for 19 soil samples from the Middle Region of Paraíba River - RJ, Brazil, through parameters of different models of isotherms obtained by the ISOFT software following a sorption testing using the *batch* method. Results showed that the linear isotherm is more appropriate to describe Cd sorption and the Freundlich model for Pb. Cd sorption is strongly affected by pH and concentrations of Fe and Ca; while Pb sorption is mostly influenced by pH and the concentrations of Mn and Ca.

Key words: Heavy metals. Models of sorption. Isotherms.

DOI: 10.5935/1806-6690.20160001

* Autor para correspondência

¹Recebido para publicação em 30/09/2014; aprovado em 30/09/2015

Parte da Dissertação de Mestrado da primeira autora apresentada à Universidade Federal do Rural do Rio de Janeiro/UFRRJ

²Departamento de Solos, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Br 465, Km7, CEP 23890-000, Seropédica, RJ, Brasil, aamandagmattos@gmail.com, nelmoura@ufrj.br, ericaabreulima@gmail.com, jgrural@yahoo.com.br, fabiofreire_1000@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Quando é detectada a presença de altas concentrações de metais pesados no solo, seja ela de fonte natural ou antropogênica, preocupa-se com os problemas que poderão surgir como: a entrada na cadeia trófica, redução da produtividade agrícola devido aos efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação dos recursos hídricos (PIRES; MATTIAZZO, 2007). Entretanto, é necessário conhecer a dinâmica dos metais no solo, que é governada por uma série de reações químicas, para poder prever seus riscos.

Os impactos provocados pela presença destes elementos estão associados, principalmente, à sua biodisponibilidade e mobilidade, ou seja, quando se encontram retidos com baixa energia de ligação ao solo e/ou colóides ou livres na solução. A sorção é considerada o mais importante fenômeno que regula as concentrações de metais na solução do solo (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

Em estudos de fitotoxicidade de Cd e Pb em diferentes gramíneas, em solução nutritiva, Fonseca (2012) e Nascimento (2013), determinaram as doses críticas de toxicidade (DCT), ou seja, concentração do elemento na solução que promoveria redução de 10% do crescimento relativo das espécies. Verificaram para Cd teores entre 0,03 - 0,22 mg L⁻¹ e para Pb entre 4,2 - 15,5 mg L⁻¹. Entretanto, Paiva, Carvalho e Siqueira (2000), para cedro e ipê-roxo, encontraram valores de DCT nas faixas de 0,03 - 0,14 e 0,05 - 0,13 mg L⁻¹ para Cd e Pb, respectivamente. Esses autores concluíram que a DCT dependia da espécie a ser implantada e da capacidade de sorção desses metais pelo solo. Visto que, mudanças nas condições do solo, como alterações do pH, podem causar a mobilização dos metais pesados da fase sólida para a fase líquida. Além disso, a sorção é também influenciada pelos demais atributos do solo, destacando-se o teor e tipo de argila, capacidade de troca catiônica, teor de ferro, manganês e matéria orgânica (PIRANGUELI *et al.*, 2005).

Em estudos de sorção, os resultados experimentais são descritos quantitativamente pelas isotermas de adsorção, que compreendem equações matemáticas utilizadas para a descrição de resultados experimentais de sorção de solutos por sólidos. São representadas graficamente, demonstrando as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento sorvido *versus* a quantidade remanescente na solução final (SPOSITO, 2008). Através das isotermas é possível determinar a capacidade de sorção do solo, servindo também para a compreensão de outros mecanismos de interação, como a competição por sítios ou a heterogeneidade da superfície sólida do solo (BRADL, 2004). Contudo, existem diferentes modelos

matemáticos para a construção dos gráficos das isotermas, onde um modelo pode ser mais adequado que o outro para representar a sorção de diferentes metais.

A Região de governo do Médio Paraíba, localizada ao sul do Estado do Rio de Janeiro, é cortada pela Rodovia Presidente Dutra, que interliga as principais capitais do país: Rio de Janeiro e São Paulo. Apresenta uma atividade industrial muito intensa, abrigando importantes indústrias como a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), em Volta Redonda. O Rio Paraíba do Sul atravessa esta Região e abastece a Região Metropolitana através de sua transposição para o Rio Guandu.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi selecionar o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados de sorção de Cd e Pb e identificar os fatores que mais influenciam a sorção destes elementos em solos representativos da região do Médio Paraíba do Estado do Rio de Janeiro.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas 19 amostras superficiais (0 a 40 cm) de diferentes classes de solos (Latosolos, Argissolos, Cambissolos e Neossolos) coletadas em áreas de baixa interferência antrópica da Região do Médio Paraíba, localizada no Estado do Rio de Janeiro, Brasil.

A caracterização química e física foi feita em amostras de terra fina seca ao ar (TFSA), destorroadas em almofariz de ágata e passadas em peneira de aço inox de 2 mm e determinados os teores de carbono orgânico, pH em H₂O (1:2,5), cátions trocáveis, acidez potencial, capacidade de troca catiônica (CTC) e granulometria (Embrapa, 1997).

A avaliação da sorção de Cd e Pb foi realizada no Laboratório de Química e Poluição do Solo, do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Para os ensaios de sorção foi utilizado o método “*batch*” ou método da batelada utilizado por Harter e Naidu (2001).

Para o procedimento da batelada foi tomado 1 g de terra fina seca ao ar (TFSA) passada em peneira de 0,150 mm, em pH natural, onde foram adicionados 20 ml de solução contendo concentrações crescentes de cada elemento, cujas diferentes concentrações de Cd e Pb foram estabelecidas a partir de ensaio preliminar. Visando manter a mesma força iônica em todas as soluções, estas foram preparadas em solução de KCl 0,02 mol L⁻¹ utilizando-se água ultra pura coletada de sistema Milli-Q. Para o preparo da solução de Cd, foi utilizado

CdCl₂ nas concentrações crescentes de 0; 1; 2; 3; 4 e 5 mg L⁻¹. Para Pb, utilizou-se Pb(NO₃)₂ nas concentrações de 0; 20; 50; 80; 100 e 130 mg L⁻¹. Todas as concentrações foram realizadas em triplicata para cada amostra e cada concentração. Todo o procedimento foi mantido em temperatura ao redor de 25 °C.

Após, as amostras de solo contendo as soluções foram acondicionadas em tubos de polietileno (tipo *falcon*) e colocadas para agitar por 24 h em agitador horizontal a 120 rpm. Após agitação, foram realizadas as leituras do pH e colocadas para centrifugar a 3.000 rpm por 15 min e, posteriormente, filtradas em papel de filtro e armazenadas em frascos de polietileno. As determinações das concentrações dos elementos nos extratos foram realizadas em aparelho de espectrofotômetro de absorção atômica *Variam SpectraAA 55B*. De posse dos resultados dos extratos, a quantidade sorvida foi calculada, para cada amostra e concentração, através da equação 1:

$$qe = (V/M)(C_0 - C_e) \quad (1)$$

onde: qe = é a quantidade sorvida de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg kg⁻¹); V = é o volume adicionado ao frasco contendo a concentração de metal (ml); M = é a massa de solo (g); C_0 = representa a concentração de metal inicialmente colocada em contato com o solo (mg L⁻¹) e C_e = a concentração de equilíbrio da solução (mg L⁻¹) (HARTER; NAIDU, 2001).

Através da utilização do software "ISOFIT" (*Isotherm Fitting Tool*), os parâmetros dos diversos modelos matemáticos de isothermas foram calculados de forma automatizada.

Os valores de C_e e qe foram utilizados como dados de entrada no *software* ISOFIT para a obtenção dos parâmetros das isothermas e critérios de seleção de seis modelos: BET, Langmuir, Freundlich, Freundlich-Langmuir, Linear e Toth. As equações referentes a cada modelo são apresentadas na Tabela 1.

Para a comparação dos modelos de isothermas foram utilizados como critérios o coeficiente de determinação (R^2), Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) e peso de Akaike (AICw) (MATTOT; RABIDEAU, 2008). O peso de evidência ou peso de Akaike (AICw), ao contrário do R^2 e do AICc, não é fornecido pelo ISOFIT, sendo calculado através da equação 2, proposta por Burnham e Anderson (2004):

$$AICw = e^{-1/2 (AICc_j - AICc_{min}) / \sum_i e^{-1/2 (AICc_j - AICc_{min})}} \quad (2)$$

onde: $AICc_j$ = é o valor de AICc obtido pelo modelo; $AICc_{min}$ = é o menor AICc dentre os modelos candidatos.

Para verificar a interação entre as variáveis e suas influências nos parâmetros das isothermas de sorção, foi realizada Análise de Componentes Principais e correlação de Pearson a 5% de probabilidade, calculados pelo Programa R Development Core Team (2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, estão apresentados os atributos das 19 amostras de solo selecionadas. Os valores de pH indicam que a maioria das amostras, cerca de 80%, apresentam-se de fortemente ácidas (pH 4,4 a 5,3) a moderada acidez (pH 5,4 a 6,5) (RAIJ *et al.*, 1996), porém as amostras S4 e S5 apresentam alcalinidade moderada, com pH em água em torno de 7,5. Em 63% das amostras a CTC é considerada média (valores entre 4,3 e 8,6 cmol_c dm⁻³) (ALVAREZ VENEGAS; RIBEIRO, 1999). Os teores de ferro (Fe) e manganês (Mn) apresentaram grande variação, com valor mínimo de ferro de 12,11 g kg⁻¹ e valor máximo de 45,53 g kg⁻¹ e teores de manganês variando de 25,9 mg kg⁻¹ a 760,2 mg kg⁻¹. Os teores de argila também tiveram grande variação (36 a 503 g kg⁻¹), sendo que nos solos S2, S5 e S7 o teor de argila foi superior a 400 g kg⁻¹. Estes resultados irão representar uma capacidade adsorptiva diferenciada entre os solos

Tabela 1 - Equações referentes a cada modelo de isoterma de adsorção

Modelos	Equações
BET	$q = Q_{max} K C_e / (C_s - C_e) [1 + (K - 1) (C_e / S_w)]$
Langmuir	$q = Q_{max} K C_e / (1 + K C_e)$
Freundlich	$q = K_f C_e^{1/n}$
Freundlich-Langmuir	$q = Q_{max} (K C_e) (1/n_g) / 1 + (K C_e) (1/n_g)$
Linear	$q = K_d C_e$
Toth	$q = Q_{max} K C_e / (1 + (K C_e)^{n_T})^{1/n_T}$

q - quantidade do íon adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mg g⁻¹); Q_{max} - capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K - constante relacionada com a afinidade do adsorvente pelo adsorbato (L mg⁻¹); C_s - concentração de saturação dos sítios de adsorção do solo (mg dm⁻³); C_e - concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L⁻¹); S_w - solubilidade do adsorbato; n_g e n_T - parâmetro de heterogeneidade

Tabela 2 - Atributos dos 19 solos, média, mediana, valores mínimos, máximos e desvio padrão

Amostra	Solo*	pH	P ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H+Al	Na ⁺	CTC	CO	Silte	Fe	Mn	Cd	Pb	
			mg dm ⁻³	-----cmol _c dm ⁻³ -----					%	-----g kg ⁻¹ -----	----mg kg ⁻¹					
S1	LVA	5,2	4	124	0,5	0,5	6,8	0,04	8,2	2	432	192	29,4	186	<L.D	24,9
S2	LVA	5,0	1	10	0,2	0,1	5,8	0,03	6,2	1	133	503	36,4	42,4	<L.D	7,5
S3	LVA	5,2	1	10	0,1	0,1	6,3	0,05	6,6	1	225	357	42,4	35,6	<L.D	10,5
S4	LVA	7,4	7	17	3,3	0,9	0,6	0,09	4,9	1	192	110	18,8	280	<L.D	14,1
S5	LVA	7,6	4	29	6,5	0,6	0,9	0,03	8,1	1	306	403	45,5	342	<L.D	9,5
S6	LVA	4,4	1	26	0,1	0,1	5,2	0,03	5,5	1	96	352	23,7	47,2	<L.D	10,7
S7	LVA	6,2	2	114	1,2	0,8	1,4	0,05	3,7	1	173	473	44,7	169	<L.D	22,3
S8	LVA	6,0	2	14	1,5	1,6	2,0	0,1	5,2	1	161	293	27,8	318	<L.D	10,5
S9	LVA	5,7	1	45	2,3	1,2	5,1	0,05	8,8	2	276	288	40,6	760	<L.D	23,1
S10	LVA	5,0	1	10	0,1	0,1	4,7	0,08	5,0	1	580	355	30,6	84,7	<L.D	21,4
S11	LA	5,0	3	62	1,5	0,5	6,6	0,06	8,8	1	142	258	16,6	341	<L.D	19,8
S12	LA	5,0	3	31	0,4	0,2	6,0	0,03	6,7	1	99	293	14,9	25,9	<L.D	7,37
S13	CX	6,4	3	156	1,5	2,1	0,5	0,04	4,5	0	85	36	23,7	405	<L.D	9,0
S14	CX	5,7	11	110	3,8	2,3	3,3	0,05	9,7	2	197	122	25,1	535	<L.D	10,7
S15	PVA	6,6	34	110	8,4	2,1	1,6	0,08	12,5	2	236	326	24,3	449	<L.D	9,8
S16	PVA	4,5	5	112	0,4	0,8	5,5	0,03	7,0	2	220	206	17,6	69,3	<L.D	10,1
S17	PVA	5,0	4	76	0,8	0,4	8,7	0,05	10,1	2	167	359	39,9	377	<L.D	16,9
S18	RL	4,8	6	79	0,4	0,1	16,3	0,06	17,1	3	216	384	12,1	47,3	<L.D	13,2
S19	RL	4,9	1	29	0,1	0,1	11,1	0,04	11,4	2	239	351	12,5	27,7	<L.D	16,9
Média		5,6	5	61	1,7	0,8	5,2	0,05	7,9	1	220	298	27,7	239	-	14,1
Mediana		5,2	3	45	0,8	0,5	5,2	0,05	7,0	1	197	326	25,1	186	-	10,7
Mínimo		4,4	1	10	0,1	0,1	0,5	0,03	3,7	0	85	36	12,1	25,9	-	7,4
Máximo		7,6	34	156	8,4	2,3	16,3	0,1	17,1	3	580	503	45,5	760	-	24,9
Desvio padrão		0,9	7,5	47	2,3	0,8	4	0,02	3,3	1	120	121,2	11,1	209	-	5,7

*LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo; LA: Latossolo Amarelo; CX: Cambissolo; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo; RL: Neossolo; CO: Carbono Orgânico Total; <L.D- abaixo do limite de detecção do método

mais discrepantes, haja vista que os óxidos de ferro e manganês e os colóides da argila são importantes controladores da sorção de metais (ALVAREZ VENEGAS; RIBEIRO, 1999). Os teores de carbono orgânico (CO) apresentaram pouca variação, em que cerca de 63% das amostras apresentaram valores entre 1 e 2%, com valor mínimo de 0,35% e valor máximo de 3,29%, considerados, em geral, teores baixos (RAIJ *et al.*, 1996). Os teores pseudototais de Cd em todas as amostras ficaram abaixo do limite de detecção do método, não sendo possível calcular os valores médio, máximo e mínimo. Para Pb, o valor médio obtido foi de 14,1 mg kg⁻¹, com mínimo de 7,4 mg kg⁻¹ e máximo de 24,9 mg kg⁻¹.

A comparação dos modelos de isotermas através do coeficiente de determinação (R²), Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) e peso de Akaike (AICw) estão apresentados nas Tabelas 3 e 4. Os valores de R²

para Cd e Pb não variaram entre os modelos para cada amostra. Dessa forma, não é adequada a utilização deste parâmetro para a seleção de modelos de sorção para os elementos Cd e Pb.

De acordo com Burnham e Anderson (2004) a utilização do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) é recomendada quando a relação *n/p* (número de amostras/parâmetros do modelo) for pequena, ou seja, menor que 40, como no caso deste estudo. Através desse critério, o modelo que apresentou o menor valor dentre os demais, assumiu-se como o mais adequado para representar a sorção dos metais no solo, visto que esta distância é uma medida de aproximação entre o modelo verdadeiro (hipotético) e o modelo calculado, ou seja, o menor valor de AICc representa maior aproximação do real (BURNHAM; ANDERSON, 2004). O peso de evidência ou peso de Akaike (AICw) é uma outra alternativa para expressar a distância entre os modelos e ratificar a seleção

do modelo mais adequado. A soma dos pesos equivale a 1, o valor que mais se aproximar de 1 representa o melhor modelo de ajuste.

Na sorção de Cd (Tabela 3), observou-se que 84% das amostras tiveram os menores valores de AICc obtidos para o modelo Linear, também denominado como modelo do coeficiente de distribuição (Kd). Entretanto, alguns outros modelos também se mostraram adequados em algumas amostras, como os modelos de Langmuir e Freundlich.

Os modelos que apresentaram valores de AICw mais próximos de 1, foram os mesmos que apresentaram os menores valores de AICc. De acordo com estes valores, optou-se pela utilização do modelo Linear para a descrição da sorção de Cd por ter sido o de melhor

ajuste na maioria das amostras. Este modelo também se ajustou bem aos solos utilizados no estudo da sorção de Cd realizado por Oliveira *et al.* (2010a). Além disso, sua utilização justifica-se por ser matematicamente mais simples e facilmente medido e ainda ser recomendado pelos órgãos ambientais na avaliação da previsão de risco (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009).

Ao contrário do observado para Cd, o modelo Linear não foi o mais adequado para descrever a sorção de Pb. De acordo com os valores de AICc, o modelo de Freundlich mostrou-se mais adequado para 87,5% das amostras avaliadas (Tabela 4). Contudo, em algumas amostras, os modelos que melhor se ajustaram aos dados foram, além de Freundlich, os de BET e Langmuir e foram considerados igualmente adequados por apresentarem AICw com valores mais próximos de 1.

Tabela 3 - Valores de R², AICc e AICw para seis modelos de isotermas de sorção para Cd nas amostras de solo selecionadas

Amostra	Solo		BET	Freundlich	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Linear	Toth
S1	LVA	R ²	0,918	0,916	0,916	0,914	0,919	0,919
		AICc	20,342	20,288	20,382	40,407	13,655	40,328
		AICw	0,032	0,033	0,031	0,000001	0,904	0,000001
S2	LVA	R ²	0,754	0,754	0,754	0,805	0,754	0,753
		AICc	15,781	15,770	15,778	35,336	9,103	35,787
		AICw	0,0321	0,032	0,032	0,000002	0,904	0,000001
S3	LVA	R ²	0,898	0,898	0,897	0,899	0,898	0,898
		AICc	13,879	13,876	13,921	33,926	7,203	33,878
		AICw	0,032	0,032	0,032	0,000001	0,904	0,000001
S4	LVA	R ²	0,997	0,998	0,997	0,997	0,997	0,992
		AICc	27,623	11,037	27,693	33,362	22,068	38,198
		AICw	0,0002	0,995	0,0002	0,00001	0,004	0,000001
S5	LVA	R ²	0,974	0,976	0,976	0,976	0,974	0,976
		AICc	25,966	24,391	24,359	44,390	19,301	44,432
		AICw	0,030	0,065	0,067	0,000003	0,838	0,000003
S6	LVA	R ²	0,938	0,933	0,939	0,926	0,939	0,939
		AICc	6,872	6,719	6,860	27,219	0,192	26,861
		AICw	0,0320	0,034	0,032	0,000001	0,901	0,000001
S7	LVA	R ²	0,978	0,976	0,977	0,974	0,978	0,978
		AICc	19,661	19,521	19,687	39,973	12,993	39,685
		AICw	0,032	0,034	0,032	0,00000	0,902	0,00000
S8	LVA	R ²	0,979	0,979	0,979	0,978	0,979	0,979
		AICc	13,785	13,763	13,810	34,116	7,145	33,817
		AICw	0,033	0,033	0,032	0,000001	0,902	0,000001
S9	LVA	R ²	0,998	0,996	0,995	0,993	0,998	0,994
		AICc	16,044	10,235	12,409	33,210	9,878	33,975
		AICw	0,021	0,386	0,130	0,000004	0,462	0,000003

Continuação Tabela 3

S10	LVA	R ²	0,911	0,912	0,911	0,938	0,912	0,912
		AICc	13,563	13,536	13,544	32,945	6,869	33,536
		AICw	0,032	0,032	0,032	0,000002	0,904	0,000002
S11	LA	R ²	0,898	0,898	0,898	0,909	0,898	0,898
		AICc	16,185	16,159	16,162	35,379	9,493	16,160
		AICw	0,031	0,031	0,031	0,0000	0,8755	0,031
S12	LA	R ²	0,762	0,738	0,709	0,727	0,764	0,724
		AICc	16,630	14,910	15,568	35,120	10,017	35,186
		AICw	0,031	0,073	0,0525664	0,000003	0,843	0,000003
S13	CX	R ²	0,993	0,992	0,98	0,989	0,992	0,985
		AICc	18,375	3,957	8,982	25,124	12,119	26,905
		AICw	0,000673	0,910	0,074	0,000002	0,015	0,000001
S14	CX	R ²	0,994	0,999	0,999	0,999	0,994	0,999
		AICc	24,882	7,105	6,611	24,325	18,257	26,792
		AICw	0,0001	0,438	0,560	0,0002	0,002	0,00002
S15	PVA	R ²	0,992	0,99	0,991	0,988	0,992	0,99
		AICc	20,828	19,815	20,670	40,497	14,171	40,700
		AICw	0,032	0,052	0,034	0,000002	0,882	0,000002
S16	PVA	R ²	0,865	0,847	0,848	0,839	0,868	0,867
		AICc	19,747	18,877	19,530	39,112	13,148	39,821
		AICw	0,032	0,050	0,036	0,000001	0,881	0,00000
S17	PVA	R ²	0,996	0,996	0,996	0,994	0,995	0,996
		AICc	11,146	4,160	4,978	26,789	5,257	24,987
		AICw	0,0134	0,440	0,292	0,00001	0,254	0,00001
S18	RL	R ²	0,984	0,976	0,972	0,968	0,986	0,969
		AICc	13,656	10,822	12,609	32,218	7,3442	32,306
		AICw	0,025	0,105	0,043	0,000002	0,601	0,000002
S19	RL	R ²	0,911	0,911	0,911	0,927	0,911	0,911
		AICc	11,810	11,768	11,770	31,073	5,101	31,769
		AICw	0,032	0,032	0,032	0,000002	0,904	0,000002

Tabela 4 - Valores de R², AICc e AICw para seis modelos de isotermas de sorção para Pb nas amostras de solo selecionadas

Amostra	Solo		BET	Freundlich	Langmuir	Langmuir- Freundlich	Linear	Toth
S1	LVA	R ²	0,972	0,967	0,968	0,967	0,804	0,968
		AICc	60,671	56,666	60,603	76,838	66,680	78,407
		AICw	0,105	0,780	0,109	0,00003	0,005	0,00002
S2	LVA	R ²	0,969	0,976	0,969	0,976	0,933	0,974
		AICc	53,267	50,990	53,694	71,061	57,752	71,576
		AICw	0,198	0,620	0,160	0,00003	0,021	0,00002
S3	LVA	R ²	0,992	0,997	0,991	0,998	0,946	0,998
		AICc	49,544	42,421	50,645	60,253	59,208	60,018
		AICw	0,027	0,956	0,00002	0,015	0,00013	0,0002

Continuação Tabela 4

S4	LVA	R ²	0,801	0,979	0,884	0,989	0,774	0,916
		AICc	71,364	51,465	58,807	-	59,804	-
		AICw	0,00005	0,960	0,024	-	0,015	-
S6	LVA	R ²	0,994	0,996	0,994	0,994	0,999	0,992
		AICc	53,555	48,673	53,583	71,235	52,254	74,575
		AICw	0,065	0,746	0,064	0,00001	0,124	0,000002
S8	LVA	R ²	0,97	0,973	0,971	0,973	0,904	0,967
		AICc	59,306	56,360	59,330	76,5182	63,416	77,831
		AICw	0,1543	0,673	0,152	0,00003	0,0197	0,00001
S9	LVA	R ²	0,971	0,988	0,927	0,991	0,885	0,982
		AICc	69,085	53,852	65,329	76,005	67,113	84,075
		AICw	0,0005	0,995	0,0032	0,00002	0,0013	0,00000
S10	LVA	R ²	0,92	0,899	0,922	0,922	0,815	0,923
		AICc	59,436	60,717	59,357	79,349	61,920	79,325
		AICw	0,350	0,185	0,364	0,00002	0,101	0,00002
S11	LA	R ²	0,976	0,995	0,925	0,918	0,927	0,979
		AICc	66,410	45,537	56,445	-	56,855	-
		AICw	0,00003	0,992	0,0043	-	0,0035	-
S12	LA	R ²	0,978	0,971	0,978	0,979	0,93	0,976
		AICc	51,687	53,136	51,672	71,570	56,773	78,714
		AICw	0,389	0,188	0,392	0,00002	0,031	0,000001
S13	CX	R ²	0,953	0,91	0,962	0,965	0,767	0,988
		AICc	54,9871	58,332	53,830	73,569	62,034	71,732
		AICw	0,333090	0,0625	0,594	0,00003	0,010	0,00008
S14	CX	R ²	0,985	0,998	0,963	0,989	0,973	0,998
		AICc	64,645	42,630	54,300	-	53,717	-
		AICw	0,00002	0,993	0,003	-	0,004	-
S16	PVA	R ²	0,988	0,984	0,988	0,992	0,895	0,991
		AICc	51,046	51,136	51,436	67,561	61,480	68,248
		AICw	0,359	0,343	0,295	0,0001	0,002	0,0001
S17	PVA	R ²	0,984	0,992	0,985	0,988	0,954	0,989
		AICc	58,717	50,837	58,820	73,548	62,002	72,921
		AICw	0,0187	0,960	0,018	0,00001	0,004	0,00002
S18	RL	R ²	0,992	0,989	0,991	0,993	0,949	0,994
		AICc	49,722	51,583	50,453	68,992	59,917	68,534
		AICw	0,476	0,188	0,00001	0,330	0,00003	0,003
S19	RL	R ²	0,981	0,962	0,984	0,986	0,896	0,992
		AICc	51,616	55,398	50,772	70,421	58,750	69,027
		AICw	0,369	0,056	0,564	0,00003	0,0104	0,0001

Para o estudo da sorção de Pb nas amostras selecionadas, a utilização do modelo empírico de Freundlich ou de Langmuir irão descrever adequadamente a dinâmica da sorção. Segundo Camargo, Alleoni e

Casagrande (2001), na maior parte dos artigos científicos, estes modelos são os mais utilizados para os estudos que envolvem isotermas de sorção e, além de serem simples, descrevem os resultados experimentais em ampla faixa de

concentração (SPOSITO, 2008). Portanto, escolheu-se o modelo de Freundlich por melhor descrever a sorção de Pb na maior parte das amostras deste estudo.

Os diferentes modelos de isothermas testados na sorção de Cd e Pb mostraram, claramente, que é necessário selecionar um modelo adequado para cada elemento em estudo, pois verifica-se uma dinâmica de sorção diferenciada entre eles. Estes resultados demonstram ainda que, apesar de o modelo Linear ou modelo do coeficiente de distribuição (K_d), ser recomendado pelos órgãos ambientais para o estudo de sorção de metais na análise de risco (CETESB, 2001), para Pb este parâmetro não descreveu adequadamente a sorção.

O parâmetro K_d do modelo Linear selecionado para Cd e parâmetros K_f e $1/n$ do modelo de Freundlich selecionado para Pb, foram obtidos pelo software ISOFIT e estão apresentados na Tabela 5. Os coeficientes K_d e K_f estão associados à capacidade de sorção do solo, onde os maiores valores indicam maior sorção do metal. Portanto, observa-se uma grande variação destes parâmetros entre as amostras de solos, com valores de K_d variando de 2,33 a 3.580 mg g⁻¹ e K_f de 185,7 a 2.685,9 mg g⁻¹ para Pb. O parâmetro $1/n$ é adimensional e demonstra se a sorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável, relacionando-se à distribuição dos sítios energéticos nos colóides do solo (SPOSITO, 2008), sendo a sorção favorável em todas as amostras.

Tabela 5 - Parâmetros K_d , K_f e $1/n$ das isothermas de sorção selecionadas para os elementos Cd e Pb

Amostra	Descrição de Campo	Cd		Pb
		K_d (mg g ⁻¹)	K_f (mg g ⁻¹)	$1/n$
S1	LVA	10,83	688,21	0,34
S2	LVA	2,64	186,79	0,51
S3	LVA	3,97	245,36	0,51
S4	LVA	200,44	2.509,91	0,22
S5	LVA	3.580,99	> 2.685,87*	-
S6	LVA	2,33	637,11	0,78
S7	LVA	31,66	> 2.685,87*	-
S8	LVA	11,66	527,83	0,46
S9	LVA	34,13	1.269,26	0,3
S10	LVA	3,58	266,28	0,5
S11	LA	4,41	1.589,88	0,3
S12	LA	3,14	151,89	0,59
S13	CX	7,50	256,91	0,44
S14	CX	157,02	2.685,87	0,44
S15	PVA	329,99	> 2.685,87*	-
S16	PVA	6,54	305,78	0,46
S17	PVA	10,90	543,52	0,48
S18	RL	7,67	335,49	0,57
S19	RL	3,10	185,67	0,57
	Média	232,24	774,11	0,47
	Mediana	7,67	431,66	0,47
	Mínimo	2,33	151,89	0,22
	Máximo	3.580,99	2.685,87	0,78
	Desvio Padrão	815,65	817,05	0,14

K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de Freundlich relacionada com a capacidade de sorção; * Amostra que adsorveu todo o Pb, valor de K_f superior ao maior valor obtido

Verifica-se que a amostra S5, apresentou o valor de K_d muito superior às demais, refletindo uma maior retenção de Cd. Para Pb, as amostras S5, S7 e S15 não apresentaram teores de Pb nos extratos pelo fato de terem sorvido todo o Pb adicionado. Estas amostras também tiveram alta sorção de Cd, evidenciando elevada afinidade dos metais pelos sítios de sorção. Dessa forma, pode-se inferir que os valores de K_p , determinados para Pb, nestas três amostras são superiores ao maior valor, observado na amostra S14 (2.685,9 mg g⁻¹). No estudo da capacidade de retenção de Pb em solos brasileiros, realizado por Pirangueli *et al.* (2001), observaram que os Latossolos apresentaram grande capacidade em reter Pb.

De maneira geral, o Pb ficou mais retido ao solo que o Cd; estes resultados corroboram com os obtidos por alguns autores, que observaram maior sorção de Pb quando comparado ao Cd (LINHARES *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010b; PIRANGUELI *et al.*, 2007; PIRANGUELI *et al.*, 2009). Isto pode ser explicado pela energia de ligação diferente que estes elementos apresentam. Na retenção de Cd ocorrem predominantemente forças eletrostáticas, enquanto que no Pb ocorrem principalmente interações específicas, formando complexos internos, que apresentam uma maior energia de ligação (SPOSITO, 2008). Além disso, o Cd possui um menor poder competitivo, como verificado por Pirangueli *et al.* (2007). Estas características fazem com que a presença do Cd no solo determine maior risco do ponto de vista ambiental, por apresentar uma interação menos estável, ou seja, com uma maior mobilidade e biodisponibilidade, potencializando as chances de transferência para a cadeia alimentar e a contaminação das águas superficiais e subsuperficiais.

Em relação aos níveis críticos de fitotoxicidade de Cd e Pb, observou-se que para Cd apenas a amostra S6, de maior K_d (maior adsorção), apresentou todas as concentrações de equilíbrio (C_e) abaixo da faixa de DCT para gramíneas (FONSECA, 2012), onde os valores variaram de 0,006 - 0,027 mg L⁻¹. Nos demais solos os teores ficaram acima da DCT, em todas as doses aplicadas. Para Pb, as amostras S4, S9, S11 e S14 com maior adsorção, apresentaram valores de C_e abaixo do DCT para gramíneas (NASCIMENTO, 2013) e acima da DCT para cedro e ipê-roxo (PAIVA; CARVALHO; SIQUEIRA, 2000).

Para o melhor entendimento de quais os atributos do solo, variáveis independentes ou explicativas, que mais influenciam nos parâmetros de sorção relacionados com a capacidade sortiva (K_d e K_p), foi realizada uma análise multivariada através de Componentes Principais (Figuras 1 e 2), visto que os atributos, em geral, exercem uma ação combinada que resultam em maior ou menor impacto ambiental devido ao controle da retenção de metais (PIRANGUELI *et al.*, 2007).

Para verificar a contribuição individual destes atributos em relação aos parâmetros de sorção, foi realizada uma análise de correlação de Pearson (Tabela 5). Na análise de Componentes Principais, verifica-se que 52,1% da variância acumulada dos atributos do solo e do parâmetro K_d (Figura 1) foram explicadas nas duas primeiras componentes e no segundo gráfico (Figura 2), para os parâmetros K_f e $1/n$, as duas primeiras componentes explicam 61,8% da variância acumulada.

Figura 1 - Análise de Componentes Principais para o parâmetros K_d da isoterma Linear, selecionada para descrever a sorção de Cd nos solos da Região do Médio Rio Paraíba-RJ

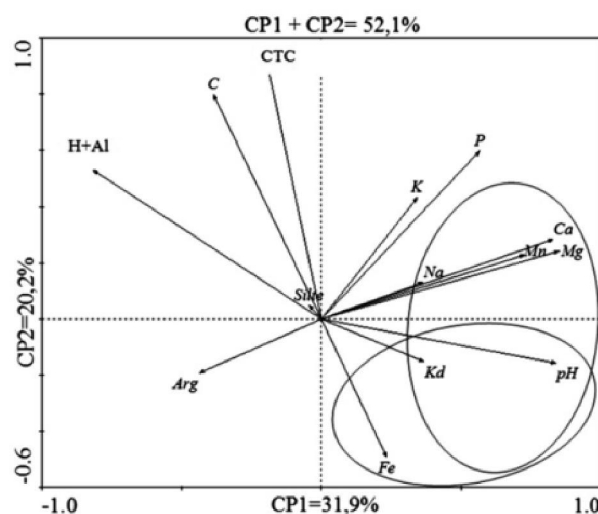
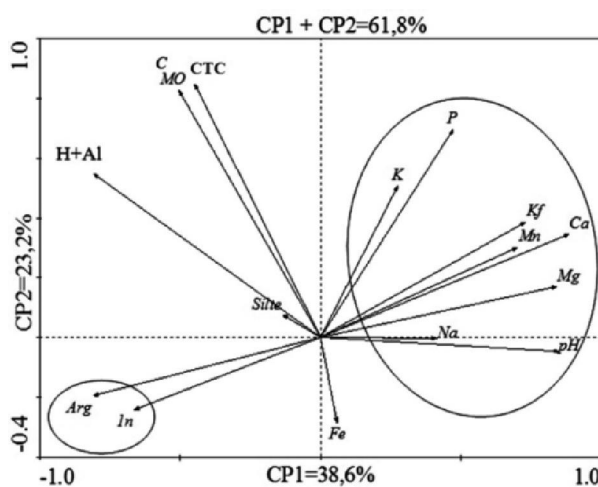


Figura 2 - Análise de Componentes Principais para os parâmetros K_f e $1/n$ da isoterma de Freundlich, selecionada para descrever a sorção de Pb nos solos da Região do Médio Rio Paraíba-RJ



Observa-se que o parâmetro K_d apresenta contribuições mais significativas dos teores de Fe e do pH para a sorção de Cd. Contudo, os teores de Mn, Ca e Mg, também expressaram efetiva contribuição na sorção deste elemento. Na análise de correlação de Pearson (Tabela 6), foi avaliada a relação linear do K_d com os atributos e verificou-se que este parâmetro apresenta correlação significativa e positiva com pH e Ca e correlação com o Fe de 38%, porém não significativa. Linhares *et al.* (2009), também observaram correlação positiva do Cd com o pH e também com a CTC.

Os resultados demonstram que estes atributos estão intimamente envolvidos na retenção desses metais. As amostras que mais sorveram Cd (S5, S15, S4 e S14) foram as que apresentaram os mais elevados valores de pH e/ou Fe, Mn, Ca e Mg, apresentados na caracterização do solo (Tabela 2).

A amostra S5 apresentou o maior valor de K_d (Tabela 5) representando a mais alta sorção de Cd, provavelmente o pH e o Fe foram os atributos que mais contribuíram para a maior retenção nesta amostra, visto que apresentou o pH mais elevado (7,6), dentre as amostras em estudo e o mais alto teor de Fe, de 45,53 g kg⁻¹, sendo que o valor médio de Fe das amostras é de 27,71 g kg⁻¹. Sipos *et al.* (2008), verificaram um aumento da sorção e precipitação dos metais nas partículas minerais quando os solos apresentam condições alcalinas. Na amostra S15, além de apresentar pH 6,6, o teor de Ca foi o mais elevado (8,4 cmol_c dm⁻³). Já a amostra S14, não apresentou pH elevado (5,7), entretanto o teor de Ca foi de 3,8 cmol_c dm⁻³, acima da média das amostras e o teor de Mg teve o maior valor observado (2,3 cmol_c dm⁻³). Contudo, aquelas que apresentaram valores baixos de K_d para Cd (S6, S12 e S19) tinham também baixos valores de pH e/ou Fe. A amostra S6, com o menor valor de K_d , apresenta o menor valor de pH (4,4) de todas as amostras avaliadas. Portanto, fica evidenciado que a retenção de Cd é controlada por mais de um atributo do solo.

De acordo com a Figura 2, os atributos que mais contribuem para a sorção de Pb, ou seja, no parâmetro K_f , são: pH, e teores de Mn, Ca, Mg, K e P. Entretanto, a contribuição do Mn, que expressa o teor de óxidos de Mn, é bem maior que a contribuição de Fe. O Fe nas componentes 1 e 2 não expressou significativa contribuição para o parâmetro K_f . A análise de correlação de Pearson do K_f (Tabela 6) com os atributos foi muito semelhante ao resultado da análise multivariada, tendo correlação positiva e altamente significativa (<0,01%) com o Ca e também se correlacionou positivamente com o pH, e teores de P, Mg e Mn.

Como visto anteriormente, a maior parte das amostras que apresentaram as maiores retenções de Pb, coincidem com as que também apresentaram maior retenção de Cd. Porém, é mais evidente a contribuição do pH, Ca e dos óxidos de Mn, na sorção de Pb. Enquanto que para Cd, além do pH e Ca, os óxidos de Fe exercem maior influência. Dong *et al.* (2000), em estudo de sorção, observaram também que os óxidos de Fe são mais importantes no controle da sorção de Cd, comparado aos óxidos Mn. Entretanto, na sorção de Pb foi verificado que os óxidos de Mn são mais importantes.

A alta afinidade do Pb pelos óxidos de Mn também tem sido relatada por outros autores (BRADL, 2004; MORENO *et al.*, 2006). Sipos *et al.* (2008), verificaram que as correlações de Fe e Mn com metais relacionam-se à formação de óxidos que apresentam uma alta capacidade de sorção.

De acordo com o estudo realizado por Mavropoulos *et al.* (2005), sobre a imobilização de Pb por rochas fosfatadas brasileiras, foi observado que minerais contendo Ca em sua composição podem imobilizar o Pb presente no solo. Desta forma, verificou-se a relação observada entre o Pb e Ca, onde as amostras que apresentaram teores mais elevados de Ca também adsorveram mais Pb. Os teores elevados de Ca observados em algumas amostras de solos podem estar relacionados com o material de origem, pois segundo o Levantamento

Tabela 6 - Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os parâmetros das isotermas selecionadas para Cd (K_d) e Pb (K_f e $1/n$) e os atributos do solo mais significativos pela análise de componentes principais

		Cd							
	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	Argila	Fe	Mn
K_d	0,59*	0,07	-0,14	0,59*	0,01	-0,31	0,18	0,38	0,17
		Pb							
	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	Argila	Fe	Mn
K_f	0,56*	0,69*	0,10	0,91**	0,50*	-0,38	-0,53*	-0,07	0,59*
$1/n$	-0,65*	-0,30	-0,21	-0,63*	-0,40	0,37	0,51*	-0,14	-0,59*

*significativo a 5% de probabilidade; **altamente significativo

Geoquímico realizado no Estado do Rio de Janeiro (CUNHA *et al.*, 2000), as rochas gnáissicas do complexo Paraíba do Sul mostram-se enriquecidas em Ca.

O parâmetro $1/n$ apresentou posição oposta ao K_f , como se observa no gráfico das componentes principais (Figura 2), tendo uma maior contribuição da argila. A correlação deste parâmetro foi positiva com a argila e negativa com o Ca e o Mn. Segundo Sposito (2008), como o valor de n está relacionado às partículas coloidais do solo, provavelmente este foi o motivo deste parâmetro correlacionar-se positivamente com a argila.

Matos *et al.* (2001) relatam que é comum encontrar resultados divergentes de correlação dos atributos do solo com a sorção de metais, devido às diferenças químicas, físicas e mineralógicas que os solos apresentam e a dinâmica de cada metal. Contudo, os resultados da correlação com o pH para Cd e Pb corroboram com os encontrados na literatura (ALVAREZ VENEGAS; RIBEIRO, 1999; PIRANGUELI *et al.*, 2007).

CONCLUSÕES

1. A isoterma Linear apresentou-se mais adequada para avaliar a sorção de Cd e a isoterma de Freundlich para avaliar a sorção de Pb;
2. Os teores de Fe e o pH foram os atributos do solo que mais contribuíram para a sorção de Cd enquanto que a retenção de Pb é controlada principalmente pelo pH, e teores de Mn, Mg e Ca.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. *In*: ALLEONI, L. R. F.; MELLO, V. F. **Química e mineralogia do solo**. Parte II - Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. cap. 2, p. 69-130.
- ALVAREZ VENEGAS, V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. *In*: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ VENEGAS, V. H. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, MG: Imprensa Universitária, 1999. p. 43-60.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18, 2004.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. **Sociological Methods and Research**, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo.

In: FERREIRA, M. E. *et al.* **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ:FAPESP: POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-124.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. (Relatório Técnico).

CUNHA, F. G. *et al.* **Levantamento geoquímico do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Serviço Geológico do Brasil, 2000. 42 p.

DONG, D. *et al.* Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. **Water Research**, v. 34, p. 427-436, 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997.

FONSECA, F. G. **Tolerância de gramíneas forrageiras ao cádmio e biodisponibilidade no solo**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, 2012.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 597-612, 2001.

LINHARES, L. A. *et al.* Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 03, p. 291-299, 2009.

MATOS, A. T. *et al.* Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 3, p. 429-435, 2001.

MATTOT, L. S.; RABIDEAU, A. J. A program for fitting sorption isotherms to experimental data. **Environmental Modelling & Software**, v. 23, p. 670-676, 2008.

MAVROPOULOS, E. *et al.* Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions uptake by Brazilian phosphate rocks. **Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 1, p. 62-68, 2005.

MORENO, A. M. *et al.* Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. **Chemosphere**, v. 64, p. 758-763, 2006.

NASCIMENTO, S. S. **Tolerância de gramíneas forrageiras ao chumbo e sua disponibilidade no solo**. 2013. 63f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, 2013.

OLIVEIRA, L. F. C. *et al.* Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 8, p. 848-855, 2010a.

OLIVEIRA, L. F. C. *et al.* Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 776-782, 2010b.

PAIVA, H. P.; CARVALHO, J. G.; SIQUEIRA, J. O. Efeito de Cd, Ni, Pb e Zn sobre mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley) em solução nutritiva. **Revista Árvore**, v. 24, p. 369-378, 2000.

PIRANGUELI, M. A. P. *et al.* Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 29, p. 523-532, 2005.

PIRANGUELI, M. A. P. *et al.* Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

PIRANGUELI, M. A. P. *et al.* Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 25, p. 279-288, 2001.

PIRANGUELI, M. A. P. *et al.* Sorção de cádmio e chumbo em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato.

Revista Brasileira de Ciências Agrárias, v. 4, n. 1, p. 42-47, 2009.

PIRES, A. M. M; MATTIAZZO, M. E. Cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 31, p. 143-151, 2007.

R DEVELOPMENT CORE TEAM 3.0.1. **R: a language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2013.

RAIJ, B. van. *et al.* **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1996. 285 p. (Boletim Técnico, 100).

SIPOS, P. *et al.* Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. **Chemosphere**, v. 73, p. 461-469, 2008.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2.ed. New York: Oxford University Press, 2008. 342p.