

ADSORÇÃO DE CÁDMIO EM DOIS LATOSSOLOS ÁCRICOS E UM NITOSSOLO⁽¹⁾

N. M. P. DIAS⁽²⁾, L. R. F. ALLEONI⁽³⁾,
J. C. CASAGRANDE⁽⁴⁾ & O. A. CAMARGO⁽⁵⁾

RESUMO

O cádmio pode ser adicionado ao solo por meio de resíduos de pneus, óleos, lixo urbano, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados. É facilmente absorvido e translocado nas plantas e tem potencial de entrar na cadeia alimentar humana, causando sérios problemas de saúde. Os objetivos deste trabalho foram estudar a adsorção de cádmio em camadas superficiais e subsuperficiais de dois Latossolos ácricos de diferentes texturas, com balanço positivo de cargas em profundidade, bem como comparar os resultados com os obtidos para o Nitossolo Vermelho eutroférico (Nvef), todos localizados no norte do estado de São Paulo. Valores de adsorção máxima (b) e de afinidade do solo ao íon cádmio (K), obtidos pela equação de Langmuir, foram correlacionados com atributos químicos e mineralógicos dos solos. Com a elevação do pH, houve expressivo aumento na adsorção de cádmio para todas as amostras. Os horizontes superficiais adsorveram maiores quantidades de cádmio em relação aos horizontes B, graças ao maior teor de matéria orgânica nesta camada. O Nvef adsorveu maiores quantidades de cádmio do que os Latossolos. Os parâmetros K e b de Langmuir foram positivamente correlacionados com carbono orgânico, capacidade de troca de cátions, retenção de cátions, superfície específica, teor de argila, quantidade de cargas negativas variáveis e permanentes. A capacidade de troca de cátions e o pH foram os fatores preponderantes no controle da adsorção de cádmio nos solos estudados.

Termos de indexação: metal pesado, Langmuir, pH.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado da primeira autora, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Financiada pela FAPESP. Recebido para publicação em agosto de 2000 e aprovado em fevereiro de 2001.

⁽²⁾ Engenheira-Agrônoma, Mestre em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Caixa Postal 09, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: nmpdias@cena.usp.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. Bolsista do CNPq. E-mail: lrfalleo@carpa.ciagri.usp.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Caixa Postal 153, CEP 13600-970 Araras (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: bighouse@power.ufscar.br

⁽⁵⁾ Pesquisador do Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Instituto Agronômico de Campinas – IAC. Caixa Postal 28, CEP 13001-970 Campinas (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: ocamargo@barao.iac.br

SUMMARY: *CADMIUM ADSORPTION IN TWO ACRIC OXISOLS AND ONE ALFISOL*

Cadmium may be added to the soils through tire residues, oils, urban waste, sewage sludge and phosphated fertilizers. It is easily absorbed and translocated by plants and can potentially harm human health. The objectives of this work were to study cadmium adsorption in surface and subsurface horizons of two highly weathered soils with different textures: Anionic "Rhodic" Acrudox (RA) and Anionic "Xanthic" Acrudox (XA), representing extreme conditions in the scale of weathering and exhibiting a predominant balance of positive charge in the deeper soil layers. Results from these soils were compared with the amount of Cd adsorbed in a Rhodic Kandudalf (RK), whose electrochemical behavior is the opposite, exhibiting a balance of predominant negative charge along the profile. All soils were collected from the Northern State of São Paulo, Brazil. The maximum adsorption (b) and the affinity constant (K) of Langmuir's equation were obtained from the soil pH and correlated with the chemical, physical and mineralogical soil attributes. Cadmium adsorption in the soils revealed strong pH dependence, increasing with pH. Surface horizons adsorbed greater amounts of cadmium in relation to the subsurface horizons, reinforcing the fact that organic matter has an important role in Cd adsorption. RK adsorbed greater amounts of cadmium, probably due to the negative net charge along the profile. Organic carbon, cation exchange capacity, cation retention, specific surface, clay content, variable negative charge and permanent negative charge were positively correlated to Langmuir's K and b parameters. CEC and pH were the most important factors controlling adsorption of cadmium in the soils.

Index terms: heavy metal, Langmuir, pH.

INTRODUÇÃO

O cádmio pode ser adicionado ao solo por meio de resíduos de pneus, óleos, pela deposição de lixo urbano, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados. Embora não seja essencial ao desenvolvimento vegetal, ele é facilmente absorvido e translocado nas plantas e tem efeito cumulativo no organismo humano, podendo causar sérios problemas à saúde. A persistência e a mobilidade de cádmio no solo são amplamente determinadas pelo grau da adsorção pelas suas partículas. A influência dos atributos do solo, tais como: matéria orgânica, óxidos de Fe e Al, capacidade de troca de cátions, pH, força iônica da solução, superfície específica e mineralogia, na capacidade de adsorção de metais pelos solos tem sido estudada por diversos autores (Kort et al., 1976; King, 1988).

Os atributos do solo que podem apresentar alta correlação com a adsorção de cádmio são: matéria orgânica e CTC (Petruzzelli et al., 1985), superfície específica (Kort et al., 1976), força iônica da solução (Petruzzelli et al., 1985) e pH (Gray et al., 1999).

O efeito do pH na adsorção de cádmio tem sido estudado tanto em minerais puros como em solos (Naidu et al., 1994). O pH da solução do solo tem marcante influência na adsorção de cádmio em solos altamente intemperizados e manifesta-se pela mudança na densidade de carga elétrica da superfície dos minerais de carga variável. A elevação

do pH provoca aumento das cargas negativas das superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico (Garcia-Miragaya & Page, 1978). Em solos com cargas variáveis, com altos teores de matéria orgânica ou óxidos de ferro, a concentração de cádmio na solução do solo pode ser reduzida, por exemplo, pela calagem, com conseqüente redução na fitodisponibilidade e lixiviação do elemento (Naidu et al., 1994).

Alguns pesquisadores estudaram o comportamento do cádmio em camadas superficiais de solos brasileiros (Pombo, 1995), mas o conhecimento dos fatores que influenciam e, ou, determinam seu comportamento ainda é restrito, principalmente em solos ácidos, que representam o extremo na escala de intemperização (Alleoni & Camargo, 1994). No horizonte B desses solos, o valor do ponto de carga zero (PCZ), em muitos casos, supera o do pH original, o que confere um balanço predominante de carga positiva ao solo, que passa a atuar fundamentalmente como trocador de ânions. O fenômeno de reversão de carga ocorre quase sempre em profundidades maiores que 0,5 m, pois, nessa condição, a matéria orgânica, cujo PCZ é muito baixo (menor do que 2), praticamente não atua.

A maioria dos estudos com metais pesados, como o cádmio, restringe-se à camada arável dos solos (0-0,2 m). Entretanto, é importante conhecer também o comportamento dos metais nas camadas mais profundas, principalmente quando o horizonte B

apresenta atributos eletroquímicos diferentes daqueles encontrados no horizonte A, como é o caso dos solos ácricos.

Diversas equações matemáticas são utilizadas para descrever a adsorção de elementos químicos e outros compostos nos solos. A equação de Langmuir permite estimar o valor da constante relacionada com a energia da ligação, além de estimar a adsorção máxima do elemento ou composto ao solo. Pombo (1995) verificou que a adsorção de cádmio em solos do Rio Grande do Sul, em dois valores de pH, ajustou-se à equação de Langmuir. A adsorção variou com o pH, matéria orgânica, argila e capacidade de troca de cátions. Cavallaro & McBride (1978) e Omae (1984) também obtiveram bons ajustes da equação de Langmuir aos dados de adsorção de cádmio.

Os objetivos deste trabalho foram: estudar a adsorção de cádmio, em camadas superficiais e subsuperficiais de dois Latossolos ácricos com diferentes texturas, comparar os resultados com os valores obtidos num Nitossolo Vermelho eutroférico, verificar o efeito do pH na adsorção e avaliar como os valores de adsorção máxima e constante de afinidade, obtidos a partir da equação de Langmuir, relacionam-se com atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos estudados.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras superficiais (0-0,2 m) e subsuperficiais, coletadas da camada de maior expressão do horizonte B de um Latossolo Vermelho acriférrico - Anionic "Rhodic" Acrudox (LVwf), de um Latossolo Amarelo ácido - Anionic "Xanthic" Acrudox (LAW) e de um Nitossolo Vermelho eutroférico - Rhodic Kandudalf (NVef) localizados na região norte do estado de São Paulo. Os nomes dos solos referem-se à denominação do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) e correspondem, respectivamente, ao Latossolo Roxo ácido, ao Latossolo variação Una ácido e à Terra Roxa Estruturada, na classificação vigente até 1999.

O Nitossolo, cujo comportamento eletroquímico é diferente daquele dos Latossolos ácricos, por apresentar carga elétrica negativa líquida ao longo de todo o perfil, foi utilizado como referência.

As análises químicas foram efetuadas segundo Camargo et al. (1986): o teor de carbono orgânico foi determinado após a oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio; os teores de óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3) foram obtidos após ataque com ácido sulfúrico; ferro e alumínio livres foram obtidos pela redução com ditonito de sódio; ferro e alumínio mal cristalizados foram quantificados após solubilização desses metais em ácido oxálico e seu sal de amônio.

A retenção de cátions (RC) corresponde à relação entre a CTC efetiva e a percentagem de argila. A superfície específica (SE) foi determinada pelo método baseado na retenção do éter monoetilico do etilenoglicol (EMEG) (Cihacek & Bremner, 1979). O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi obtido pela titulação com H^+ e OH^- a três diferentes concentrações de KCl, sendo o PESN o valor de pH no ponto de intersecção das curvas de titulação. A quantificação das cargas negativas (permanente (σ_0) e variável (σ_H)) seguiu o método preconizado por Anderson & Sposito (1991), com base na maior seletividade do Cs^+ nas cavidades siloxanas dos argilominerais 2:1 do que nas superfícies ionizáveis.

As amostras foram incubadas, por três meses, com ácido clorídrico ou com carbonato de cálcio, para se obterem diferentes valores de pH, abrangendo a faixa de quatro a sete. Dois gramas das amostras incubadas foram agitados, por 24 h, com 20 mL de solução $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ de $Ca(NO_3)_2$ que continha 2 mg dm^{-3} de cádmio, como $Cd(NO_3)_2$. O pH foi medido e, em seguida, as soluções foram centrifugadas. As determinações foram feitas em triplicata. A quantidade de cádmio no extrato foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto a quantidade de cádmio adsorvida pelo solo foi estimada, subtraindo-se o valor determinado da quantidade inicialmente presente na solução de equilíbrio.

Por não ter sido possível a obtenção dos mesmos valores de pH em todos os solos, os valores de cádmio adsorvido foram estimados, para cada repetição, nos valores de pH 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0, por meio de interpolação gráfica (Origin, 1999). A seguir, realizaram-se as comparações entre os solos nas diferentes profundidades.

Para construção das curvas e obtenção dos parâmetros da equação de Langmuir ($x = KC.b/1 + KC$, sendo x = quantidade de cádmio adsorvido por unidade de massa de terra; c = concentração de cádmio na solução de equilíbrio; b = adsorção máxima e K = constante de afinidade), foram tomados 2,0 g de terra ao pH natural, em duplicata, suspensos em 20 mL de solução $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ de $Ca(NO_3)_2$ com cádmio como $Cd(NO_3)_2$, em concentrações variando de 5 a 200 mg dm^{-3} de cádmio. Posteriormente, seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Foi utilizado o programa "Fitfun.bas" (Barrow, 1987), que ajusta equações não-lineares aos dados de adsorção, seguindo o método dos "quadrados mínimos". Tal método tem sido recomendado nos últimos anos porque a linearização das equações leva a erros na análise de regressão e subsequente erro na estimativa dos parâmetros dos modelos (Houng & Lee, 1998).

Utilizaram-se correlações lineares entre as constantes obtidas pela equação de Langmuir e os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos.

O tratamento estatístico dos dados foi efetuado por meio do programa SAS (Statistical Analysis System) (SAS Institute, 1988).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns atributos químicos e mineralógicos dos solos estão no quadro 1. Tanto a CTC como a retenção de cátions (RC) dos Latossolos ácidos foram baixas. O N_{Vef}, utilizado como solo de comparação, apresentou resultados contrastantes, com altos valores de CTC e RC, tanto em superfície como em profundidade. Os maiores valores de K_i foram encontrados no N_{Vef}, cujo estado de intemperismo é menos avançado. Os valores de ΔpH nos horizontes superficiais dos três solos estudados foram negativos, provavelmente graças à contribuição da matéria orgânica.

Todavia, em subsuperfície, os Latossolos ácidos apresentaram balanço positivo de carga. Essa reversão de carga é comum nesses solos, em virtude da predominância de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e dos baixos teores de matéria orgânica. Os Latossolos ácidos apresentaram altos valores de PESN em profundidade, estando acima do pH do solo. Nestas condições, a carga líquida passou de negativa, no horizonte A, para positiva, no horizonte B.

No N_{Vef}, os valores de cargas negativas variáveis (σ_H) e permanentes (σ_0) (Quadro 1) foram os mais altos, tanto em superfície como em profundidade, o que conferiu balanço de carga negativo em todo o perfil. Os valores de carga negativa variável (σ_H) encontrados nos solos eram esperados, pois, em solos

tropicais, os principais materiais responsáveis pela geração de cargas são a matéria orgânica, a caulinita e os óxidos e os hidróxidos de Fe e de Al, que também contêm cargas variáveis. As quantidades de σ_H diminuiriam em profundidade, o que pode ser atribuído ao menor teor de matéria orgânica, principal componente gerador de cargas negativas nos solos.

A presença de carga elétrica negativa permanente, embora pequena, pode ser explicada pela presença de argilominerais do tipo 2:1 nos solos. A quantidade dessas cargas foi maior no N_{Vef} em relação aos Latossolos ácidos, provavelmente pelo seu menor grau de intemperização. De fato, nesse solo, foram identificados por difração de raios X minerais como clorita / vermiculita (interestratificada) e vermiculita no horizonte A na fração argila, além de illita e muscovita na fração silte no horizonte B (dados não apresentados), e minerais 1:1, como a caulinita.

Nos horizontes superficiais, a variação da adsorção de cádmio em função do pH não foi acentuada (Figura 1). Verificaram-se altos valores de cádmio adsorvido, encontrando-se a faixa de pH estudada acima do PESN de todos os solos (Quadro 1). Nessa camada (0-0,2 m), a densidade de cargas elétricas foi negativa em todas as amostras. A matéria orgânica, que apresenta PESN próximo a 2, foi, provavelmente, a principal responsável pelos baixos valores de PESN dos solos, como constatado por Alleoni & Camargo (1994).

O efeito da matéria orgânica deveu-se à sua interação com os óxidos e argilas silicatadas do solo, podendo formar complexos coloidais que recobrem os minerais da fração argila, bloqueando as cargas positivas e alterando seus atributos eletroquímicos (Siqueira, 1985).

Quadro 1. Atributos químicos e mineralógicos dos solos estudados

Horizonte	PESN ⁽¹⁾	pH CaCl ₂	ΔpH	Carga negativa permanente	Carga negativa variável	K _i	SE	CTC	RC	C	Argila	Ct	Fe _t	Al _t
				— mmol _c kg ⁻¹ —			m ² g ⁻¹	- mmol _c kg ⁻¹ -		g kg ⁻¹				
Nitossolo Vermelho eutroférico														
A	3,6	5,6	-0,9	30,2	63,1	1,42	134	167	131	26	820	249	298	183
B	3,6	5,6	-0,7	30,9	35,4	1,62	151	81	77	7	700	263	273	237
Latossolo Vermelho eutroférico														
A	3,6	4,3	-0,9	8,2	39,9	0,77	65	93	105	20	600	172	321	248
B	5,6	4,9	0,3	4,7	16,1	0,75	76	22	13	5	640	216	338	257
Latossolo Amarelo ácido														
A	3,4	4,3	-0,5	8,4	32,3	0,78	65	43	38	16	350	248	59	113
B	6,0	5,9	0,6	1,3	18,4	0,79	53	14	7	6	450	196	134	172

⁽¹⁾ Ponto de efeito salino nulo: valor de pH correspondente à intersecção de curvas de titulação potenciométrica em diferentes soluções de KCl; SE = superfície específica; RC = retenção de cátion; Ct = caulinita; Fe_t = óxido de ferro; Al_t = óxido de alumínio.

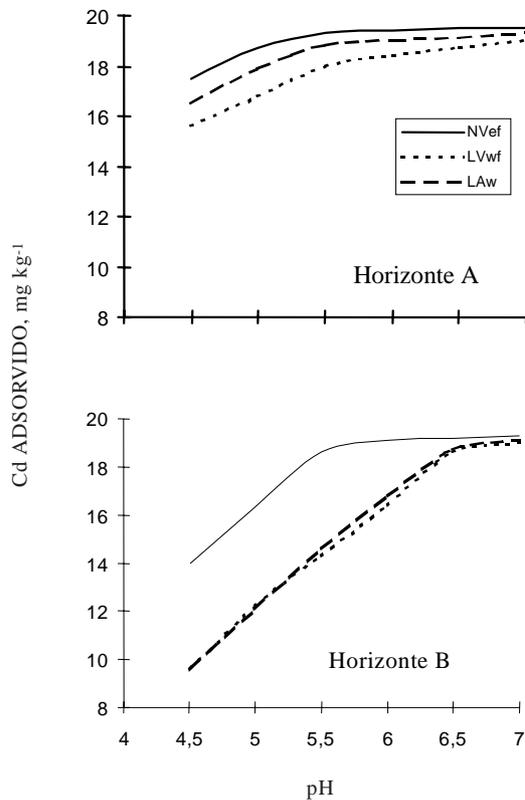


Figura 1. Efeito do pH sobre a adsorção de cádmio nos horizontes A e B dos solos estudados (NVef = Nitossolo Vermelho eutroférico; LVwf = Latossolo Vermelho acriférico; LAw = Latossolo Amarelo ácido).

A adsorção de cádmio no horizonte B dos solos estudados foi fortemente dependente do pH. Com a elevação do pH, os valores de cádmio adsorvido aumentaram em todos os solos (Figura 1), o que está consistente com outros estudos (Pombo, 1995; Gray et al., 1998; Filius et al., 1998). Os maiores valores de cádmio adsorvido em toda a faixa de pH estudada ocorreram no NVef (Figura 1), provavelmente por apresentar carga elétrica negativa de maior magnitude em todo o perfil (Quadro 1), decorrente da presença dos minerais do tipo 2:1, cujos PCZs, quando existentes, são muito baixos.

A caulinita, que foi o mineral predominante neste solo, embora seja do tipo 1:1, também apresentou baixo PESN, aproximadamente igual a 3,0. Portanto, quanto maior seu percentual na fração argila, menor o PESN do solo. Assim, a caulinita desenvolveu somente cargas negativas na faixa de pH estudada.

Os Latossolos ácricos apresentaram menores valores de cádmio adsorvido no horizonte B do que no horizonte A (Figura 1), provavelmente em virtude dos elevados valores de PESN, os quais podem ser

atribuídos aos baixos teores de matéria orgânica e à presença de grandes quantidades de óxidos de ferro e de alumínio. Esses materiais podem desenvolver cargas positivas ou negativas, por meio da protonação (adsorção de H⁺) ou desprotonação, respectivamente, sendo o pH o fator preponderante na origem dessas cargas variáveis.

Como os valores de PESN destes óxidos são altos (variando de 6,5 a 8,5), quanto maiores suas quantidades, maior a possibilidade de o PESN do solo ser maior que o pH, o que confere balanço predominante de carga positiva (Quadro 1). No pH 6,5, que está acima do PESN dos horizontes B destes solos, o balanço de carga nos solos estudados foi negativo, com marcante aumento na adsorção de cádmio (Figura 1). Neste valor de pH, não houve diferenças na adsorção de cádmio entre os solos, que atingiu quase 100% da quantidade adicionada. Isso mostra a influência marcante do pH na adsorção de cádmio, superando as diferenças na constituição mineralógica de cada solo, o que está de acordo com King (1988) e Gray et al. (1999).

Outro fator importante é o efeito do pH na solubilidade dos compostos de cádmio. Em geral, ocorre diminuição na solubilidade com o aumento do pH (Santillan-Medrado & Jurinak, 1975; McBride et al., 1997). Nestes casos, pode haver a formação de espécies hidroxiladas [Cd(OH)₂, Cd(OH)⁺ etc.] e compostos com fosfato [Cd₃(PO₄)₂], carbonato (CdCO₃) e silicato (CdSiO₃) (Street et al., 1977; Naidu et al., 1994). É reportada também na literatura a complexação de Cd com matéria orgânica dissolvida, principalmente entre pHs 4 e 6 (Sauvé et al., 2000). Segundo esses autores, acima de pH 6, ocorre aumento do Cd inorgânico pela hidrólise e pela formação de pares iônicos com carbonato.

Naidu et al. (1994), em estudo com solos altamente intemperizados, ricos em sesquióxidos, encontraram 100% de adsorção quando o pH excedia 6. A elevação do pH da solução do solo para valores entre 6 e 7 provoca rápido aumento das cargas negativas em solos com altos teores de matéria orgânica e óxidos de ferro, o que aumenta a adsorção de cádmio (Garcia-Miragaya & Page, 1978). Gray et al. (1998) e Filius et al. (1998) relataram que, em baixos valores de pH, o cádmio encontra-se ligado a sítios de baixa afinidade. Em contraste, em valores elevados de pH, ocorre aumento do número de sítios de alta afinidade ocupados pelo cádmio por adsorção específica, bem como diminuição na efetividade de sítios não-específicos.

Em valores de pH abaixo de 6,5, a magnitude da adsorção parece ser controlada pela capacidade de troca de cátions dos principais constituintes isolados do solo (Zachara, 1992), estando a CTC diretamente relacionada com a superfície específica dos isolados. Os minerais 2:1 e a caulinita, em proporção bem menor, apresentam os maiores valores de superfície específica e, assim, maiores CTCs. Confirma-se, nesse

caso, o que foi observado anteriormente com relação ao NVef, que apresentou maiores quantidades de cádmio adsorvido em relação aos Latossolos, ricos em óxidos e com baixa CTC.

Em profundidade, os Latossolos não diferiram na faixa de pH estudada. A percentagem de cádmio adsorvido em relação ao adicionado passou de 48%, no pH 4, para 97%, no pH 7. O NVef, neste horizonte, apresentou adsorção acima de 90% já a partir do pH 5,5 (Figura 1).

As menores quantidades de cádmio adsorvido foram encontradas em pHs inferiores a 5,5, sendo esses valores os mais comumente encontrados em solos de regiões tropicais, os quais apresentam acidez variando de média a alta (Raij et al., 1985). Em solos ácidos, não corrigidos pela calagem, que, porventura, recebam altas quantidades de cádmio, como os

estudados neste trabalho, espera-se baixa adsorção do elemento. Neste caso, o elemento pode ou ser absorvido pelas plantas ou ser lixiviado para o lençol freático. Sauvé et al. (2000) observaram que as frações de Cd dissolvido em 64 solos americanos e canadenses variaram de 10^{-1} a 10^{-5} , quando o meio passou de ácido para alcalino, respectivamente.

Houve boa adequação da isoterma de Langmuir aos resultados de adsorção de cádmio (Figura 2), com coeficientes de determinação (R^2) em torno de 0,99, o que concorda com os bons ajustes observados por Pombo (1995), Lee et al. (1996) e Echeverría et al. (1998). A isoterma do NVef, na camada superficial, foi do tipo H (H-High) (Sposito, 1984). Este fenômeno é interpretado como resultado de forte interação específica entre as partículas do solo e o cádmio, com adsorção em torno de 100% em todas as doses adicionadas (Figura 2).

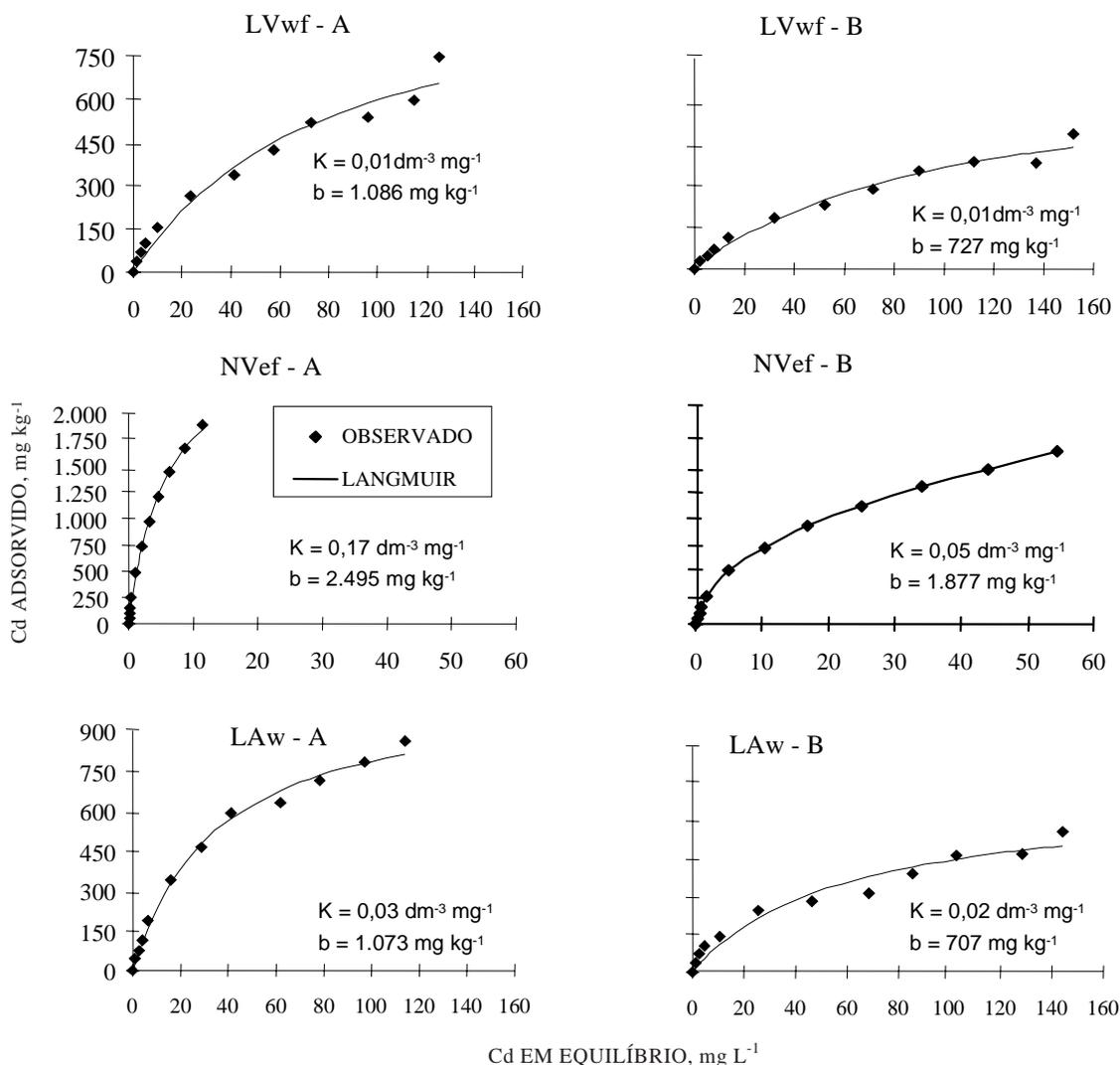


Figura 2. Isotemas de adsorção de cádmio nos horizontes A e B dos solos estudados. (K = constante de afinidade; b = adsorção máxima; NVef = Nitossolo Vermelho eutroférico; LVwf = Latossolo Vermelho acrífero; LAw = Latossolo Amarelo ácrico.

Os Latossolos, em ambas as profundidades, e o NVeF, na camada subsuperficial, apresentaram curva do tipo L (L = Langmuir), que é caracterizada por um decréscimo na inclinação da curva à medida que a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção diminui, em virtude do recobrimento da superfície adsorvedora. Em baixas concentrações, a superfície tem alta afinidade pela substância adsorvida, o que diminui para concentrações maiores. Curvas desse tipo para adsorção de cádmio foram também relatadas por Pombo (1995), para solos brasileiros.

O NVeF apresentou os maiores valores de adsorção máxima (b) e constante de afinidade (K), obtidos pelas equações de Langmuir, tanto em superfície como em profundidade. Estes valores podem ser explicados pela constituição mineralógica e pelo menor estado de intemperização desse solo ($K_i = 1,74$) em relação aos Latossolos. Os menores valores de b e K encontrados nos horizontes subsuperficiais dos Latossolos ácricos podem ser explicados pelo balanço de carga positivo no horizonte B, como resultado do alto grau de intemperização ($K_i = 0,87$ no LVwf e $K_i = 0,97$ no LAw) e maior participação dos óxidos de ferro e de alumínio na definição das cargas. Nesses casos, a adsorção do elemento foi menor.

Na análise isolada de cada solo, os maiores valores de adsorção máxima (b) foram encontrados na camada superficial, provavelmente devidos aos maiores teores de carbono orgânico dessa camada. Valores mais altos de adsorção máxima da equação de Langmuir também foram encontrados em solos com altos teores de matéria orgânica por Echeverría et al. (1998). Na camada superficial do LAw, onde o teor de carbono foi 2,7 vezes mais alto do que no horizonte B, a adsorção máxima de Cd foi 52% maior. Já no NVeF, a diferença também foi alta, em torno de 33% em favor do horizonte A, visto que a queda no teor de carbono em profundidade foi de 3,7 vezes.

Os parâmetros K e b de Langmuir foram positivamente correlacionados com carbono orgânico ($r = 0,66^{**}$ e $0,58^*$, respectivamente), CTC ($r = 0,86^{**}$ e $0,88^{**}$), RC ($r = 0,71^{**}$ e $0,79^{**}$), SE ($r = 0,68^*$ e $0,85^{**}$), teor de argila ($r = 0,67^*$ e $0,71^{**}$), quantidade de cargas negativas variáveis ($r = 0,86^{**}$ e $0,87^{**}$) e permanentes ($r = 0,76^{**}$ e $0,92^{**}$). A matéria orgânica, a RC, a SE, a argila e as cargas negativas variáveis e permanentes mostraram-se estreitamente relacionadas com a CTC dos solos estudados. Assim, um incremento em qualquer um desses atributos acarretaria um incremento na CTC, com conseqüente aumento da capacidade de adsorção de cádmio. Ziper et al. (1988) observaram que altas quantidades de cádmio adsorvido estavam relacionadas com altos valores de CTC. Gray et al. (1999) observaram que a matéria orgânica poderia explicar 24% da variação do cádmio adsorvido nos solos estudados, e que ela, juntamente com o pH, explicaria 75% da adsorção do elemento.

Segundo Pombo (1995), o teor de argila, matéria orgânica, CTC e pH devem ser considerados no estabelecimento de critérios adequados para o descarte de resíduos que continham cádmio nos solos. No presente trabalho, confirmou-se a importância desses atributos no comportamento do cádmio nos solos, principalmente os altamente intemperizados, cujas cargas elétricas são variáveis.

CONCLUSÕES

1. A elevação do pH aumentou a adsorção de cádmio nas camadas superficiais e subsuperficiais de todos os solos.
2. A constante de afinidade e a adsorção máxima estimadas pela isoterma de Langmuir foram positivamente correlacionadas com carbono orgânico, capacidade de troca de cátions, retenção de cátions, superfície específica, teor de argila e quantidade de cargas negativas variáveis e permanentes.

LITERATURA CITADA

- ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Ponto de efeito salino nulo de Latossolos ácricos. R. Bras. Ci. Solo, 18:175-180, 1994.
- ANDERSON, S.J. & SPOSITO, G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. Soil Sci. Soc. Amer. J., 55:1569-1576, 1991.
- BARROW, N.J. Reactions with variable-charge soils. Dordrecht, Martinus Nijhoff Publishers, 1987. 191p.
- CIHACEK, J.L. & BREMMER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. Soil Sci. Soc. Am. J., 43:21-22, 1979.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, IAC, 1986. 94p. (Boletim Técnico nº 106)
- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 42:550-556, 1978.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, EMBRAPA, 1999. 412p.
- ECHEVERRIA, J.C.; MORERA, M.T. & MAZKIARAN, C. Competitive sorption of heavy metals by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. Environ. Pollut., 101:275-284, 1998.
- FILIUS, A.; STRECK, T. & RICHTER, J. Cadmium adsorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. J. Environ. Qual., 27:12-18, 1998.

- GARCIA-MIRAGAYA, J. & PAGE, A.L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water Air Soil Pollut.*, 9:289-99, 1978.
- GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C. & CONDRON, L.M. Sorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time. *Aust. J. Soil Res.*, 36:199-216, 1998.
- GRAY, C.W.; McLAREN, R.G.; ROBERTS, A.H.C. & CONDRON, L.M. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. *Eur. J. Soil Sci.*, 50:127-137, 1999.
- HOUNG, K.H. & LEE, Y.D. Comparisons of linear and nonlinear Langmuir and Freundlich curve-fit in the study of Cu, Cd, and Pb adsorption on Taiwan Soils. *Soil Sci.*, 163:115-121, 1998.
- KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, 17:239-246, 1988.
- KORT, N.E.; SKOPP, J.; FULLER, W.H.; NIEBLA, E.E. & ALESII, B.A. Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Sci.*, 122:350-359, 1976.
- LEE, S.Z.; ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; SPARKS, D.L.; SANDERS, P.F. & PEIJNENBURG, W.J.G.M. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environ. Sci. Technol.*, 30:3418-3424, 1996.
- McBRIDE, M.; SAUVÉ, S. & HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 48:337-346, 1997.
- 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. *Eur. J. Soil Sci.*, 45:419-429, 1994.
- OMAE, S. Adsorção de cádmio em solo Podzólico Vermelho-Amarelo-orto, glei húmico da região do vale do Ribeira-SP e Terra Roxa estruturada do município de Piracicaba-SP. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1984. 41p. (Tese de Mestrado)
- ORIGIN. Data Analysis and Technical Graphics. Programa Origin 6.0: Data Analysis and Technical Graphics (software). Northampton, Micronal software incorporation, 1999.
- PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G. & LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 16:971-86, 1985.
- POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:19-24, 1995.
- RAIJ, B. van; SILVA, N.M.; BATAGLIA, O.C.; QUAGGIO, J.A.; HIROCE, R.; CANTARELLA, H.; BELINAZZI Jr., R.; DECHEN, A.R. & TRANI, P.E. Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo. Campinas, IAC, 1985. 107p.
- SANTILLAN-MEDRADO, J. & JURINAK, J.J. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39:851-856, 1975.
- SAS INSTITUTE. SAS user's guide, release 6.03. Cary, 1988, 1028p.
- SAUVÉ, S.; NORVELL, W.A.; McBRIDE, M. & HENDERSHOT, W. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 34:291-296, 2000.
- SIQUEIRA, C. Eletroquímica dos solos tropicais de carga variável: Efeito da matéria orgânica. Itaguai, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1985. 113p. (Tese de Doutorado)
- SPOSITO, G. The Surface Chemistry of Soils. New York, Oxford University Press, 1984. 234p.
- STREET, J.J.; LINDSAY, W.L. & SABEY, B.R. Solubility and plant uptake in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 6:72-77, 1977.
- ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C.; RESCH, C.T. & COWAN, C.E. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 56:1974-1084, 1992.
- ZIPER, C.; KOMARNENI, S. & BAKER, D.E. Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 52:49-53, 1988.