



Sorção e dessorção de cádmio em solos da Bacia do Cabo, Pernambuco⁽¹⁾

**Eloá Moura Araujo⁽²⁾; Mateus Rosas Ribeiro Filho⁽³⁾; Caroline Miranda Biondi⁽⁴⁾;
Valdomiro Severino de Souza Júnior⁽³⁾.**

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

⁽²⁾ Estudante de doutorado; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo; Piracicaba, São Paulo; eloamoura@usp.br; ⁽³⁾ Função Professor Associado; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, Pernambuco; mateusrf@depa.ufrpe.br, valdomiro@depa.ufrpe.br; ⁽⁴⁾ Função Professora Adjunta; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, Pernambuco; carolinebiondi@yahoo.com.

RESUMO: A intensa atividade antrópica observada no Complexo Industrial e Portuário de Suape, localizado na Bacia do Cabo, gera considerável quantidade de poluentes sólidos, líquidos e gasosos. Esses compostos podem acabar sendo depositados nos solos próximos ao complexo por processos ambientais naturais ou antrópicos. Dessa forma, esses solos podem acumular elementos potencialmente tóxicos, dentre eles o cádmio. Nesse cenário, a avaliação da capacidade do solo de reter tais elementos é uma ferramenta para a tomada de decisões. Por isso, nosso objetivo foi obter curvas de sorção e dessorção de cádmio dos solos do entorno de Suape. Essas curvas foram determinadas pela leitura em espectrofotômetro de absorção atômica dos teores dos metais em soluções de equilíbrio obtidas através da reação do solo com soluções de concentrações crescentes de cádmio. Também foram determinadas as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos e esses fatores foram correlacionados com parâmetros obtidos a partir da equação de Freundlich, e a partir dos coeficientes de correlação foram estimadas as principais características responsáveis pela mobilização do metal. Neste estudo, não foi atingida a capacidade máxima de sorção dos solos, apesar da alta concentração aplicada (200 mg L^{-1}); e os solos apresentaram grande capacidade de retenção (estimada a partir do índice de histerese), indicando que os colóides do solo apresentaram um forte poder sortivo.

Termos de indexação: histerese, metal pesado, solos tropicais.

INTRODUÇÃO

A vulnerabilidade dos solos a contaminação, ou seja, sua capacidade de retenção, se deve, principalmente, às propriedades como capacidade de troca catiônica (CTC), teores de óxidos (de ferro, alumínio e manganês), pH, teor de matéria orgânica, quantidade e qualidade das argilas, entre outros, cujas importâncias dependem da situação em estudo (Bruemmer et al., 1986). Esses fatores

estão ligados aos mecanismos físicos (filtração, difusão, dispersão, diluição e absorção), químicos (precipitação/dissolução, sorção/dessorção, complexação, cátions trocáveis e reações redox), e biológicos (transformações aeróbicas e anaeróbicas) responsáveis pela retenção ou mobilização de metais no solo (Boaventura et al., 2011).

Uma forma de obter informações a respeito da força com a qual o sorbato (no caso o metal) está retido pelo solo é através de isotermas de sorção (Echeverría et al., 1998), que são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio (Dias et al., 2001), e os formatos da curva refletem os mecanismos de retenção (Echeverría et al., 1998). Experimentos para determinar características de sorção devem, no entanto, sempre ser seguidos pela determinação da dessorção, pois isotermas de sorção e dessorção mostram se a sorção é reversível ou, caso não seja, se ela é total ou parcialmente irreversível (histerese) (Cerqueira et al., 2011).

Tendo em vista o que foi exposto, o nosso objetivo neste trabalho foi determinar a capacidade de adsorção e dessorção de cádmio por solos da Bacia do Cabo.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido a partir de amostras de solo obtidas na região do Complexo Industrial e Portuário de Suape, localizado na Bacia do Cabo, porção sul do litoral de Pernambuco (zona da mata sul). Foram utilizados três perfis: (i) ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico (P1), influenciado pela Formação Cabo, no topo da elevação e sob vegetação florestal; (ii) NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico (P2), geologia da Formação Ipojuca, localizado no terço superior da encosta e sob pomar de manga; (iii) ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico (P3), que está sob influência da Formação Barreiras, no terço superior da encosta e sob vegetação florestal. A escolha foi baseada na distribuição e relevância desses solos



na região, além de apresentarem comportamento químico diverso. Os perfis 1 e 2 foram coletados, classificados e caracterizados (física, química e mineralogicamente) por Costa (2012). As análises descritas a seguir foram realizadas no perfil 3, ou foram complementares às informações disponíveis sobre os dois primeiros perfis.

A determinação da granulometria seguiu o método de Gee e Or (2002). O valor de pH foi obtido em suspensão solo:solução 1:2,5, usando como extrator a água e o KCl. A partir dos valores encontrados, foi possível estimar a variação do pH: $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$.

A determinação direta da capacidade de troca de cátions pelo método do cátion índice (Verdade, 1956). O teor de carbono orgânico foi obtido através do método Walkley e Black modificado (1934). A determinação do PCZ dos solos seguiu a metodologia descrita por Raji e Peech (1972) e Raji (1973). A digestão sulfúrica seguiu os princípios descritos em Vettori (1969). Com os valores de óxidos de Fe, Al e Si encontrados foram calculadas as relações K_i e K_r . Na determinação do ferro pedogênico (Fe_d) e óxido de alumínio (Al_d) foi utilizado o método do Ditionito-Citrato-Bicarbonato de Sódio (DCB) a 80° (Mehra & Jackson, 1960; Inda Júnior & Kämpf, 2003). Os óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade (Fe_o e Al_o) foram obtidos por extração com oxalato ácido de amônio (0,2 mol l⁻¹ a pH 3,0) no escuro, seguindo metodologia sugerida em Schwertmann (1964) e McKeague e Day (1966) (**Tabela 1**).

Para a construção das curvas de sorção e dessorção foi seguido o método descrito em Linhares et al. (2009), conservando-se relação solo:solução de 1:25. O eletrólito base escolhido para a manutenção da força iônica da solução foi o $Ca(NO_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹. Após o tempo de equilíbrio, os solos foram submetidos a 5 concentrações de cádmio na forma de $Cd(NO_3)_2$ (5, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹). As suspensões passaram por um período de 72h de equilíbrio, com ciclos de agitação e repouso e manutenção do pH.

Após as 72h de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas (3.000 rpm) e os extratos guardados para posterior análise. O material remanescente nos tubos foi lavado com álcool (96°) para eliminação do excesso de nitrato e foi adicionado novamente $Ca(NO_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹, e as suspensões foram submetidas a um novo período de 72h de equilíbrio e dessorção do cádmio sorvido. Por fim, as suspensões foram centrifugadas (3.000 rpm) e os extratos (tanto da sorção quanto dessorção) foram analisados em espectrofotômetro de absorção atômica.

A partir das leituras, os dados foram ajustados pela equação de Freundlich:

$$Q_{ads} = k_f C_e^n$$

Em que Q_{ads} é a quantidade de soluto retida pelo solo (mg kg⁻¹); C_e é a concentração do soluto na solução; K_f é o coeficiente de Freundlich; e n é um parâmetro adimensional associado à inclinação da isoterma (Soares e Casagrande, 2009).

Também foi determinado o coeficiente de distribuição K_d através da fórmula:

$$K_d = \frac{Q_{ads}}{C_e}$$

Em que K_d é dado em L kg⁻¹.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (teste de Tukey) e teste de correlação simples. Foi utilizado o programa estatístico Assisat (Silva e Azevedo, 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Podem ser visualizados diferentes valores das constantes de Freundlich encontradas a partir dos experimentos de sorção e dessorção, sugerindo uma significativa histerese (**Tabela 2**). É notória a redução da afinidade entre a superfície e o metal (K_f). Por outro lado, a intensidade da ligação (n) permaneceu muito semelhante, o que pode justificar a alta irreversibilidade da retenção de cádmio pelo solo.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos através das equações linearizadas de Freundlich.

Amostra	Freundlich		
	n	K_f (L kg ⁻¹)	R ² da curva
Sorção			
P1 A	0,91	135,83	0,99
P1 Bt	1,03	81,32	0,99
P2 Ap	0,95	94,32	1,00
P2 Bt	0,98	70,78	1,00
P3 A	0,92	90,91	1,00
P3 Bt2	1,03	45,91	1,00
Dessorção			
P1 A	0,84	11,99	0,99
P1 Bt	0,95	8,15	0,99
P2 Ap	0,87	8,70	0,99
P2 Bt	0,92	5,81	0,99
P3 A	0,80	8,89	0,99
P3 Bt ₂	0,87	2,62	0,99

As isotermas ajustadas pelo modelo de Freundlich apresentaram uma relação linear, por isso foi possível obter também a constante K_d (**Tabela 3**). Esse parâmetro, também denominado coeficiente de distribuição, é utilizado na descrição



da mobilidade do íon na solução (Morera et al., 2001). Portanto, quanto maior o valor K_d , maior a afinidade do íon pela superfície reativa e menor sua mobilidade, logo é notória a relação entre K_f e K_d nos dados apresentados.

Foi observada uma redução significativa do valor de K_d em função do aumento da concentração de cádmio, exceto para a amostra P1Bt, provavelmente em virtude da ocupação dos sítios ativos de maior afinidade desde as concentrações mais baixas, e uma vez saturados esses sítios, ocorre um aumento das ligações não específicas, reduzindo o K_d . Quando se avalia a diferença entre solos, percebe-se que o P3, principalmente o horizonte Bt_2 , apresenta uma afinidade pelo cádmio muito menor do que os demais, provavelmente por ser este o horizonte com menores teores de óxidos, argila, matéria orgânica e CTC. Os maiores valores de K_d apresentados pelo P1 podem ter sido influenciados pelo conteúdo de minerais 2:1 que esse solo apresenta.

Na matriz de correlações, foi observada uma relação positiva entre o teor de óxidos de Al e a afinidade do solo (n) pelo cádmio (0,89). Os óxidos são reconhecidamente eficientes na sorção de metais por uma série de características, especialmente sua alta superfície. Silveira et al. (2008) estudando Latossolo Amarelo distrófico encontrou que 98% do cádmio se encontrava adsorvido na superfície dos óxidos, e que apesar da superfície dos óxidos ser passível de solubilização, ela é menos prontamente disponível do que a fração trocável.

Foi constatada uma correlação positiva entre K_d e o parâmetro ligado a capacidade de troca catiônica. Pierangeli et al. (2004), estudando a adsorção e dessorção de Cd, Cu e Pb em amostras de Latossolo também encontraram uma menor adsorção nos horizontes B. Os mesmos autores acreditam que isso possa estar relacionando com o maior teor de MOS e também menores valores de PCZ apresentados pelos horizontes A, indicando uma maior quantidade de cargas negativas nestes. Porém, não foram encontradas correlações significativas entre o K_f e os parâmetros do solo além do K_i , mas isso pode ser resultado da forte contribuição de vários fatores sobre a capacidade de adsorção, como sugerido por Linhares et al. (2009). Esses mesmos autores ainda lembram que as correlações não implicam necessariamente em uma relação de causa e efeito, mas que podem ser consideradas como referências ou tendências.

CONCLUSÕES

As diferenças apresentadas entre os solos com relação à quantidade sorvida, dessorvida e a reversibilidade da sorção refletem a influência de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, uma vez que tanto o pH quanto a força iônica da solução foram mantidos constantes e iguais para todos os solos. Logo, tomando como referência a capacidade de sorção, os solos seguem a seguinte ordem: Argissolo Amarelo (P1) > Nitossolo Háplico (P2) > Argissolo Amarelo (P3).

REFERÊNCIAS

- BOAVENTURA, S. F.; et al. Índices de Contaminação de Metais Traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia. *Geociências*, 30, 2011.
- BRUEMMER, G. W.; et al. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149, 382-398, 1986.
- CERQUEIRA, B. et al. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Geoderma*, v. 162, 2011.
- COSTA, E. U da. Caracterização e gênese de Argissolo e Nitossolo na Bacia Cabo, Pernambuco. 2012, 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2012.
- DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Rev. Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v. 5, n. 2, 2001.
- ECHEVERRÍA, J. C. et al. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, v. 101, 1998.
- GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H. & TOPP, G.C., eds. *Methods of soil analysis. Physical methods*. Madison, Soil Science Society of America Journal, Madison, Part 4. p.255-293, 2002.
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. *R. Bras. Ci. Solo*. 27, 1139-1147, 2003.
- LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesq. Agropec. Bras.* 44, 291-299, 2009.
- McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46,13-22, 1966.
- MEHRA, J. P.; JACKSON, M. L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clay Clay Miner.* 7, 317-327, 1960.



- MORERA, M. T. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*. 113, 135144, 2001.
- RAIJ, B. V.; PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 587-593, 1972.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*. 105: 194-202, 1964.
- SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com bio sólido. *R. Bras. Ci. Solo*. 32, 1087-1098, 2008.
- VERDADE, F. C. Observação sobre métodos de determinação da capacidade de troca de cátions do solo. *Bragantia*. 15, 393-401, 1956.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. (Boletim Técnico, 7). Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969.24p.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37,29-38, 1934.

Tabela 1 – Atributos químicos e físicos apresentados pelos solos.

Amostra	ΔpH	CTC	PCZ	MOS	Argila	$Fe_2O_{3D}^*$	Al_2O_{3D}	$Fe_2O_{3O}^{**}$	Al_2O_{3O}
		cmol _c kg ⁻¹				-----g kg ⁻¹ -----			
P1 A	-0,7	20,2	3,0	36,5	235	7,3	4,5	2,2	1,1
P1 Bt	-1,1	25,3	3,5	8,1	431	24,0	5,9	2,0	2,9
P2 Ap	-1,0	18,4	3,8	34,8	622	163,6	28,6	4,6	1,9
P2 Bt	-0,7	16,4	4,0	18,8	697	144,0	46,9	1,5	0,55
P3 A	-0,7	9,4	3,5	72,8	99	1,3	2,4	1,0	1,2
P3 Bt ₂	-0,8	5,9	3,8	4,6	355	7,6	9,3	1,5	1,5

*D: extração realizada com ditionito citrato bicarbonato; **O: extração realizada com oxalato de sódio.

Tabela 3 - Valores de Kd obtidos em cada concentração aplicada aos solos.

Amostra	Concentrações (mg L ⁻¹)				
	5	50	100	150	200
P1 A	12,7aA	8,7aB	8,3aB	7,9aB	5,9abC
P1 Bt	7,9bA	7,7abA	7,5abA	6,4abA	7,1aA
P2 Ap	8,8bA	6,4bcB	6,3bcB	5,7bcB	5,2bcB
P2 Bt	5,7cA	4,5dAB	4,8aAB	4,5cAB	3,8cB
P3 A	8,9bA	5,5cdB	5,1cBC	4,6cBC	3,8cC
P3 Bt ₂	2,6dA	1,5eA	1,9dA	1,6dA	1,6dA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade. Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade.