

Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados

Lucília Alves Linhares⁽¹⁾, Fernando Barbosa Egreja Filho⁽¹⁾, Cristiane Valéria de Oliveira⁽²⁾
e Vito Modesto de Bellis⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Avenida Antônio Carlos, nº 6.627, CEP 31270-901 Belo Horizonte, MG. E-mail: lalinhaires@hotmail.com, fegreja@ufmg.br, debellis@qui.ufmg.br ⁽²⁾UFMG, Instituto de Geociências, Departamento de Geografia. E-mail: crisval_oliveira@yahoo.com.br

Resumo – O objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade de adsorção de cádmio e de chumbo e avaliar a influência das propriedades dos solos sobre os parâmetros de adsorção desses elementos em solos tropicais altamente intemperizados. Foram utilizados quatro Latossolos e um Argissolo. Amostras de 1 g de solo foram agitadas por 16 horas, com soluções de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , às quais foram adicionadas 0, 10, 20, 30, 40, 60 e 80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cádmio e 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de chumbo na forma de nitrato. As quantidades adsorvidas foram determinadas mediante análise dos elementos no sobrenadante, e os dados foram ajustados às isotermas de Langmuir e de Freundlich. Os resultados experimentais ajustaram-se aos modelos estudados. A adsorção máxima de cádmio variou de 136 a 1.604 $\mu\text{g g}^{-1}$ e a de chumbo, de 988 a 1.660 $\mu\text{g g}^{-1}$. As energias de ligação variaram de 0,0036 a 0,0403 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e de 0,0282 a 1,0425 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para cádmio e chumbo, respectivamente. Os atributos dos solos correlacionados à adsorção de cádmio foram o pH e a capacidade de troca de cátions, e à adsorção de chumbo foram o pH e os níveis de óxidos de ferro e de alumínio.

Termos para indexação: Argissolo, Latossolo, isoterma de adsorção, metal pesado.

Cadmium and lead adsorption in highly weathered tropical soils

Abstract – The aims of this work were to characterize the adsorption of cadmium and lead and to evaluate the influence of soil properties on adsorption parameters of these elements in highly weathered tropical soils. The experiment was performed in four Oxisols and one Ultisol. Soil samples (1 g) were mixed by shaking for 16 hours with 0.01 mol L^{-1} CaCl_2 solutions, to which the following doses were added: 0, 10, 20, 30, 40, 60, and 80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ cadmium, and 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, and 120 $\mu\text{g mL}^{-1}$ lead in the form of nitrates. The elements in the supernatant were analyzed to determine the adsorbed amounts, and the data were fitted to the isotherms of Langmuir and Freundlich. The experimental results were fitted well to the studied model. Maximum adsorption capacity values were between 136 and 1,604 $\mu\text{g g}^{-1}$ for cadmium, and between 988 and 1,660 $\mu\text{g g}^{-1}$ for lead, while binding energies were between 0.0036 and 0.0403 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for cadmium, and between 0.0282 and 1.0425 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for lead. The soil properties correlated to the adsorption of cadmium were pH and cation exchange capacity, and the ones correlated to lead were pH and the levels of iron and aluminum oxides.

Index terms: Ultisol, Oxisol, adsorption isotherm, heavy metals.

Introdução

O conhecimento do comportamento adsorptivo de metais pelos solos é de grande importância, pois os efeitos desfavoráveis resultantes de altas concentrações estão relacionados à habilidade do solo em adsorver tais elementos (Jordão et al., 2000). Tendo-se em vista a importância do fenômeno da adsorção, é necessário considerar, também, os fatores que o afetam, entre os quais podem ser citados a natureza da fase sólida inorgânica do solo, o pH, o teor de matéria orgânica e a presença de outros íons (Alleoni et al., 2005; Appel

et al., 2008). Inicialmente, os poluentes são adsorvidos nos solos por meio de troca iônica ou interações eletrostáticas, forças de van der Waals ou ligações químicas estáveis. Pelo envelhecimento do solo, esses metais podem vir a fazer parte da estrutura de alguns minerais (Araújo et al., 2000). Quando não ocorre uma interação estável do poluente com o solo, pode haver a migração do poluente, o que culmina com a contaminação da água, de lençóis ou da superfície.

Bolland et al. (1977) consideram que as duas formas mais comuns para a efetiva avaliação da capacidade de adsorção de íons pelos solos são: a que contempla

as curvas ou isotermas de adsorção; e a determinação de propriedades do solo que apresentam íntima e consistente correlação com o fenômeno. As correlações assim obtidas não implicam, obrigatoriamente, uma relação causa-efeito, mas fornecem informações valiosas, que devam ser consideradas como referências ou como tendências.

O método das isotermas consiste na agitação de subamostras de solo com soluções que contêm quantidades crescentes do íon metálico, e a medição posterior da concentração do íon que permanece em solução, calculando-se, por diferença do valor adicionado, a quantidade adsorvida. As quantidades adsorvidas dos íons e suas concentrações remanescentes são utilizadas no ajuste de equações, cujos parâmetros podem ser utilizados como índices de adsorção (Martinez & Motto, 2000).

A maior parte das equações dos modelos é empírica ou possui bases teóricas referentes a outros fenômenos de adsorção, embora sua aplicação e as possibilidades de uso na Ciência do Solo sejam bem reconhecidas. Várias são as equações propostas para o ajuste dos dados de adsorção, das quais se destacam as de Langmuir e de Freundlich, pois além de serem simples, descrevem os resultados experimentais em ampla faixa de concentração (Sposito, 1989). A equação de Langmuir é frequentemente preferida, uma vez que seus parâmetros permitem a estimativa da capacidade máxima de adsorção e da afinidade do adsorvente pelo adsorvato (Dias et al., 2001; Fontes & Gomes, 2003). A equação de Freundlich é a mais antiga das isotermas utilizadas (Barrow, 1993) e caracteriza-se por ser puramente empírica (Antonladis & Tsadilas, 2007).

Entre os autores que descrevem as limitações das equações, Harter (1984) questiona o procedimento de linearização, normalmente adotado na maioria dos trabalhos científicos, e afirma que ajustar uma equação em que ambos os membros apresentam uma mesma variável, reduz substancialmente a variabilidade dos dados e dá origem a elevados coeficientes de determinação para as equações lineares ajustadas.

Em razão do interesse na compreensão do fenômeno de adsorção de cádmio e de chumbo, em solos tropicais altamente intemperizados, o objetivo deste estudo foi determinar a capacidade máxima de adsorção e a energia de ligação desses elementos em amostras de solos altamente intemperizados, e avaliar o efeito dos constituintes dos solos sobre os parâmetros de adsorção desses elementos, por meio das equações das isotermas de Langmuir e Freundlich em sua forma original.

Material e Métodos

Foram utilizados quatro Latossolos e um Argissolo de áreas não impactadas, de diferentes regiões do Estado de Minas Gerais. As amostras foram coletadas da camada superficial e subsuperficial dos solos e foram conduzidas ao Laboratório de Química do Solo, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Minas Gerais.

A caracterização química e física dos solos foi feita em amostras de terra fina seca ao ar (TFSA), destorroadas e passadas em peneira de 2 mm. As análises de pH (em água e em KCl), Δ pH, granulometria e capacidade de troca catiônica (CTC) foram realizadas conforme Claessen (1997). Para determinação dos teores de carbono orgânico, utilizou-se o método de Walkley-Black, de acordo com Jackson (1958). Ferro e alumínio cristalino e ferro e alumínio amorfo foram extraídos com soluções de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e de oxalato ácido de amônio, de acordo com Mehra & Jackson (1960) e McKeague & Day (1966), respectivamente. Os reagentes utilizados foram de grau analítico, e as análises foram efetuadas em triplicatas. Para a determinação dos elementos, utilizou-se espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Analyst 200, por aspiração direta das soluções aquosas em chama ar-acetileno. A classificação taxonômica dos solos (Santos et al., 2006) e alguns atributos químicos e físicos são apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Para a construção das curvas de adsorção de cádmio e de chumbo, foi tomado 1 g de amostra em pH natural, em triplicata, suspenso em 25 mL de solução com os metais individualmente na forma de nitrato. As soluções foram preparadas em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , nas concentrações 0, 10, 20, 30, 40, 60 e 80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 $\mu\text{g mL}^{-1}$, para cádmio e chumbo, respectivamente. Essas soluções-estoque dos íons metálicos são ácidas, e a maior acidez é a das soluções mais concentradas. Como o pH da suspensão solo-solução influencia fortemente o fenômeno de retenção dos metais no solo, as suspensões tiveram seus valores de pH ajustados aos valores de pH originais dos solos. O ajuste foi feito após a adição das soluções dos metais ao solo, antes do início do ensaio, pela adição de NaOH 1 mol L^{-1} à suspensão, tendo-se monitorado o pH final em potenciômetro equipado com eletrodo combinado de vidro. As suspensões solo-solução foram agitadas por 16 horas em temperatura

ambiente, o pH foi medido novamente e, em seguida, foram centrifugadas a 1.600 g, por 10 min, e filtradas. Os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica.

As quantidades de cádmio e chumbo, adsorvidas pelos solos, foram calculadas pela diferença entre a quantidade adicionada e a quantidade remanescente na solução de equilíbrio.

Com os dados experimentais foram construídas isotermas de adsorção (ordenadas: metal adsorvido; abcissas: concentração de equilíbrio), e o ajuste foi feito segundo as equações dos modelos de Langmuir (1) e de Freundlich (2), em sua forma original, de acordo com as equações:

$$\text{Langmuir: } q = \frac{kbC_{eq}}{1 + kC_{eq}} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich: } q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2),$$

em que: q é a quantidade de metal adsorvido, em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo; C_{eq} é a concentração do metal na solução de equilíbrio, em $\mu\text{g mL}^{-1}$; b é a capacidade máxima de adsorção, em $\mu\text{g g}^{-1}$; k é a constante relacionada à energia de ligação, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, do metal no solo; K_F é o coeficiente de adsorção de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto, em $\mu\text{g g}^{-1}$; e n é um parâmetro adimensional, relacionado à declividade da curva, que indica a afinidade do solo pelo soluto.

Para se comparar a capacidade máxima de adsorção de cádmio e de chumbo entre os diferentes solos, entre as profundidades estudadas, e dentro de um mesmo solo avaliar a capacidade de retenção quanto aos diferentes metais, fez-se a análise de médias pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os dados experimentais foram analisados com o programa Statistica versão 7.0.

Tabela 1. Identificação, horizontes, profundidade, classificação e localização dos solos estudados.

Solo	Horizonte	Profundidade (cm)	Classificação ⁽¹⁾	Município
1	A	0–24	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico,	Viçosa, MG
	B	27–86		
2	A	0–20	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, LVA	Ponte Nova, MG
	B	20–200		
3	A	0–24	Latossolo Vermelho distrófico típico, LVd	Lafaiete, MG
	B	27–86		
4	A	0–37	Latossolo Vermelho perférrico húmico, LVj	Nova Lima, MG
	B	37–140		
5	A	0–20	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, LVAd	João Pinheiro, MG
	B	20–50		

⁽¹⁾Segundo Santos et al. (2006).

Tabela 2. Características químicas e físicas dos solos estudados.

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	pH ⁽²⁾		$\Delta\text{pH}^{(3)}$	CTC ⁽⁴⁾ (cmol kg^{-1})	COT ⁽⁵⁾	Argila	Silte	Areia	Fe _d ⁽⁶⁾			Fe _o ⁽⁷⁾		Al _d ⁽⁸⁾		Al _o ⁽⁹⁾	
		H ₂ O	KCl							(g kg ⁻¹)			(g kg ⁻¹)		(g kg ⁻¹)			
1. PVA	A	5,10	4,39	-0,71	4,50	16,07	436,3	211,7	342,0	116,13	3,01	3,24	2,75					
	B	5,37	5,16	-0,21	4,96	8,73	559,3	266,3	174,4	158,06	1,25	18,62	1,55					
2. LVA	A	5,50	4,87	-0,63	10,95	18,83	604,6	157,1	238,3	67,25	1,40	9,64	2,69					
	B	5,27	5,53	0,26	5,18	13,28	659,1	86,5	254,4	83,60	0,44	15,95	1,63					
3. LVd	A	4,98	4,20	-0,78	3,09	34,36	454,5	127,2	418,3	182,94	2,51	17,20	10,44					
	B	5,10	5,42	0,32	2,35	17,81	633,3	239,4	127,3	155,84	2,54	31,52	3,83					
4. LVj	A	5,31	4,83	-0,48	4,78	21,64	216,0	414,2	369,8	428,81	7,83	102,60	7,83					
	B	5,81	5,67	-0,14	6,45	18,82	250,3	431,5	318,2	454,96	8,17	123,00	3,27					
5. LVAd	A	5,40	3,97	-1,43	7,59	27,12	338,1	107,5	554,4	48,33	1,51	17,07	6,50					
	B	4,61	4,10	-0,51	7,71	11,52	472,7	78,5	454,6	62,29	0,75	18,05	1,13					

⁽¹⁾PVA, Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico; LVA, Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico; LVd, Latossolo Vermelho distrófico típico; LVj, Latossolo Vermelho perférrico húmico; LVAd, Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico. ⁽²⁾Valores de pH em água e em KCl, na proporção sólido:solução 1:25. ⁽³⁾ $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$. ⁽⁴⁾Capacidade de troca catiônica. ⁽⁵⁾Carbono orgânico total. ⁽⁶⁾Ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato. ⁽⁷⁾Ferro extraído com oxalato ácido de amônio. ⁽⁸⁾Alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato. ⁽⁹⁾Alumínio extraído com oxalato ácido de amônio.

Resultados e Discussão

Os atributos químicos e físicos dos solos, tanto no horizonte superficial, como em subsuperfície, são apresentados na Tabela 2. De acordo com limites propostos por Silva (1999), seis amostras foram consideradas como fortemente ácidas (1A, 2B, 3A, 3B, 4A e 5B), e quatro tiveram acidez moderada (1B, 2A, 4B e 5A). Em todos os solos, o teor de matéria orgânica diminuiu acentuadamente com a profundidade. O mesmo fato, porém, não ocorreu com a capacidade de troca de cátions (CTC). A matéria orgânica contribuiu com o aumento da CTC dos solos. Assim, o aumento desta última característica em subsuperfície nos solos 1, 4 e 5 foi um comportamento diferenciado. Tal fato pode estar relacionado ao gradiente textural desses solos, pois o maior teor de argila em subsuperfície pode ter mascarado o efeito do menor teor de matéria orgânica. Além disso, incrementos de argila pronunciados podem significar aumento da CTC.

Com base nos coeficientes de correlação, obtidos pelas equações de Langmuir ($0,98 < R < 0,99$) e de Freundlich ($0,94 < R < 0,99$) (Tabela 3), verificou-se que ambas as equações descreveram adequadamente os resultados experimentais de adsorção de cádmio

e chumbo. Resultados similares foram obtidos por Dias et al. (2001), que verificaram que a adsorção de cádmio, em solos ácidos do Estado de São Paulo, foi bem descrita pelas equações de Langmuir e de Freundlich. No entanto, Ramachandran & D'Souza (1999), ao estudar a adsorção de cádmio em solos da Índia, com os modelos de Langmuir, Freundlich e linear na adsorção, revelaram que o modelo de Freundlich descreveu melhor os resultados experimentais nos 13 solos estudados.

Os parâmetros da equação de Langmuir, para o cálculo da capacidade máxima de adsorção (b) e da energia de ligação (k), e a equação de Freundlich, para determinação dos parâmetros K_F e n, são apresentados na Tabela 4.

A adsorção máxima b (Langmuir) e o parâmetro K_F do cádmio (Freundlich) variaram de 138,26 a 1.604,09 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 2,93 a 67,70 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. A adsorção máxima e o parâmetro K_F do chumbo variaram de 988,34 a 1.659,67 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de 66,05 a 722,57 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Os valores de b e k indicam que o cádmio e o chumbo (principalmente) foram retidos nos solos, em proporções diferenciadas e com diferentes energias de ligação, e estas foram sempre maiores para o chumbo. Dos solos investigados, aqueles

Tabela 3. Equações de regressão e coeficientes de correlação das isotermas de Langmuir e de Freundlich para cádmio e chumbo.

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Langmuir	R	Freundlich	R
Equações das isotermas para cádmio					
1. PVA	A	$y=0,011969 \times 696,453x / (1+0,011969x)$	0,9988	$y=14,8433x^{(1/1,36617)}$	0,9993
	B	$y=0,010071 \times 447,989x / (1+0,010071x)$	0,9955	$y=3,79532x^{(1/0,955729)}$	0,9959
2. LVA	A	$y=0,040349 \times 975,407x / (1+0,040349x)$	0,9904	$y=67,6979x^{(1/1,64195)}$	0,9981
	B	$y=0,011653 \times 771,63x / (1+0,011653x)$	0,9984	$y=15,2703x^{(1/1,33758)}$	0,9974
3. LVd	A	$y=0,010356 \times 1603,57x / (1+0,010356x)$	0,9984	$y=28,1706x^{(1/1,31933)}$	0,9998
	B	$y=0,006175 \times 1032,04x / (1+0,006175x)$	0,9933	$y=10,2729x^{(1/1,23888)}$	0,9958
4. LVj	A	$y=0,010642 \times 561,81x / (1+0,010642x)$	0,9970	$y=10,7769x^{(1/1,35553)}$	0,9971
	B	$y=0,022862 \times 138,616x / (1+0,022862x)$	0,9964	$y=7,69328x^{(1/1,74939)}$	0,9874
5. LVAd	A	$y=0,010346 \times 763,133x / (1+0,010346x)$	0,9936	$y=14,2704x^{(1/1,3499)}$	0,9976
	B	$y=0,003582 \times 686,156x / (1+0,003582x)$	0,9832	$y=2,92894x^{(1/1,09855)}$	0,9807
Equações das isotermas para chumbo					
1. PVA	A	$y=0,35970 \times 1335,03x / (1+0,3597x)$	0,9925	$y=433,735x^{(1/2,87417)}$	0,9865
	B	$y=0,114311 \times 1361,39x / (1+0,114311x)$	0,9911	$y=239,399x^{(1/2,22841)}$	0,9997
2. LVA	A	$y=0,151322 \times 1597,32x / (1+0,151322x)$	0,9974	$y=280,422x^{(1/2,01233)}$	0,9806
	B	$y=0,060909 \times 1115,81x / (1+0,060909x)$	0,9914	$y=138,787x^{(1/2,11493)}$	0,9995
3. LVd	A	$y=0,203717 \times 1639,7x / (1+0,203717x)$	0,9959	$y=354,193x^{(1/2,10524)}$	0,9981
	B	$y=0,501153 \times 987,885x / (1+0,501153x)$	0,9889	$y=401,177x^{(1/4,03857)}$	0,9426
4. LVj	A	$y=0,265976 \times 1431,78x / (1+0,265976x)$	0,9870	$y=393,346x^{(1/2,50944)}$	0,9991
	B	$y=1,042940 \times 1524,66x / (1+1,04294x)$	0,9779	$y=722,572x^{(1/2,65881)}$	0,9981
5. LVAd	A	$y=0,162587 \times 1659,59x / (1+0,162587x)$	0,9923	$y=321,261x^{(1/2,06511)}$	0,9997
	B	$y=0,028233 \times 1024,2x / (1+0,028233x)$	0,9960	$y=66,0469x^{(1/1,78201)}$	0,9997

⁽¹⁾PVA, Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico; LVA, Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico; LVd, Latossolo Vermelho distrófico típico; LVj, Latossolo Vermelho perférrico húmico; LVAd, Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico.

que adsorveram mais fortemente os metais foram o Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (2A) e o Latossolo Vermelho perférrico húmico (4B). Esses solos apresentam os maiores valores de pH, no entanto, o solo 2A possui elevada CTC e consideráveis teores de argila, e o solo 4B contém os maiores teores de óxidos de ferro e de alumínio, extraídos por DCB, e óxidos de ferro amorfo. Entretanto, o Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (5B), com o menor valor de pH, baixo teor de matéria orgânica e de óxidos de ferro, apresentou um dos menores valores de b, k, K_F e n de cádmio e chumbo. Assim, os solos 2A e 4B são os mais adequados para a disposição de metais, como o cádmio e o chumbo, ao contrário do solo 5B, que apresenta um

dos menores valores de b e de k, e cujo menor valor de pH permite que os elementos sejam disponibilizados mais facilmente. De acordo com o parâmetro qualitativo de adsorção de Langmuir (k), obteve-se para os solos a seguinte ordem crescente de afinidade: pelo cádmio – 5B<3B<1B<5A<3A<4A<2B<1A<4B<2A; e pelo chumbo – 5B<2B<1B<5A<3A<4A<3B<1A<2A<4B.

Os coeficientes de correlação linear, entre os atributos dos solos e os parâmetros das isotermas de adsorção (Tabela 5), mostraram que, para o cádmio, os principais responsáveis pelo aumento da energia de ligação (k) são o pH e a CTC, enquanto para o chumbo, esses atributos são pouco importantes e que os mais relevantes são os teores de óxidos de ferro e alumínio.

Tabela 4. Parâmetros de adsorção de Langmuir e de Freundlich, para cádmio e chumbo. Os valores representam a média (n = 3).

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Langmuir ⁽²⁾				Freundlich ⁽²⁾				Langmuir ⁽³⁾	
		Cádmio		Chumbo		Cádmio		Chumbo		Cádmio	Chumbo
		b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	k ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	b ($\mu\text{g g}^{-1}$)	k ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	K_F	n	K_F	n	b (mmol kg ⁻¹)	
1. PVA	A	696,45bc	0,0120c	1.335,01c	0,3597g	14,84e	1,37a	433,74e	2,87d	6,20cd	6,44d
	B	447,99b	0,0100c	1.361,34c	0,1143c	3,80b	0,96b	239,40c	2,23b	3,99b	6,57d
2. LVA	A	975,72c	0,0403e	1.597,5d	0,6513i	67,70g	1,64c	280,42c	2,01b	8,68e	7,71de
	B	771,13c	0,0117c	1.116,81b	0,0609b	15,27e	1,34b	138,79b	2,12b	6,86d	5,39cd
3. LVd	A	1.604,09d	0,0104c	1.638,95d	0,2037e	28,17f	1,32b	354,19de	2,11b	14,27f	7,91de
	B	1.031,92c	0,0062b	988,34a	0,5011h	10,27d	1,24b	401,18de	4,04e	9,18e	4,77bc
4. LVj	A	562,05bc	0,0106c	1.431,75cd	0,2660f	10,78d	1,36b	393,35de	2,51c	5,00c	6,91d
	B	138,26a	0,0229d	1.524,99d	1,0425j	7,69c	1,75c	722,57f	2,66cd	1,23a	7,36de
5. LVAd	A	763,26c	0,0103c	1.659,67d	0,1626d	14,27e	1,35b	321,26d	2,07b	6,79d	8,01de
	B	685,70bc	0,0036a	1.023,57ab	0,0282a	2,93a	1,10a	66,05a	1,78a	6,10cd	4,94bc

⁽¹⁾PVA, Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico; LVA, Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico; LVd, Latossolo Vermelho distrófico típico; LVj, Latossolo Vermelho perférrico húmico; LVAd, Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico. ⁽²⁾Médias seguidas de letras iguais, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. ⁽³⁾Médias seguidas de letras iguais, nas linhas e colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 5. Coeficiente de correlação, entre os atributos dos solos e os parâmetros de adsorção de Langmuir e de Freundlich para cádmio e chumbo⁽¹⁾.

Atributos	Cádmio				Chumbo			
	b	k	K_F	n	b	k	K_F	n
pH	-0,49 ^{ns}	0,63*	0,22 ^{ns}	0,65*	0,27 ^{ns}	0,56 ^{ns}	0,63*	0,07 ^{ns}
CTC	-0,2 ^{ns}	0,68*	0,55 ^{ns}	0,39 ^{ns}	-0,32 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,60 ^{ns}
COT	0,35 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,01 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,06 ^{ns}
Argila	0,41 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,30 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	0,07 ^{ns}	-0,44 ^{ns}	-0,57 ^{ns}	0,10 ^{ns}
Silte	-0,58 ^{ns}	0,14 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	0,33 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,72*	0,76*	0,42 ^{ns}
Areia	0,08 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	0,07 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	-0,54 ^{ns}
Fe _d	-0,45 ^{ns}	0,07 ^{ns}	-0,28 ^{ns}	0,39 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,70*	0,73*	0,26 ^{ns}
Fe _o	-0,45 ^{ns}	0,13 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	0,52 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	0,75*	0,80*	0,30 ^{ns}
Al _d	-0,56 ^{ns}	0,10 ^{ns}	-0,30 ^{ns}	0,46 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,72*	0,68*	0,20 ^{ns}
Al _o	0,54 ^{ns}	-0,13 ^{ns}	0,12 ^{ns}	0,14 ^{ns}	-0,13 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,29 ^{ns}	-0,00 ^{ns}

⁽¹⁾b capacidade máxima de adsorção, em $\mu\text{g g}^{-1}$; k constante relacionada à energia de ligação, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, do metal no solo; K_F coeficiente de adsorção de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto, em $\mu\text{g g}^{-1}$; n, parâmetro adimensional, relacionado à declividade da curva, que indica a afinidade do solo pelo soluto; CTC, capacidade de troca catiônica; COT, carbono orgânico total; Fe_d, ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato; Fe_o, ferro extraído com oxalato ácido de amônio; Al_d, alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato; Al_o, alumínio extraído com oxalato ácido de amônio. *Significativo a 5% de probabilidade. ^{ns}Não-significativo.

Esses resultados estão em plena concordância com os maiores valores de k obtidos no solo 2A, para o cádmio, em função principalmente da sua CTC, o que é característico do fenômeno de adsorção de esfera externa, mais eletrostático. No caso do chumbo, as correlações significativas das energias de adsorção (k), com os teores de óxidos, e nenhuma correlação com a CTC são característicos de adsorção específica, que forma complexos de esfera interna, de elevado valor de k no solo 4B, com esses óxidos, independentemente da carga da superfície.

O chumbo tem sido listado, em vários trabalhos, em comparação ao cádmio, como o cátion mais adsorvido (Fontes et al., 2000; Morera et al., 2001). Segundo McBride (1994), a retenção de cádmio ocorre, em maior parte, por meio das forças eletrostáticas das partículas negativamente carregadas, o que a torna altamente dependente da CTC dos solos. As interações de chumbo (Pierangeli et al., 2001) com os colóides dos solos são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais. A adsorção específica envolve a troca de metais com ligantes presentes na superfície dos colóides, o que forma ligações covalentes e tem sido indicado como causa de alguns solos adsorverem metais acima da sua capacidade prevista com base na CTC (Abd-Elfatah & Wada, 1981).

Embora a energia de adsorção (k) seja de extrema importância na fixação dos metais ao solo – o que reduz sua movimentação e disponibilização ao ambiente – a quantidade máxima de adsorção (b) não guarda relação direta com a energia de adsorção (Tabela 4). Para o cádmio, por exemplo, o solo 3 (horizontes A e B) é o que adsorve maiores quantidades do metal, apesar das baixas energias de retenção. Isso significa que, apesar de adsorver muito cádmio, esse solo facilmente pode disponibilizar esse metal, e que a maior parte dos sítios de adsorção é de baixa afinidade pelo elemento. Em razão de os valores de b sofrerem contribuição de diversos fatores, não se observou, para nenhum dos metais, correlações significativas com nenhum dos atributos dos solos (Tabela 5). Entre os parâmetros relacionados com quantidades adsorvidas, apenas com relação ao chumbo se observou influência significativa do K_F pelo pH.

A tendência de que ocorra maior adsorção de chumbo e de cádmio em solos com maiores teores de argila também não foi constatada no presente trabalho,

no entanto, é sabido que as reações que promovem a retenção de metais pesados ocorrem sempre nas frações mais finas e que solo de textura mais grosseira deve favorecer a mobilidade desses metais.

Quanto aos coeficientes fornecidos pela equação de Freundlich, considerados bons parâmetros descritivos, a utilização do K_F , que permite identificar a capacidade de um solo reter determinado soluto, identificou os solos 2A e 3A (Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico e Latossolo Vermelho distrófico típico) como os de maiores valores de K_F para cádmio, e os solos 1A e 4B (Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico e Latossolo Vermelho perférrico húmico) como tendo os maiores valores de K_F para chumbo. O parâmetro n de Freundlich, indicativo de distribuição de sítios energéticos (Mustafa et al., 2004), variou de 1,32 a 1,64 e de 0,96 a 1,75 para cádmio nos horizontes A e B, respectivamente, e de 2,01 a 2,87 e de 1,78 a 4,04 para chumbo nos horizontes A e B, respectivamente. Na Tabela 4, os dados obtidos do modelo de Freundlich mostram que os valores dos parâmetros K_F e n são sempre maiores para o chumbo.

Ao se considerar os horizontes A e B como solos individuais, observa-se, pela Tabela 4, a separação dos seguintes grupos de amostras: os solos 1A, 1B, 4A e 5B não diferem quanto à capacidade em adsorver cádmio; o mesmo fato ocorre para os solos 1A, 2A, 2B, 3B, 4A 5A e 5B. Entretanto, os solos 3A e 4B diferem em relação aos demais, quanto à capacidade de adsorção, em que o solo 3A apresenta o maior valor de b , entre os solos estudados, e o solo 4B o menor valor. Os valores de b dessas amostras são contrários aos relatados na literatura, que afirma serem os solos de pH mais elevado os que apresentam os maiores valores de b (Meurer, 2000). Nesse caso, apesar do comportamento diferenciado desses solos, verifica-se que a energia de ligação (k) do elemento no solo é maior no solo 4B (que apresenta o maior valor de pH) e que é praticamente duas vezes maior que o valor de k do solo 3A, para cádmio, e cerca de cinco vezes maior para o chumbo. Em relação à força de retenção de cádmio (k), observa-se que, entre os solos investigados, os que mostraram maiores diferenças foram os solos 2A, 4B e 5B, tendo os dois primeiros apresentado os maiores valores de k , e o terceiro solo o menor valor.

Quanto às profundidades estudadas em relação à capacidade de adsorção de cádmio e chumbo, observa-se, na Tabela 4, que os solos 1, 2 e 5 não apresentam diferenças na capacidade em adsorver (b) cádmio nas

duas profundidades, semelhantemente aos solos 1 e 4 para adsorção de chumbo. Entretanto, nos solos 3 e 4, o horizonte A reteve cádmio em maiores proporções em relação ao horizonte B, e este reteve mais chumbo nos solos 2, 3 e 5. Quanto à força de retenção do metal no solo (k), observa-se que, para ambos os metais, houve diferenças entre as profundidades, com exceção do solo 1, que não mostrou diferenças entre os horizontes. Com relação ao modelo de Freundlich, verifica-se que existem diferenças entre as profundidades, quando se avalia K_F para cádmio e chumbo, exceto no solo 3, que não apresentou diferenças entre os horizontes quanto à retenção de chumbo. O parâmetro n não mostrou diferenças entre os horizontes para cádmio, no solo 3, e para chumbo nos solos 2 e 4.

Visto que os metais possuem massas molares diferentes, a comparação da capacidade de um mesmo solo em adsorver cádmio e chumbo só pode ser feita quando os resultados de adsorção máxima (b) são transformados em mmol kg^{-1} , uma vez que a ocupação dos sítios se dá em relação molar (mol kg^{-1}) e não em massa. Verifica-se que os solos 1A, 2A, 2B, 5A e 5B, em sua capacidade molar de adsorver cádmio e chumbo (Tabela 4), não diferem entre si, pelo teste de Tukey, em relação a ambos os metais. Entre os solos estudados, os solos 3A e 3B apresentaram maior retenção de cádmio, e os solos 1B, 4A e 4B se sobressaíram na retenção do chumbo.

O comportamento diferenciado de cádmio, em relação ao chumbo, pode ser atribuído, além das diferentes características dos solos, às diferentes características dos metais, o que resulta em diferentes afinidades pelos sítios de sorção (McBride, 1994; Pierangeli et al., 2004). Por exemplo, se o raio hidratado do Pb^{2+} é menor que do Cd^{2+} ($\text{Pb}^{2+} = 0,401 \text{ nm}$; $\text{Cd}^{2+} = 0,426 \text{ nm}$), as interações coulombianas do chumbo com os sítios de troca são favorecidas. Além disso, o chumbo tem maior afinidade com a maioria dos grupos funcionais da matéria orgânica, inclusive os grupos carboxílicos e fenólicos, que são fortes bases de Lewis. O chumbo, além de ser um forte ácido de Lewis, tem uma maior eletronegatividade (2,33 e 1,69 para chumbo e cádmio, respectivamente), e menor pK_H (log negativo da constante de hidrólise 7,71 e 10,1, para chumbo e cádmio, respectivamente) do que o cádmio (Spark et al., 1995; Pardo, 2000). Além disso, segundo McBride (1994), o comportamento diferenciado do cádmio em relação ao chumbo pode,

em parte, ser explicado pela configuração eletrônica desses metais [Pb^{2+} : (Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^2$; Cd^{2+} : (Kr) $4d^85s^2$], em cujas camadas externas o chumbo possui elétrons desemparelhados, o que facilita as ligações e o compartilhamento de elétrons. Além disso, o espaço vazio nos orbitais desse elemento permite a formação de complexos, o que não é verificado no cádmio. Cada um desses fatores faz o chumbo ter preferência para reações de sorção/complexação, com formação de complexos de esfera interna, quando comparado ao cádmio (McBride, 1994; Wulfsberg, 2000). A retenção preferencial do chumbo, em relação ao cádmio, pelos solos, tem sido observada em outros trabalhos (Lu et al., 2005; Appel et al., 2008).

Na Tabela 3 são apresentadas as equações dos ajustes de Langmuir e de Freundlich para as isotermas de adsorção, que relacionam a concentração final de cádmio e de chumbo na fase aquosa ($\mu\text{g mL}^{-1}$) – considerada como concentração de equilíbrio – e a quantidade de cádmio e de chumbo adsorvido pelo solo (expresso em micrograma de metal por grama de solo).

Para a maioria dos solos, a adsorção de cádmio foi descrita por isotermas do tipo L, que são muito frequentes em estudos de adsorção, o que indica que, com o aumento da dose adicionada, os sítios mais ativos para a adsorção de cádmio são ocupados (Dias et al., 2001; Alleoni et al., 2005; Antonladis & Tsadilas, 2007). Foram obtidas, também, isotermas do tipo C para adsorção de cádmio, representadas pelo Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (1B) e pelo Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (5B). Diferentemente das isotermas do tipo L, essas isotermas mantiveram a inclinação inicial, o que indica que o número de sítios disponíveis para a adsorção de cádmio permaneceu constante ou aumentou, conforme a adição de maiores concentrações do soluto (Sposito, 1989). Nas isotermas do tipo C, há afinidade constante do adsorvato pelo adsorvente, e os íons distribuem-se na interface sólido-solução sem nenhuma ligação específica (Meurer, 2000). Isotermas do tipo C também foram obtidas por Ramachandran & D'Souza (1999), na avaliação da adsorção de cádmio em solos com diferentes composições química e mineralógica.

Com relação à forma da curva, quando se avalia a adsorção de chumbo, os solos apresentaram, em vários casos, isotermas do tipo L (Langmuir) e, no Latossolo Vermelho distrófico típico (3B), isotermas do tipo H, o que indica, neste último caso, alta afinidade de adsorção

(Casagrande et al., 2004). A isoterma do tipo H é frequentemente o resultado de uma segunda camada de íons, retida pela superfície em alta concentração na solução (Jordão et al., 2000; Silveira & Alleoni, 2003), o que indica que o processo de adsorção de chumbo no solo 3B ocorreu, provavelmente, em dois estágios, com a saturação de diferentes sítios de adsorção.

Resultados similares foram obtidos por Adhikari & Singh (2003), que demonstraram a ocorrência de duas fases nas curvas de adsorção de cádmio e de chumbo, em solos da Índia. A fase inicial da curva de adsorção corresponde à alta energia de ligação, apesar de o solo ter baixa capacidade de adsorção. Em uma segunda fase, altas quantidades de cádmio e chumbo foram retidas, apesar de a energia de retenção ser menor. Cada porção linear da curva de adsorção indica diferentes tipos de sítios de adsorção, responsáveis pela retenção de chumbo no solo.

Quanto à retenção de metais pesados por solos, é preciso ressaltar que existem outros mecanismos envolvidos. Além da adsorção/complexação na superfície dos colóides, a polimerização e a fixação, por exemplo, são alguns desses mecanismos (Spark et al., 1995; Bradl, 2004). Sobre a retenção de cádmio, Echeverría et al. (1998) relatam provável participação do mecanismo de complexação de superfície. Esses autores consideraram, também, que não somente a adsorção, mas também a precipitação pode vir a constituir uma forma de redução dos elementos na concentração de equilíbrio.

Conclusões

1. Os modelos de Langmuir e de Freundlich adequaram-se bem aos resultados experimentais de adsorção de cádmio e chumbo pelos solos, em toda a faixa de concentração estudada.

2. A adsorção do cádmio, nos solos estudados, caracteriza-se por mecanismos predominantemente eletrostáticos, com adsorção não específica, e o pH e a CTC são os atributos dos solos mais influentes.

3. A adsorção do chumbo caracteriza-se como predominantemente específica, com participação importante dos óxidos de ferro e de alumínio.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa.

Referências

- ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation exchange materials. **The Journal of Soil Science**, v.32, p.271-183, 1981.
- ADHIKARI, T.; SINGH, M.V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, v.114, p.81-92, 2003.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S. de C.; CAMARGO, O.A. de; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.27, p.729-737, 2005.
- ANTONLADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel and zinc in mono and multimetal systems. **Applied Geochemistry**, v.22, p.2375-2380, 2007.
- APPEL, C.; MA, L.Q.; RHUE, R.D.; REVE, W. Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. **Environmental Pollution**, v.155, p.132-140, 2008.
- ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. do. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v.7, p.167-180, 2000.
- BARROW, N.J. Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. In: ROBSON, A.D. (Ed.). **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1993. p.15-31.
- BOLLAND, M.D.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate. **Australian Journal of Soil Research**, v.15, p.279-286, 1977.
- BRADL, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.277, p.1-18, 2004.
- CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; DE CAMARGO, O.A.; ARNONE, A.D. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.35, p.2087-2095, 2004.
- CLAESSEN, M.E.C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPq, 1997. 212p.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.297-304, 2001.
- EACHEVERRÍA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J.J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v.101, p.275-284, 1998.
- FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v.18, p.795-804, 2003.
- FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T. de; COSTA, L.M. da; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.31, p.2939-2958, 2000.

- HARTER, R.D. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p.749-752, 1984.
- JACKSON, M.L. **Soil Chemical Analysis**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1958. 498p.
- JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELIATE, C.R. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. **Química Nova**, v.23, p.5-11, 2000.
- LU, A.; ZHANG, S.; SHAN, X.Q. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. **Geoderma**, v.125, p.225-234, 2005.
- MARTINEZ, C.E.; MOTTO, H.L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollution**, v.107, p.153-158, 2000.
- MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.
- MCKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soil. **Canadian Journal of Soil Science**, v.46, p.13-22, 1966.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays & Clay Mineral**, v.7, p.317-327, 1960.
- MEURER, J.E. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000. 174p.
- MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J.J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v.113, p.135-144, 2001.
- MUSTAFA, G.; SINGH, B.; KOOKANA, R.S. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. **Chemosphere**, v.57, p.1325-1333, 2004.
- PARDO, M.T. Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: effect of nitriooacetic acid on metal retention. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.31, p.31-40, 2000.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; ANDERSON, S.J.; LIMA, J.M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.377-384, 2004.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.279-288, 2001.
- RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, T.J. Adsorption of cadmium by Indian soils. **Water, Air and Soil Pollution**, v.111, p.225-234, 1999.
- SANTOS, H.G. dos; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. dos; OLIVEIRA, V.A. de; OLIVEIRA, J.B. de; COELHO, M.R.; LUMBRERAS, J.F.; CUNHA, T.J.F. (Ed.). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- SILVA, F.C da. (Org.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.46, p.529-536, 2003.
- SPARK, K.M.; JOHNSON, B.B.; WELLS, J.D. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. **European Journal of Soil Science**, v.46, p.621-631, 1995.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1989. 234p.
- WULFSBERG, G. **Inorganic chemistry**. Sausalito: University Science Books, 2000.

Recebido em 5 de novembro de 2008 e aprovado em 27 de fevereiro de 2009