

Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros⁽¹⁾

Maria Aparecida Pereira Pierangeli⁽²⁾, Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽³⁾,
Leyser Rodrigues Oliveira⁽⁴⁾, Nilton Curi⁽³⁾ e Marx Leandro Naves Silva⁽³⁾

Resumo – O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da força iônica na adsorção de Cd em amostras de 17 Latossolos (horizonte A) de diversas regiões geográficas do Brasil. A reação dos solos com 0,167 mmol L⁻¹ de Cd(NO₃)₂ foi avaliada por 72 horas em soluções de Ca(NO₃)₂ a 5, 50 e 150 mmol L⁻¹ (pH 6,5; relação solo:solução 1:100) com forças iônicas de 15, 150 e 450 mmol L⁻¹, respectivamente. A adsorção de Cd decresceu com o aumento da força iônica em todos os solos, com valores médios adsorvidos iguais a 12,17, 6,92 e 5,70 mmol kg⁻¹ para as forças iônicas de 15, 150 e 450 mmol L⁻¹, respectivamente. Na menor força iônica, a fração de Cd adsorvida foi positivamente correlacionada com argila, matéria orgânica, área superficial específica, caulinita, hematita e Fe₂O₃ extraído pelo ataque sulfúrico, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e pelo oxalato ácido de amônio, além do Al₂O₃ do ataque sulfúrico. Para a força iônica de 150 mmol L⁻¹, não houve correlação entre a fração de Cd adsorvida e os atributos dos solos, enquanto em 450 mmol L⁻¹ houve correlação com a matéria orgânica e área superficial específica. O Cd não é retido por sítios de adsorção específica, sendo potencialmente biodisponível nesses Latossolos.

Termos para indexação: sorção do solo, contaminação química, poluente, elementos-traço.

Effect of ionic strength of the equilibrium solution upon cadmium adsorption in Brazilian Oxisols

Abstract – The objective of this work was to evaluate the effects of ionic strength upon Cd adsorption in samples of 17 Brazilian Oxisols. The reaction of the soil samples with 0.167 mmol L⁻¹ Cd(NO₃)₂ at pH 6.5, using 5, 50 and 150 mmol L⁻¹ Ca(NO₃)₂ as background solutions for ionic strength of 15, 150 and 450 mmol L⁻¹, respectively (1:100 soil:solution ratio) was evaluated during 72 hours. Increasing ionic strength caused Cd adsorbed to decrease in all soils, with average adsorption values of 12.17, 6.92 and 5.70 mmol kg⁻¹ for ionic strength of 15, 150, and 450 mmol L⁻¹, respectively. In the lowest ionic strength, the adsorbed Cd fraction correlated positively with soil properties such as specific surface area, clay, organic matter, kaolinite and hematite content, ammonium oxalate-, DCB-, and sulfuric acid digestion-Fe, as well as sulfuric acid digestion-Al. For the ionic strength of 150 mmol L⁻¹, there was not correlation between the adsorbed Cd fraction and the attributes of the soils, while in 450 mmol L⁻¹ there was correlation with the organic matter and specific surface area. The Cd is not adsorbed by outer-sphere complex, and is potentiality bioavailable in those Oxisols.

Index terms: soil sorption, chemical contamination, pollutants, trace elements.

Introdução

Ao contrário do Cu e do Zn, o Cd é um contaminante de solo que não possui função bioló-

gica essencial conhecida, e é extremamente tóxico para as plantas e animais. Atividades industriais, aplicação de fertilizantes e lodo de esgoto e deposição de resíduos levam, não raramente, a substanciais acréscimos de Cd nos solos (Naidu et al., 1997). Por carreamento superficial ou percolação, o Cd pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas. Assim como outros elementos, a biodisponibilidade de Cd nos solos é controlada por sua interação com as fases sólidas e aquosas do sistema. Processos como adsorção/dessorção, troca de íons, precipita-

⁽¹⁾ Aceito para publicação em 2 de abril de 2003.

⁽²⁾ Universidade Federal de Lavras (Ufla), Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, MG. Bolsista da Fapemig. E-mail: mapp@ufla.br

⁽³⁾ Ufla, Dep. de Ciência do Solo. Bolsista do CNPq. E-mail: guilherm@ufla.br, niltcuri@ufla.br, marx@ufla.br

⁽⁴⁾ Ufla. Bolsista da Capes. E-mail: leyser@ufla.br

ção/dissolução, os quais são governados por atributos do solo e pela composição da solução do solo, regulam a mobilidade e biodisponibilidade de Cd e outros metais (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Se a mobilidade do Cd for baixa, ocorre acúmulo nos solos e na biota terrestre; já a alta mobilidade constitui-se sério problema para as águas subterrâneas e superficiais.

A força iônica, que depende da composição da solução do solo, influencia a atividade dos íons em solução e vários atributos do solo, tais como: pH, densidade de carga, espessura da dupla camada elétrica difusa e potencial eletrostático (Sposito, 1984). Vários estudos têm demonstrado a importância da composição da solução sobre a natureza e extensão da adsorção de Cd pelos solos e seus constituintes (Boekhold et al., 1993; Naidu et al., 1994; Kookana & Naidu, 1998). A formação de complexos e a competição entre íons pelos sítios de adsorção podem afetar significativamente a atividade de Cd em solução e, portanto, seu potencial de lixiviação e biodisponibilidade (Temminghoff et al., 1995). Entretanto, existem poucas informações acerca do comportamento de Cd em solos tropicais mais intemperizados (Naidu et al., 1997).

O manejo apropriado de solos contaminados com metais pesados exige o conhecimento da dinâmica destes elementos no solo e um dos parâmetros usados para avaliar a mobilidade de elementos-traço no ambiente é o coeficiente de distribuição (Kd) (Anderson & Christensen, 1988). O Kd é definido como a relação entre a concentração do metal na fase sólida e a concentração do metal na solução de equilíbrio, ou seja, altos valores de Kd indicam uma maior habilidade ou afinidade do solo em reter o metal na fase sólida, enquanto baixos valores indicam que a maior parte do metal permanece em solução. De acordo com Hendrickson & Corey (1981), o Kd é dependente da concentração do elemento, da presença de outros cátions competidores pelos sítios de adsorção e da constituição do solo.

Assim como o pH e o potencial redox, no campo, a composição e a força iônica da solução do solo podem variar. A natureza do material de origem, ambiente de intemperismo, constituintes minerais e práticas de manejo, como fertilização, calagem e adição de resíduos, são fatores que contribuem para isso.

Assim, o efeito da força iônica sobre a adsorção e conseqüente acúmulo ou mobilidade de Cd em solos, é um importante fator que precisa ser considerado durante as análises de risco e estimativas do comportamento desse elemento no ambiente.

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de Cd em Latossolos brasileiros.

Material e Métodos

Foram usadas neste estudo, amostras da camada superficial (0-20 cm) de 17 Latossolos, oriundas de campos experimentais localizados em diferentes regiões geográficas do Brasil (Tabela 1), cujos atributos químicos, físicos e mineralógicos são mostrados na Tabela 2. Detalhes acerca das metodologias usadas nas caracterizações destes solos podem ser encontrados em Silva et al. (1996) e em Pierangeli et al. (2001b).

Os cálculos da força iônica final, das atividades de Cd^{2+} e Ca^{2+} e a especiação de Cd^{2+} nas diferentes soluções contendo Cd, usadas no experimento, foram realizados mediante o uso do programa MINTEQA2 (Allison et al., 1990), optando-se pela utilização da equação de Debye-Hückel, na sua forma estendida (Lindsay, 1979), no cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução (Tabela 3).

Na medição da adsorção, amostras (0,3 g) da fração terra fina secada ao ar, em triplicata, foram pesadas em recipientes de vidros com capacidade de 50 mL e colocadas em suspensão com 20 mL de $Ca(NO_3)_2$ 5 mmol L⁻¹, $Ca(NO_3)_2$ 50 mmol L⁻¹ e $Ca(NO_3)_2$ 150 mmol L⁻¹ (relação solo:solução inicial 1:67), para as forças iônicas (I) de 15, 150 e 450 mmol L⁻¹, respectivamente. Em seguida, foram adicionadas quantidades adequadas de solução saturada de $Ca(OH)_2$ para ajustar o pH a $6,5 \pm 0,1$, conforme procedimento descrito em Pierangeli et al. (2001b). Depois de atingido o pH de equilíbrio, foram adicionados, em cada frasco, 10 mL de solução de $Cd(NO_3)_2$ 0,5 mmol L⁻¹ com a força iônica ajustada de acordo com cada experimento (relação solo:solução final de 1:100; concentração média final de Cd = 0,167 mmol L⁻¹). As amostras foram, então, deixadas para reagir por 72 horas, alternando-se 12 horas em repouso e 12 horas sob agitação, em agitador horizontal. A seguir, elas foram centrifugadas e o sobrenadante foi coletado para leitura de Cd, por espectrofotometria de absorção atômica de chama. A quantidade de Cd adsorvida (Cd_{ads}) foi calculada pela diferença entre o Cd adicionado e o remanescente no sobrenadante. Uma concentração de Cd de 0,5 mmol L⁻¹ foi usada para evitar a excessiva formação de pares iônicos ou até mesmo a precipitação de Cd em solução (Allison et al., 1990).

Os valores do coeficiente de distribuição (Kd) em $L\ kg^{-1}$ foram calculados da seguinte maneira:

$$Kd = Me_{ads}/Ce,$$

em que: Me_{ads} é a quantidade de metal adsorvido por massa de solo ($mmol\ kg^{-1}$) e Ce é a quantidade de metal na solução de equilíbrio ($mmol\ L^{-1}$).

A fim de isolar a influência da matéria orgânica (MO) sobre Cd_{ads} , os valores de Kd foram normalizados por meio do cálculo do K_{MO} (coeficiente de distribuição de uma substância por unidade de matéria orgânica), tal como é feito para normalização de sorção de pesticidas em solos (Green & Karickhoff, 1990), pela equação:

$$K_{MO} = Kd/f_{MO},$$

em que: f_{MO} é a fração de matéria orgânica do solo (%MO/100).

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística e foram estabelecidas correlações lineares simples (correlações de Pearson) entre a fração adsorvida ($Cd_{\%ads}$), Kd e K_{MO} , em cada valor de I, e os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos.

Resultados e Discussão

Em relação à menor concentração de $Ca(NO_3)_2$ ($5\ mmol\ L^{-1}$), o aumento da força iônica, causado pelo aumento da concentração de $Ca(NO_3)_2$, reduziu a atividade de Cd em solução de 1,9 a 2,7 vezes, em consequência da formação do par iônico $CdNO_3^+$, ao passo que a atividade do Ca aumentou de 5,1 a 11,59 vezes (Tabela 3). A quantidade de Cd adsorvida variou entre os solos e foi fortemente influenciada

pela força iônica da solução de equilíbrio (Figura 1). Houve um decréscimo acentuado da Cd_{ads} quando I aumentou de 15 para $150\ mmol\ L^{-1}$ (média de 40%). Quando I aumentou de 150 para $450\ mmol\ L^{-1}$, não houve diferença significativa no Cd_{ads} , exceto nos solos LVd2, LVd3, LVd7 e LVdf1. Nestes solos houve redução da quantidade adsorvida (média de 30%). A diferença de comportamento desses solos, em relação aos demais, pode ser devida, em parte, aos seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, os quais podem proporcionar maior afinidade destes com o metal, mesmo em maiores valores de força iônica.

Segundo Naidu et al. (1994), em solos com maior capacidade de adsorção de Cd, o aumento da força iônica causa menor decréscimo na adsorção de cádmio. Maior afinidade dos solos LVd2, LVd3 e LVdf1 para com o Cd pode ser confirmada pelos maiores valores de Kd (Figura 2) apresentados por eles, na I de $15\ mmol\ L^{-1}$. Aumento da concentração de Ca na solução de equilíbrio com o aumento da I e, conseqüentemente, menos Cd adsorvido ao solo, é relatado na literatura (Naidu et al., 1994; Fotovat & Naidu, 1998). São relatadas reduções de até 60% na adsorção de Cd em razão do aumento de Ca (Temminghoff et al., 1995). Vários estudos têm mostrado que o Ca é um forte competidor com Cd pelos sítios de adsorção dos solos (Christensen, 1989; Naidu et al., 1994). Contribui para isso a similaridade dos raios iônicos desses dois metais (Christensen,

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

Solo	Classificação	Localização	Material de origem
LVd1	Latossolo Vermelho distrófico típico	Ijuí, RS	Basalto
LVd2	Latossolo Vermelho distrófico típico	Passo Fundo, RS	Basalto e arenito (mistura)
LVd3	Latossolo Vermelho distrófico típico	Chapecó, SC	Basalto
LVd4	Latossolo Vermelho distrófico psamítico	Paranavaí, PR	Arenito Caiuá
LVd5	Latossolo Vermelho distrófico típico	Jaboticabal, SP	Basalto com influência de arenito
LVd6	Latossolo Vermelho distrófico típico	Lavras, MG	Gnaiss granítico mesocrático
LVd7	Latossolo Vermelho distrófico típico	Sete Lagoas, MG	Rochas pelíticas do grupo Bambuí
LVd8	Latossolo Vermelho distrófico típico	Goiânia, GO	Sedimentos argilosos retrabalhados
LVd9	Latossolo Vermelho distrófico típico	Planaltina, DF	Sedimento argiloso de cobertura
LVdf1	Latossolo Vermelho distroférico típico	Ponta Grossa, PR	Rochas diversas do Pré-cambriano
LVdf2	Latossolo Vermelho distroférico típico	Londrina, PR	Basalto
LVdf3	Latossolo Vermelho distroférico típico	Dourados, MS	Rochas eruptivas básicas
LVef	Latossolo Vermelho eutroférico típico	Campinas, SP	Diabásio
LAd1	Latossolo Amarelo distrófico típico	Lavras, MG	Gnaiss granítico leucocrático
LAd2	Latossolo Amarelo distrófico típico	Areia, PB	Sedimento areno-argiloso
LAd3	Latossolo Amarelo distrófico típico	Ubajara, CE	Arenito
LAX	Latossolo Amarelo coeso típico	Tomé Açu, PA	Sedimentos do Terciário

Tabela 2. Atributos químicos, físicos e mineralógicos dos Latossolos estudados⁽¹⁾.

Solo ⁽²⁾	Textura		Mineralogia						Ataque sulfúrico				Fe _d	Fe _o	Ki	Kr	CTC (mmol _c kg ⁻¹)	SE (m ² g ⁻¹)	MO (g kg ⁻¹)
	Arg	Are	Vm-OH	Ct	Gb	Hm	Mh	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe _d	Fe _o							
LVd1	670	170	66	421	58	10	107	8	199	182	210	80	3,7	1,9	0,9	148	187,6	26	
LVd2	470	470	26	254	95	6	89	0	149	143	63	38	2,8	1,8	1,2	181	139,7	31	
LVd3	790	60	121	526	61	4	71	7	246	217	139	62	2,7	1,9	1,2	158	196,6	45	
LVd4	139	860	13	103	11	2	9	0	42	66	27	11	0,7	1,1	0,8	41	90,4	9	
LVd5	339	660	9	171	141	3	15	0	114	192	100	51	2,1	1,0	0,7	66	147,0	29	
LVd6	720	180	11	190	484	16	19	0	159	270	125	46	2,2	1,0	0,7	60	156,1	33	
LVd7	850	120	18	491	254	14	73	0	234	319	120	73	3,4	1,2	0,9	41	171,6	38	
LVd8	540	360	2	19	448	26	45	0	95	241	108	59	2,2	0,7	0,5	74	145,3	30	
LVd9	520	370	40	360	75	17	29	0	150	187	88	52	3,1	1,4	0,9	103	159,8	41	
LVdf1	630	290	14	344	172	42	58	0	172	220	178	87	2,5	1,3	0,7	79	166,1	22	
LVdf2	860	60	75	420	225	11	122	8	253	270	268	119	6,0	1,6	0,8	104	182,3	14	
LVdf3	650	240	36	402	112	11	79	10	203	213	301	76	3,2	1,6	0,7	117	169,9	13	
LVef	600	300	13	312	180	34	61	0	161	208	178	78	3,0	1,3	0,7	86	166,6	26	
LAd1	720	170	19	305	374	22	0	0	141	330	110	60	0,3	0,7	0,5	64	182,6	48	
LAd2	440	550	17	420	0	3	0	0	135	149	39	15	1,8	1,5	1,2	110	162,9	43	
LAd3	150	800	2	69	69	10	0	0	46	75	15	09	0,9	1,0	0,9	88	91,0	26	
LAX	360	600	27	327	0	6	0	0	124	135	33	10	0,7	1,6	1,2	88	103,1	16	

⁽¹⁾Arg: argila; Are: areia; Vm-OH: vermiculita com hidróxi entre-camadas; Ct: caulinita; Gb: gibbsita; Hm: hematita; Mh: maghemita; Fe_d: Fe₂O₃ extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB); Fe_o: Fe₂O₃ extraído pelo oxalato ácido de amônio; Ki: relação molecular SiO₂/Al₂O₃; Kr: relação molecular SiO₂/(Al₂O₃ + Fe₂O₃); CTC: capacidade de troca de cátions a pH 7,0; SE: superfície específica; MO: matéria orgânica. ⁽²⁾LVd: Latossolo Vermelho distroférrico típico; LVdf: Latossolo Vermelho distroférrico típico; LVef: Latossolo Vermelho eutroférrico típico; LAd: Latossolo Amarelo distroférrico típico; LAX: Latossolo Amarelo coeso típico.

1989). Os dados do presente trabalho corroboram tais informações e indicam que o Cd pode ser muito móvel nesses solos, pois é facilmente trocado pelo cálcio. Além do efeito do Ca, de acordo com Sposito (1984), o aumento da concentração de eletrólitos reduz a espessura da dupla camada elétrica difusa, aumentando, assim, a neutralização das superfícies carregadas negativamente. Só este fato poderia explicar a redução da quantidade de Cd adsorvida. No entanto, íons que são adsorvidos especificamente, via complexação ou formação de complexos de esfera interna, não sofrem influência da força iônica

(Zelazny et al., 1998). Trabalhando com os mesmos solos do presente trabalho, Pierangeli et al. (2001a) verificaram que, na maioria deles, o aumento da I não teve influência na adsorção de chumbo.

Alterações nas quantidades do metal adsorvido, em virtude da formação de pares iônicos, têm sido usadas para explicar o efeito da força iônica sobre a adsorção de metais (Davis & Leckie, 1978). Entretanto, no presente trabalho, a formação do par iônico CdNO_3^+ só foi expressiva na I de 450 mmol L^{-1} (Tabela 3), ao passo que a redução em Cd_{ads} já foi observada na I de 150 mmol L^{-1} (Figura 1). Esse fato indica que, para a adsorção de Cd em solos, a formação do par iônico CdNO_3^+ não é um fator determinante. Segundo Boekhold et al. (1993) e Naidu et al. (1994), o NO_3^- não forma complexos estáveis com o Cd e, assim, a maioria do elemento dissolvido permanece como íon livre.

Os valores de Kd variaram de 93 a 527, 47 a 94 e 26 a 73 L kg^{-1} , nas I de 15, 50 e 450 mmol L^{-1} , respectivamente (Figura 2). Seguindo a tendência observada para a quantidade adsorvida, não houve diferença significativa nos valores de Kd entre as I de 150 e 450 mmol L^{-1} , em todos os solos, exceto no LAX, cujo Kd não diferiu em razão da força iônica. Na literatura são encontrados valores de Kd variando de 15 a 2.450 L kg^{-1} (Christensen, 1989), sendo a grande di-

Tabela 3. Especiação de Cd^{2+} em pH 6,5, força iônica final (I_{final}) e atividades de Cd^{2+} (a_{Cd}) e Ca^{2+} (a_{Ca}) em soluções de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,167 mmol L^{-1} , empregando-se três soluções de equilíbrio de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (5, 50 e 150 mmol L^{-1}). $P_{\text{CO}_2} = 0,03 \text{ kPa}^{(1)}$.

Parâmetro calculado	Solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		
	5 mmol L^{-1}	50 mmol L^{-1}	150 mmol L^{-1}
Cd^{2+} (%)	98,04	90,50	79,40
CdNO_3^+ (%)	1,93	9,24	19,33
CdOH^+ (%)	-	-	-
I_{final} (mmol L^{-1})	15,30	141,20	392,00
a_{Ca} (mmol L^{-1})	3,00	15,31	34,77
a_{Cd} (mmol L^{-1})	0,099	0,051	0,037

⁽¹⁾Cálculos efetuados a partir do programa MINTQA2 (Allison et al., 1990); P_{CO_2} : pressão parcial de CO_2 .

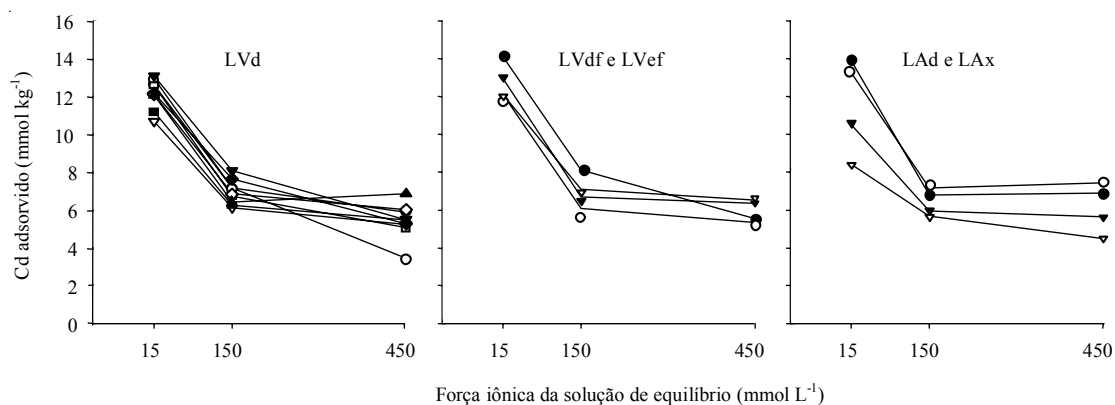


Figura 1. Cádmio adsorvido por amostras do horizonte A de 17 Latossolos [LVd: Latossolo Vermelho distrófico típico - LVd1(●), LVd2(○), LVd3(▼), LVd4(▽), LVd5(■), LVd6(□), LVd7(◆), LVd8(◇), LVd9(▲); LVdf: Latossolo Vermelho distroférico típico - LVdf1(●), LVdf2(○), LVdf3(▼); LVef: Latossolo Vermelho eutroférico típico: LVef1(●), LVef2(○), LVef3(▼); LAd: Latossolo Amarelo distrófico típico - LAd1(●), LAd2(○), LAd3(▼) e Latossolo Amarelo coeso: LAX(▼)] provenientes de diversas regiões geográficas do Brasil, após reação com $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,167 mmol L^{-1} , em três valores de força iônica (15, 150 e 450 mmol L^{-1}) da solução de equilíbrio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em pH 6,5.

versidade de valores atribuída à composição do solo ou da solução de equilíbrio.

Em geral, a $Cd_{\%ads}$ reduziu de cerca de 0,7 na I de 15 $mmol L^{-1}$ para 0,4 a 0,3 nas demais, decrescendo segundo uma tendência exponencial (Figura 3). A $Cd_{\%ads}$ apresenta distribuição aproximadamente simétrica em torno da média, indicando certa similaridade de comportamento adsorptivo, entre os solos,

para com o Cd, principalmente nas menores I (Figura 4). De fato, 64% dos solos nessas forças iônicas e 47% na I de 450 $mmol L^{-1}$ estão agrupados na classe que contém a média. Essa pequena diferenciação na $Cd_{\%ads}$, verificada entre os solos, principalmente dentro da I de 15 e 150 $mmol L^{-1}$, pode ser creditada à semelhança que existe entre eles, uma vez que todos estão agrupados na ordem dos Latossolos. Mesmo

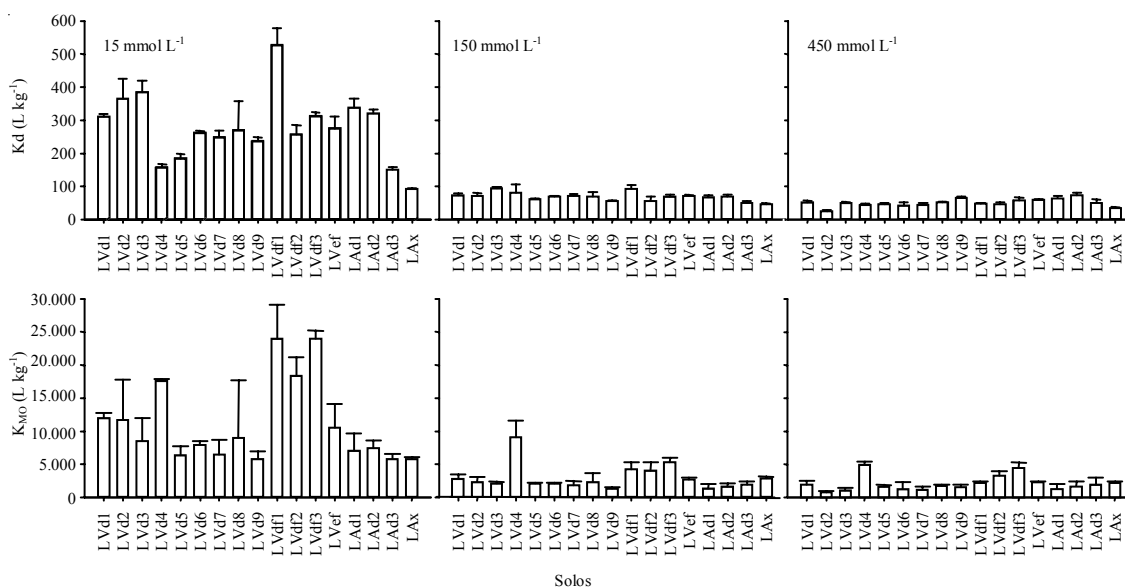


Figura 2. Valores de K_d e K_{MO} para Cd em amostras de 17 Latossolos (LVd: Latossolo Vermelho distrófico típico; LVdf: Latossolo Vermelho distroférico típico; LVef: Latossolo Vermelho eutroférico típico; LAd: Latossolo Amarelo distrófico típico; LAX: Latossolo Amarelo coeso típico) provenientes de diversas regiões geográficas do Brasil, obtidos após reação com $Cd(NO_3)_2$ 0,167 $mmol L^{-1}$, em três valores de força iônica (15, 150 e 450 $mmol L^{-1}$) da solução de equilíbrio $Ca(NO_3)_2$ em pH 6,5. As barras em cada coluna representam o erro-padrão da média.

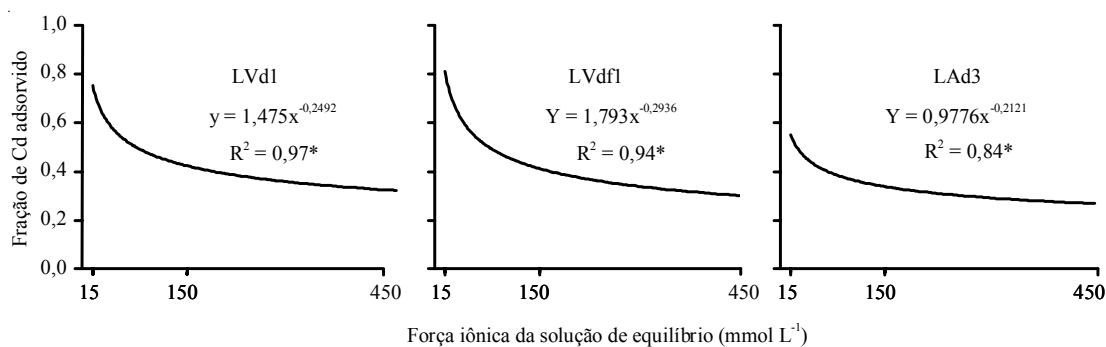


Figura 3. Tendência da fração de Cd adsorvida ($Cd_{adsorvida}/Cd_{adicionado}$) por amostras do horizonte A de três Latossolos (LVd1: Latossolo Vermelho distrófico típico; LVdf1: Latossolo Vermelho distroférico típico e LAd3: Latossolo Amarelo distrófico) provenientes de diversas regiões geográficas do Brasil, após reação com $Cd(NO_3)_2$ 0,167 $mmol L^{-1}$, em três valores de força iônica (15, 150 e 450 $mmol L^{-1}$) da solução de equilíbrio $Ca(NO_3)_2$ em pH 6,5.

assim, a diferenciação observada deve-se, provavelmente, aos seus diferentes atributos físicos, químicos e mineralógicos, fato demonstrado pelas correlações lineares mostradas na Tabela 4, em cada valor de força iônica. Argila, CTC, pH, matéria orgânica, óxidos de Fe, de Al e de Mn são atributos de solo que exercem influência sobre a adsorção de elementos-traço (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Trabalhando com adsorção de Cd em solos da Índia e do Reino Unido, Hooda & Alloway (1998) encontraram correlações positivas entre os parâmetros de retenção de Freundlich (K_f e $1/n$) e a CTC, MO, argila e CaCO_3 . Ressalta-se que o coeficiente K_f do referido modelo de adsorção, assim como o K_d , é um indicativo da afinidade do solo para com o metal. Também, os óxidos de Fe e de Al são consi-

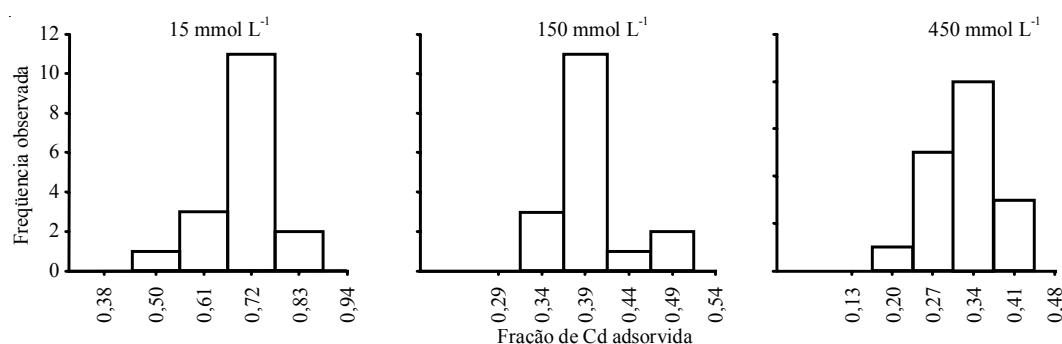


Figura 4. Histograma da distribuição de frequência absoluta referente à fração de Cd adsorvida, por amostras do horizonte A de 17 Latossolos provenientes de diversas regiões geográficas do Brasil, após reação com $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,167 mmol L⁻¹, em três valores de força iônica (15, 150 e 450 mmol L⁻¹) da solução de equilíbrio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em pH 6,5.

Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre a fração percentual de Cd adsorvida ($\text{Cd}_{\%ads}$) e coeficiente de distribuição normalizado pelo conteúdo de matéria orgânica (K_{MO}) e os atributos físicos, químicos e mineralógicos de 17 Latossolos brasileiros.

Atributos ⁽¹⁾	Força iônica					
	15 mmol L ⁻¹		150 mmol L ⁻¹		450 mmol L ⁻¹	
	K_{MO}	$\text{Cd}_{\%ads}$	K_{MO}	$\text{Cd}_{\%ads}$	K_{MO}	$\text{Cd}_{\%ads}$
Argila	-0,06	0,53*	-0,41*	0,06	-0,46*	0,22
Areia	-0,17	-0,62**	0,31	-0,14	0,26	-0,26
CTC	-	0,39	-	0,39	-	-0,31
MO	-	0,44*	-	0,11	-	0,45*
SE	0,13	0,75**	-0,36	0,31	-0,28	0,42*
Vm-OH	0,13	0,33	0,22	0,29	-0,03	-0,05
Maghemita	0,49*	0,26	-0,03	0,19	0,38	0,01
Caulinita	0,11	0,43*	-0,18	0,08	-0,12	0,33
Gibbsita	-0,06	0,24	-0,27	-0,07	-0,27	0,10
Goetita	0,29	0,37	-0,10	0,20	-0,09	0,25
Hematita	0,50*	0,45*	0,10	0,14	0,08	-0,12
Fe _s	0,64*	0,46*	0,15	0,18	-0,31	0,15
Al _s	-0,01	0,47*	-0,38	-0,09	-0,33	0,38
Fe _{DCB}	0,48*	0,54*	-0,30	0,11	-0,05	0,20
Fe _{Ox}	0,30	0,46*	-0,07	0,12	-0,06	0,03

⁽¹⁾CTC: capacidade de troca de cátions a pH 7,0; MO: matéria orgânica; SE: área superficial específica; Vm-OH: vermiculita com hidróxi entre-camadas; Fe_s: ferro extraído pelo ataque sulfúrico; Al_s: alumínio extraído pelo ataque sulfúrico; Fe_{DCB} e Fe_{Ox}: ferro extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio, respectivamente. * e **Significativo a 5% e a 1% de probabilidade, respectivamente.

derados como atributos determinantes na adsorção de Cd em solos tropicais (Deucher, 2001). A ausência de correlações verificadas, entre os atributos dos solos e a $Cd_{\%ads}$, nos valores de I mais elevados indica que, nestes casos, a influência dos atributos dos solos é suplantada pelo efeito da força iônica, o que é confirmado pela redução dos valores de Kd quando se eleva a I (Figura 2).

Quando se isola o efeito da MO por meio do cálculo do K_{MO} que, por analogia, se equivale ao Kd na ausência de K_{MO} , há uma melhor diferenciação dos solos, com relação à afinidade por Cd (Figura 2). Comparando-se os valores de Kd e K_{MO} , mostrados na Figura 2, observa-se que determinados solos, por exemplo, o LAd2, apresentam alto Kd em razão do seu conteúdo de matéria orgânica. Eliminando-se este fator, a sua afinidade por Cd se assemelha aos demais LA. Assim, as correlações obtidas entre o K_{MO} e os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos (Tabela 4) permitem identificar que, na I de 15 mmol L^{-1} , a maghemita, hematita, Fe-ataque sulfúrico e Fe-DCB foram os atributos do solo que mais contribuíram para a adsorção de cádmio. No estabelecimento dessas correlações foram omitidas a MO e a CTC dos solos, resultando na seguinte ordem de afinidade dos solos por Cd: $LVdf > LVD \geq LAd$.

Dos resultados da quantidade adsorvida e valores de Kd, depreende-se que o aumento da I altera a distribuição de Cd entre a solução e a fase sólida (Figura 2). Esses resultados têm implicações no manejo do Cd em solos, ou seja, o aumento da I (por exemplo, através da aplicação de fertilizantes) poderá aumentar a mobilidade de Cd em solos. Ressalta-se, entretanto, que algumas práticas corretivas de solo, como calagem e fosfatagem, podem promover uma maior adsorção de metais catiônicos, conforme relatado na literatura.

Assim, a força iônica deve ser considerada na mobilidade de Cd não apenas em relação ao tempo de permanência do Cd nas camadas superficiais do solo, mas também por seu potencial em contaminar as águas.

Conclusões

1. O aumento da força iônica decresce a adsorção de cádmio.

2. A concentração de Cd na fase aquosa é controlada por reações de troca de cátions.

3. A capacidade do solo de adsorver Cd, independentemente de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, diminui em consequência de alterações na força iônica da solução do solo.

4. Os coeficientes de distribuição de Cd diferem entre os solos e diminuem com o aumento da força iônica da solução.

Agradecimentos

A O.A. Camargo e F. Lombardi Neto (IAC), R.A. Dhein (Cotrijui), J.E. Denardin (Embrapa-CNPQ), M. Veiga (Epagri), C. Castro Filho (Iapar), L.C. Hernani e C.H. Kurihara (Embrapa-CPAO), M. Martins Filho e V.P. Pereira (Unesp), D.P. Santana (Embrapa-CNPMS), L.D. Costa (Embrapa-CNPS-CRCCO), D.V.S. Resck (Embrapa-CPAC), I.F. Silva (UFPB), J.R.C. Silva (UFCE) e T.E. Rodrigues (Embrapa-CNPS-CRN), que gentilmente enviaram amostras de solos.

Referências

- ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K. J. **MINTEQA2/PRODEFA2**: a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.00: user's manual. Athens: United States Environmental Protection Agency, 1990. 106 p. (EPA-600/3-91-021).
- ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, p. 15-21, 1988.
- BOEKHOLD, A. E.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; ZEE, S. E. A. T. M. van der. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 44, p. 85-96, Mar. 1993.
- CHRISTENSEN, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 44, p. 71-82, 1989.
- DAVIS, J. O.; LECKIE, J. A. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 67, p. 91-107, 1978.
- DEUCHER, M. T. **Retenção e mobilidade de cádmio em solos**: revisão e estudo de caso em ambiente tropical.

2001. 80 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- FOTOVAT, A.; NAIDU, R. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, p. 213-234, June 1998.
- GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 80-101 (SSSA Book Series, 2).
- HENDRICKSON, L. L.; COREY, R. B. Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. **Soil Science**, Baltimore, v. 131, p. 163-171, Jan. 1981.
- HOODA, P. S.; ALLOWAY, B. J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, p. 121-134, June 1998.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.
- KOOKANA, R. S.; NAIDU, R. Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 84, p. 235-248, June 1998.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soil**. New York: J. Wiley, 1979. 439 p.
- NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 419-429, Dec. 1994.
- NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; SUMNER, M. E.; HARTER, K. G.; TILLER, K. G. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 602-617, 1997.
- 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 chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, p. 279-288, abr./jun. 2001a.
- PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURTI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001b.
- SILVA, M. L. N.; CURTI, N.; MARQUES, J. J. G. S. M.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 31, n. 9, p. 663-671, set. 1996.
- SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984. 234 p.
- TEMMINGHOFF, E. J. M.; ZEE, S. E. A. T. M. van der; DE HAAN, F. A. M. Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 46, p. 649-655, Dec. 1995.
- ZELAZNY, L. W.; HE, L.; VANWORMHOUDT, A. Charge analysis of soils and anion exchange. In: SPARKS, D. L.; PAGE, A. L.; HELMKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOLTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M. A.; JOHNSON, C. T.; SUMNER, M. E. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America/American Society of Agronomy, 1998. pt. 3, p. 1231-1253.