

Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais

Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni^{1*}, Cindy Silva Moreira Iglesias², Simone de Castro Mello³, Otávio Antonio de Camargo⁴, José Carlos Casagrande⁵ e Norberto Antonio Lavorenti⁶

¹Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Esalq, Universidade de São Paulo (USP). Cx. Postal 09, 13418-900, Piracicaba, São Paulo, Brasil. ²De Ferran Ambiental, Rua Alferes José Caetano, 720, sala 10, 13400-120, Piracicaba, São Paulo, Brasil. ³Departamento de Produção Vegetal, Esalq/USP. Cx. Postal 09, 13418-900, Piracicaba, São Paulo, Brasil. ⁴Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Instituto Agronômico de Campinas-IAC. Cx. Postal 28, 31418-902, Campinas, São Paulo, Brasil. ⁵Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Cx. Postal 153, 13600-970, Araras, São Paulo, Brasil. ⁶Departamento de Tecnologia Agroindustrial Sócio-Economia Rural, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Cx. Postal 153, 13600-970, Araras, São Paulo, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: lrfalleo@esalq.usp.br

RESUMO. A adsorção de metais pesados no solo, tais como o cádmio e o cobre, é controlada por reações químicas e por processos físicos e biológicos. A retenção de metais pesados no solo pode diminuir a biodisponibilidade desses elementos no sistema solo-solução. Avaliou-se a adsorção de cádmio e de cobre em amostras de horizontes superficiais e subsuperficiais de oito solos, sendo cinco Latossolos, dois Nitossolos e um Argissolo. Correlacionou-se a adsorção máxima estimada pela equação linearizada de Langmuir com vários atributos dos solos. No horizonte A, a adsorção máxima de Cd foi correlacionada positivamente com a CTC total, com a superfície específica e com os teores de argila, de silte, de óxidos de ferro bem cristalizados e de alumínio total, enquanto, no horizonte B, correlacionou-se a adsorção máxima de Cd com a CTC efetiva, pH e teor de óxido de ferro mal cristalizado (horizonte B). Além disso, a correlação foi negativa com o teor de areia no horizonte A. Por sua vez, a adsorção máxima de Cu foi positivamente correlacionada com a saturação por alumínio e com os teores de argila, de óxidos de alumínio total e mal cristalizado no horizonte A, e com pH e teores de argila e de óxido de alumínio mal cristalizado no horizonte B.

Palavras-chave: retenção, metal, adsorção máxima, Langmuir.

ABSTRACT. Soil attributes related to cadmium and copper adsorption in tropical soils. Chemical reactions and physical and biological processes control the adsorption of Cd and Cu by soils. Heavy metal retention by soils can decrease their bioavailability in the soil-solution system. Cd and Cu adsorption were evaluated in in-surface and subsurface horizons of eight Brazilian soils: five Oxisols, two Alfisols and one Ultisol. The maximum adsorption estimated by the linearized Langmuir equation was correlated with some soil attributes. In the surface horizon, Cd maximum adsorption was positively correlated with total CEC, specific surface area, and clay, silt, “free” Fe and “total” Al (extracted by sulfuric acid) contents, while, in the subsurface horizon, the correlation was positive with effective CEC, pH, and “amorphous” Fe contents. Maximum Cd adsorption was also negatively correlated with sand contents in surface horizons. On the other hand, in the surface horizons, maximum Cu adsorption was positively correlated with percentage of Al saturation and clay, “total” and “amorphous” Al oxides contents; in subsurface horizons, it was correlated with pH and clay and “amorphous” Al oxides contents.

Key words: retention, metal, maximum adsorption, Langmuir.

Introdução

A adsorção de metais pesados pelo solo depende de vários fatores, tais como os teores de argila, a matéria orgânica, os óxidos de Fe, de Al e de Mn, o

pH, a superfície específica e a constituição mineralógica do solo. Na fração argila, os óxidos e os grupos funcionais da matéria orgânica são as superfícies reativas mais importantes. A matéria orgânica do solo liga-se fortemente aos íons metálicos por meio da formação de complexos,

envolvendo vários grupos funcionais das substâncias húmicas. Na retenção do cobre, a matéria orgânica constitui um dos principais atributos, sendo que o alto grau de seletividade entre ela e o Cu se deve à formação de complexos de esfera interna, resultante de adsorção específica (Guilherme e Anderson, 1998). O Cd pode ser adsorvido pelo solo por meio de forças eletrostáticas simples ou pode estar intimamente associado a óxidos, a carbonatos e à matéria orgânica (Andersen *et al.*, 2002).

A importância dos óxidos e dos hidróxidos metálicos na adsorção de metais tem sido relatada em vários trabalhos (Okazaki *et al.*, 1986; Matos *et al.*, 1996), sendo que a ligação formada entre o metal e a superfície deles é altamente dependente do pH (Bibak, 1994). O pH do solo pode interferir na adsorção de cátions metálicos por meio de mecanismos de adsorção específica e não específica ou eletrostática (Yu *et al.*, 1997).

A extensão da contribuição dos atributos do solo na adsorção dos metais pode ser determinada pela correlação entre os valores dos atributos e os parâmetros de equações, como a de Langmuir, que é utilizada para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos no solo. Essa equação permite estimar o valor da constante relacionada à energia de ligação entre o elemento ou o composto e a fase coloidal do solo (Silveira *et al.*, 1999), além de estimar sua adsorção máxima (Dias *et al.*, 2001a).

Para Dias *et al.* (2001b), o modelo de Langmuir foi adequado para descrever a adsorção de Cd em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo a adsorção de Cd, sendo que a CTC e o pH foram os atributos que melhor se correlacionaram com a adsorção máxima e com a constante de afinidade. Em 14 Alfissolos, Saha *et al.* (1995) constataram que os parâmetros de adsorção de Cu do modelo de Langmuir foram mais influenciados pelo pH e pelo conteúdo de carbono orgânico dos solos do que pelos teores de óxidos de Fe, de Al e de Mn. Por outro lado, em Latossolos ácidos, a CTC, o índice Ki, os teores de óxidos de manganês e a superfície específica foram os principais atributos do solo que se correlacionaram com os parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do Cu (Silveira, 1999). Este trabalho teve o objetivo de verificar quais os atributos que mais se correlacionaram com a adsorção máxima do Cd e do Cu em oito solos tropicais altamente intemperizados.

Material e métodos

Foram coletadas amostras superficiais e subsuperficiais (na maior expressão do B) de oito solos de importância econômica, geográfica e taxonômica: Latossolo Vermelho acriférico – LVwf (Ribeirão Preto – 21°10' S, 47°48' W, altitude 546 m); Latossolo Bruno ácido – LBw (Guairá – 20°19'

S, 48°18' W, altitude 517 m); Nitossolo Vermelho eutroférico – NVef (Ribeirão Preto); Latossolo Vermelho distrófico – LVd (Limeira – 22°33' S, 47°24' W, altitude 588 m); Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, textura arenosa – LVAd (Conchal – 22°20' S, 47°10' W, altitude 592 m); Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, textura argilosa – LVAd (São Carlos – 22°01' S, 47°53' W, altitude 854 m); Nitossolo Vermelho eutrófico típico – NVe (Pindorama – 21°11' S, 48°54' W, altitude 527 m) e Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico – PVAd (Pindorama).

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de plástico com abertura de malha de 2,0 mm de diâmetro, para a realização das análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos. Empregando-se os métodos descritos por Camargo *et al.* (1986), determinaram-se pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, carbono orgânico, cátions trocáveis (Ca, Mg, K) extraídos com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0, ferro e alumínio livres extraídos pelo ditionito de sódio e complexados pelo citrato de sódio, teores de óxidos (SiO₂, F₂O₃, Al₂O₃ e TiO₂) obtidos após ataque com ácido sulfúrico 9,0 mol L⁻¹ (1:1), ferro e alumínio mal cristalizados obtidos pela solubilização dos compostos mal cristalizados em ácido oxálico e seu sal de amônio e quantidades de areia, de silte e de argila, determinadas pelo método da pipeta, utilizando hexametáfosfato de sódio.

A determinação da superfície específica foi feita de acordo com o método proposto por Cihacek e Bremner (1979), baseado na técnica de retenção de éter monoetílico do etilenoglicol (EMEG), descrito por Heilman *et al.* (1965). Para a análise mineralógica qualitativa dos solos, as amostras de solo foram moídas para obtenção de granulometria igual a 150 mesh, e o material argiloso foi disposto em lâminas, na forma orientada, procedendo-se a diferentes tratamentos. As amostras foram analisadas com o auxílio da difração de raios-X no estado natural e, após saturação com Mg²⁺, glicoladas e saturadas com K⁺ e submetidas às temperaturas de 25°C, 350°C e 550°C.

Para a construção das curvas de adsorção de cádmio e de cobre, foram usadas amostras de 2 g de terra, em duplicata, colocadas em tubos de centrifuga de 50 mL e suspensas em 20 mL de solução 0,0025 mol L⁻¹ de CaCl₂ contendo Cd como CdCl₂ ou Cu como CuCl₂, nas concentrações de 0, 5, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 800 mg dm⁻³ de Cd ou Cu. As suspensões foram agitadas por 24 h e, em seguida, o pH foi medido. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas para a determinação do Cd e Cu no extrato, por espectrofotometria de absorção atômica.

As quantidades de Cd e de Cu adsorvidas pelos solos foram estimadas subtraindo-se o valor determinado da quantidade adicionada inicialmente

na solução de equilíbrio. As isotermas de adsorção foram construídas para descrever a retenção do Cd e do Cu pelos solos, relacionando-se as quantidades desses elementos adsorvidos com as concentrações nas soluções de equilíbrio. As isotermas de adsorção de Langmuir foram ajustadas com o auxílio do programa Fitfunc.bas, que ajusta as equações não lineares aos resultados de adsorção, seguindo a metodologia dos “desvios mínimos”, para a obtenção da adsorção máxima para cada metal. A forma mais comum da equação de Langmuir é a seguinte: $C_{ads} = K C_{eq} Admáx / 1 + K C_{eq}$, em que C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto, C_{ads} é a massa de soluto por unidade de massa do adsorvente, K é a constante relacionada à energia de ligação soluto-adsorvente e $Admáx$ é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida após a formação de uma camada monomolecular completa.

A equação linearizada de Langmuir foi utilizada para obtenção dos valores de não simulou de maneira satisfatória os valores de $Admáx$. Para tanto, construiu-se um gráfico plotando a C_{eq} . (eixo x) em função da (C_{eq}/C_{ads}) (eixo y), obtendo-se uma reta com declividade igual a $1/Admáx$, da qual se pode estimar a adsorção máxima e o parâmetro $1/K$. $Admáx$. Em uma segunda etapa, a partir da equação da reta ($y = ax + b$), calcularam-se a adsorção máxima ($Admáx$) e a constante de afinidade (K),

sendo $Admáx = 1/a K = 1/(Admáx \cdot b)$. Foram também realizadas análises de regressão linear simples entre a quantidade adsorvida dos elementos, as propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos solos e a adsorção máxima dos metais, estimada pela equação linearizada de Langmuir.

Resultados e discussão

Os solos apresentaram grande variação nos atributos químicos e físicos, tanto no horizonte superficial como no subsuperficial (Tabela 1). De acordo com os limites propostos por Raij *et al.* (1997), oito amostras tinham acidez alta ou muito alta, notadamente o LBw, o LVd e ambos os LVAd. Quatro amostras tinham acidez média e somente quatro amostras apresentaram acidez muito baixa. Para todos os solos, os teores de C orgânico diminuíram acentuadamente em profundidade. O mesmo ocorreu com a capacidade de troca de cátions (CTC), com exceção do NVe e do PVAd. Tal fato esteve provavelmente relacionado ao gradiente textural desses solos, uma vez que o acréscimo do teor de argila em subsuperfície pode ter mascarado o efeito da diminuição do teor de matéria orgânica. Além disso, a contribuição do carbono é pequena e, portanto, incrementos de argila pronunciados podem significar aumento da CTC.

Tabela 1. Alguns atributos químicos e físicos dos solos.

Solo	Horiz.	pH CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	C	Al	CTC efetiva	CTC total	V%	m%	Areia	Silte	Argila	Superfície específica
			g dm ⁻³		mmolc dm ⁻³					g kg ⁻¹		m ² g ⁻¹
LVwf	A	6,4	20	0,0	63	93	67	0	170	230	600	38
	B	5,3	5	0,0	8,2	22,2	37	0	130	230	640	24
LBw	A	4,6	16	6,0	13,5	43,4	17	44	610	40	350	21
	B	5,1	6	0,0	3	14	21	0	510	40	450	31
LVAd (arg)	A	4,6	36	21,0	26,2	112,2	2	80	410	80	510	48
	B	4,7	16	9,0	11,2	64,2	10	80	330	70	600	42
LVd	A	4,9	13	42,0	48,6	156,6	4	86	140	140	720	77
	B	4,9	9	14,0	22,6	117,6	7	62	120	130	750	70
LVAd	A	4,2	10	25,0	63,5	160	24	39	800	60	140	7
	B	4,6	5	15,0	17,4	50	5	86	740	60	200	8
NVef	A	5,7	26	2,0	107,6	164,6	64	2	80	220	700	61
	B	6,0	7	0,0	53,6	80,6	66	0	60	120	820	52
NVe	A	5,3	25	0,0	32,6	52,6	62	0	840	100	60	20
	B	5,7	4	0,0	43,9	78	56	0	540	120	340	33
PVAd	A	4,8	25	7,0	25,7	43,7	43	27	800	60	140	49
	B	5,1	3	1,0	30,7	50,7	59	3	300	100	300	50

Os Latossolos ácidos apresentaram baixa CTC efetiva e baixíssima retenção de cátions – RC (CTC efetiva / teor de argila) no horizonte B latossólico. Os maiores valores de K_i foram encontrados no PVAd, cujo estado de intemperismo é menos avançado, como comprovado pela mineralogia da fração argila (Tabela 2). Os menores valores de K_i foram dos solos ácidos, que são importantes sob o ponto de vista

taxonômico, por representarem o extremo do intemperismo (Alleoni e Camargo, 1995b). A mineralogia da fração argila deferrificada foi composta predominantemente por caulinita e por gibbsita (Tabela 2). Picos de vermiculita com hidroxila entrecamadas foram detectados no LVwf e no NVe. O aparecimento de minerais interestratificados em solos altamente intemperizados

já foi assinalado por Galhego e Espindola (1979) e Alleoni e Camargo (1995b).

De modo geral, as isotermas de Langmuir se ajustaram bem aos valores de adsorção dos elementos (Figuras 1 e 2). Os valores de adsorção máxima de Cd variaram de 21,5 a 3.333,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 3), enquanto para o Cu a variação nos valores foi de 434,8 a 1.666,6 $\mu\text{g g}^{-1}$. No horizonte A, a adsorção máxima de Cd foi correlacionada positivamente com a CTC total, com a superfície específica e com os teores de teores de argila, de silte, de óxidos de ferro bem cristalizados e de alumínio extraído pelo ataque sulfúrico, enquanto, no horizonte B, correlacionaram-se CTC efetiva, pH e teor de óxido de ferro mal cristalizado (horizonte B). Além disso, a correlação foi negativa com o teor de areia no horizonte A (Tabela 4). Tendo em vista que a superfície reativa da argila contribui significativamente para a retenção de Cd e que a superfície específica é um parâmetro de superfície, sendo, por isso, altamente relacionada ao teor de argila, era de se esperar que esses atributos estivessem entre os de melhor correlação na retenção

do Cd. Essa correlação positiva entre o teor de argila e o de metal foi favorecida pela mineralogia semelhante desses solos, com predominância de caulinita e gibbsita na fração argila. Pierangeli *et al.* (2003) estudaram a adsorção de Cd em solos brasileiros e observaram que, na menor força iônica, a fração de Cd adsorvida foi positivamente correlacionada com argila, com matéria orgânica, com superfície específica, com caulinita, com hematita e com Fe_2O_3 extraído pelo ataque sulfúrico, pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e pelo oxalato ácido de amônio, além do Al_2O_3 do ataque sulfúrico. Os óxidos de Al também proporcionam substancial efeito na adsorção do Cd por meio de ligações covalentes e específicas, sendo que, em baixas concentrações, o cádmio é adsorvido especificamente e, em altas concentrações, é esperada adsorção não específica, uma vez que, após a saturação dos sítios de alta afinidade, a concentração residual do metal é elevada em relação aos outros cátions, e o metal é capaz de competir pelos sítios de baixa afinidade (Tiller *et al.*, 1984).

Tabela 2. Teores de óxidos extraídos com ácido sulfúrico (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2), Fe e Al livres, Fe e Al mal cristalizados e mineralogia dos solos.

Solo	Horiz.	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	Fed	Ald	Feo	Alo	Ki	Kr	Mineralogia*
LVwf	A	107	320	195	108	164	26	13	10	0,93	0,46	K, gib
	B	100	341	195	106	185	21	9	7	0,87	0,41	K, gib, VHE
LBw	A	54	66	91	27	39	22	2	6	0,98	0,69	K, gib
	B	71	96	125	40	43	31	2	8	0,97	0,65	K, gib
LVA (arg)	A	104	73	142	31	57	27	2	1	1,20	0,90	K, gib
	B	107	93	171	31	60	26	2	1	1,09	0,80	K, gib
LVd	A	189	167	179	67	120	18	2	1	1,80	1,10	K, gib
	B	197	174	179	58	144	21	2	1	1,91	1,20	K, gib
LVAd (aren)	A	47	18	43	4	17	8	1	1	1,86	1,50	K, gib
	B	42	21	43	5	20	13	1	1	1,66	1,47	K, gib
NVef	A	186	270	167	77	150	23	12	8	1,89	0,93	K, gib
	B	200	284	195	71	150	21	14	7	1,74	0,90	K, gib, VHE
NVe	A	29	23	29	15	10	5	1	1	1,70	1,12	K
	B	121	47	114	27	27	6	1	1	1,80	1,38	K
PVAd	A	51	20	40	9	17	5	1	Traços	2,20	1,61	K
	B	126	40	100	16	27	8	1	Traços	2,08	1,72	K

* Minerais predominantes: K = caulinita; gib = gibbsita; VHE = vermiculita com hidroxila entre camadas.

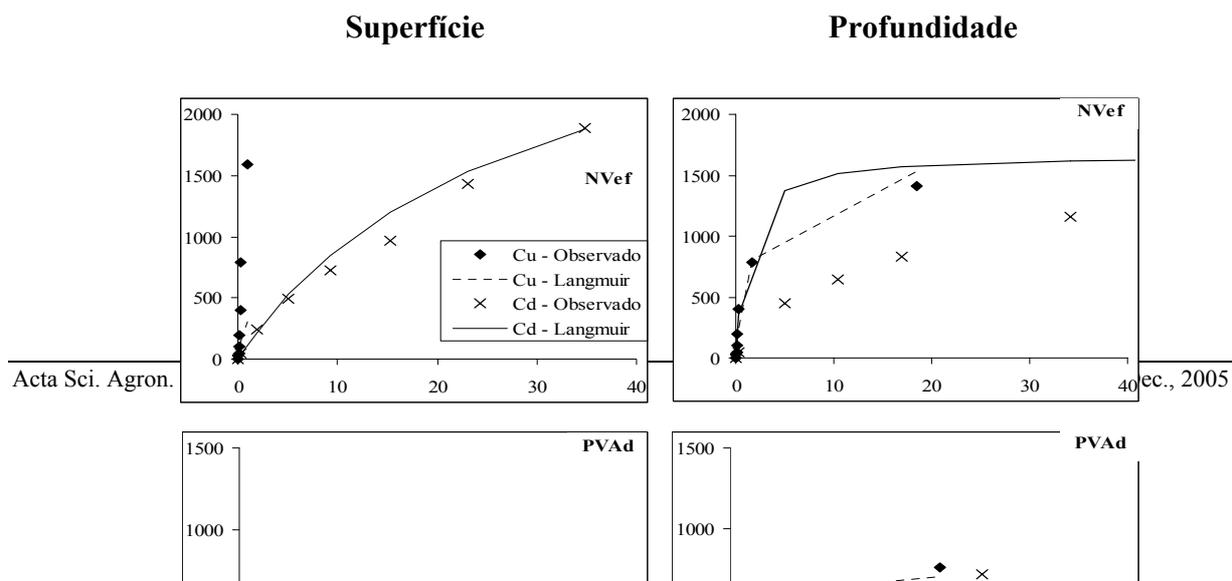


Figura 1. Isotermas de adsorção de Cd e Cu do Nitossolo Vermelho eutrófico (NVef), Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, textura argilosa (LVAd – arg) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, textura arenosa (LVAd – aren).

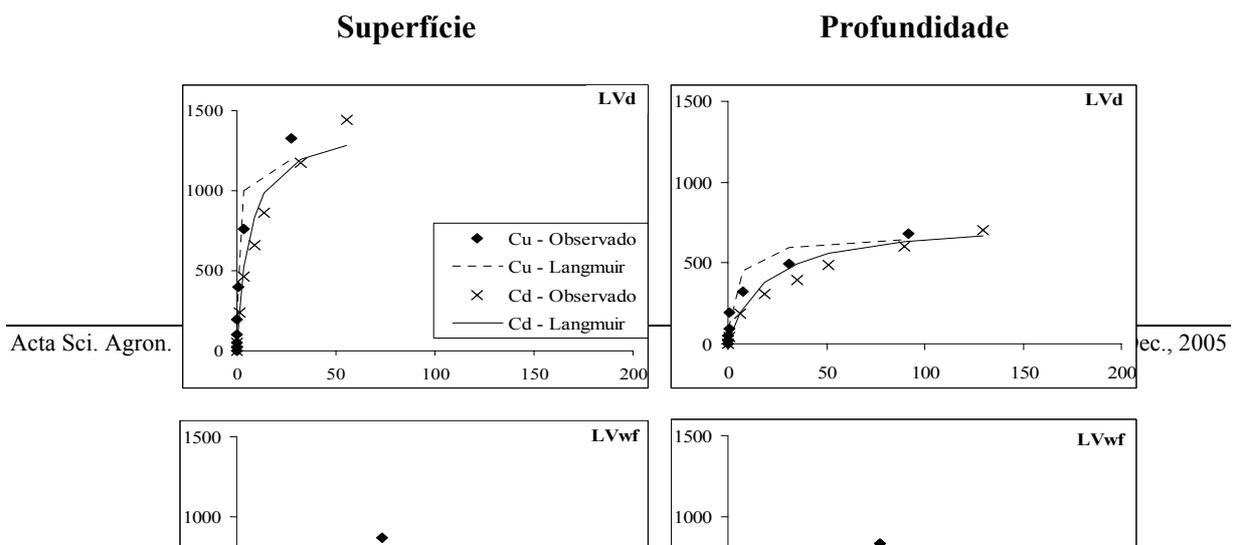


Figura 2. Isotermas de adsorção de Cd e Cu do Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf), Latossolo Bruno árico (LBw) e Nitossolo Vermelho eutrófico típico (NVe).

Tabela 3. Valores de adsorção máxima de cobre e de cádmio, estimadas pela equação linearizada de Langmuir, para os horizontes A e B.

Solo	Horizonte	Cu $\mu\text{g g}^{-1}$	Cd $\mu\text{g g}^{-1}$
Latossolo Vermelho acriférrico	A	833,3	666,6
	B	833,3	434,8
Latossolo Bruno árico	A	1.111,1	21,5
	B	1.000,0	89,3
Latossolo Vermelho-Amarelo argiloso distrófico	A	1.000,0	625,0
	B	833,3	322,6
Latossolo Vermelho distrófico	A	1.428,6	1.428,6

Latossolo Vermelho-Amarelo arenoso distrófico	B	666,6	769,2
	A	434,8	416,6
Nitossolo Vermelho eutrófico típico	B	454,5	454,5
	A	714,3	3.333,3
Nistossolo Vermelho eutrófico típico	B	1.666,6	1.666,6
	A	625,0	384,6
Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico	B	555,6	526,3
	A	526,3	416,6
	B	769,2	833,3

Tabela 4. Coeficientes de correlação simples entre os atributos dos solos e a adsorção máxima de Cd e de Cu obtida a partir da linearização da equação de Langmuir.

Metal	Horizonte	Atributo	r
Cádmio	A	CTCt	0,65*
		Areia	- 0,70*
		Silte	0,69*
		Argila	0,65
		S.E.	0,62
		Fed	0,66
		Al ₂ O ₃	0,37**
Cobre	B	pH	0,63*
		Feo	0,68*
		CTCe	0,83**
Cobre	A	m %	0,65*
		Argila	0,67*
		Alo	0,65*
		Al ₂ O ₃	0,63*
	B	pH	0,64*
		Argila	0,66*
		Alo	0,67*

* e ** Significativo a 5% e 1%, respectivamente.

CTCt = CTC total; S.E. = superfície específica; Fed = óxido de ferro bem cristalizado; Al₂O₃ = óxido de Al extraído com ácido sulfúrico; Feo = óxido de ferro mal cristalizado; CTCe = CTC efetiva; Alo = óxido de alumínio mal cristalizado.

A adsorção de Cd em óxidos de Fe e de Al ocorre após rápida adsorção na superfície de troca, seguida por uma lenta reação, sendo caracterizada como substituição do íon na matriz (penetração do íon dentro da fase sólida por um processo de recristalização). Dias *et al.* (2001b) encontraram correlação altamente significativa entre a adsorção máxima estimada pela equação de Langmuir, a superfície específica ($r = 0,85$) e o teor de argila ($r = 0,71$), na retenção de Cd. Para Petruzzelli *et al.* (1985), os atributos do solo que apresentaram alta correlação com a adsorção de Cd foram a matéria orgânica, a capacidade de troca de cátions (CTC) e a força iônica da solução. King (1988) também obteve correlação positiva entre a adsorção de Cd e os teores de óxidos de Fe e de Al, a CTC, o pH, a força iônica da solução, a superfície específica e a mineralogia. Esses resultados variáveis com os atributos do solo que melhor se correlacionam com a adsorção de Cd se devem às diferenças na natureza dos constituintes minerais e orgânicos e na composição da solução do solo, que determinam o comportamento dos metais.

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, dentre eles, a matéria orgânica e os minerais de argila (Zachara, 1992), sendo que a CTC é diretamente relacionada com a superfície específica dos isolados. Dias *et al.* (2003) estudaram a energia livre de retenção de Cd em solos paulistas e observaram que solos com maior CTC apresentaram maior energia de ligação. Tendo em vista que a CTC está diretamente relacionada com a SE e com o teor de argila dos solos, o incremento desses atributos acarreta aumento 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.

A adsorção máxima de Cu foi positivamente correlacionada com a saturação por alumínio e com

os teores de argila, de óxidos de alumínio extraídos com ácido sulfúrico e mal cristalizado no horizonte A, e com pH e teores de argila e de óxido de alumínio mal cristalizado no horizonte B (Tabela 4). A fração argila influenciou a adsorção máxima de Cu, com alto coeficiente de correlação positiva, tanto no horizonte A quanto no B (Tabela 4). Como as reações físico-químicas processam-se, em grande parte, na superfície dos colóides, a fração argila, que é formada por colóides com superfícies específicas reativas, exerce um controle considerável na adsorção do Cu. Pombo e Klamt (1986) também encontraram correlação significativa entre a adsorção de Cu e o teor de argila do solo.

Para solos muito intemperizados, com predominância de mineralogia oxidada na fração argila, os óxidos e os hidróxidos de Fe e de Al, mesmo em baixas concentrações, influem, de forma marcante, na adsorção de metais como o Cu, pela acentuada afinidade do metal pela superfície reativa desses componentes (Silveira *et al.*, 1999). Entretanto não é apenas o conteúdo dos óxidos que interessa, mas sua natureza e o seu grau de cristalinidade. A mineralogia tem implicações na magnitude das cargas elétricas nesses solos, sobretudo nos horizontes subsuperficiais, nas quais há altos teores de gibbsita e de caulinita, além de menores teores de matéria orgânica em relação à na camada superficial (Silveira e Alleoni, 2003). No horizonte B, os óxidos de ferro na forma mal cristalizada e o pH correlacionaram-se positivamente com a adsorção máxima de Cu. Os óxidos de ferro e de alumínio mal cristalizados também influenciaram a adsorção do Cu no trabalho de Okazaki *et al.* (1986). Ladonin (2003) observou alta correlação entre os teores de óxidos de ferro e de argila na adsorção de cobre em solos podzolizados.

A remoção de óxidos de Fe amorfos reduziu em 100 vezes o valor de Kd (coeficiente de distribuição que expressa a afinidade dos metais pelos solos) do cobre por um Alfissolo da savana africana, quando comparado ao solo natural (Agbenin e Olojo, 2004). Silveira *et al.* (2002) removeram os óxidos de ferro de amostras de solos e observaram que houve redução na adsorção de Cu. Nessas amostras, os óxidos de ferro provavelmente estavam recobrando sítios de cargas negativas. Com isso, após a remoção, os sítios ficaram disponíveis para adsorção de cobre por mecanismos de retenção eletrostática. Após a remoção dos óxidos de ferro, a superfície de cargas positivas pode ser bastante reduzida, o que favorece as reações de adsorção do metal. Quando o pH do solo é menor do que o ponto de efeito salino nulo (PESN), como no caso dos horizontes subsuperficiais dos Latossolos ácidos, a carga líquida do solo fica positiva (Alleoni e Camargo, 1994), e a remoção dos óxidos de ferro aumenta a retenção do cobre, pois reduz a repulsão da superfície de cargas positivas e o

metal. Em valores de pH superiores ao PESN, os óxidos de ferro contribuem efetivamente na adsorção de cobre, e sua eliminação pode acarretar diminuição na capacidade adsorptiva do solo.

Mecanismos de adsorção específica podem também ser os responsáveis pela retenção do Cu, sobretudo nos horizontes subsuperficiais dos Latossolos. Nesse caso, destacam-se os óxidos de ferro, de alumínio e de manganês, e suas respectivas formas hidratadas, como os principais grupos responsáveis pela adsorção específica de cátions (Yu et al., 1997). Kuo e Baker (1980) observaram que a adsorção de cobre ocorria mesmo quando os valores de pH do solo encontravam-se abaixo do ponto de carga zero.

O pH do solo teve influência significativa na adsorção do Cu nos solos, provocando alterações na densidade de carga elétrica da superfície dos minerais de carga variável. Com o aumento do pH, ocorre a dissociação de H⁺ de grupos OH da matéria orgânica e de óxidos de Fe e de Al, aumentando assim as cargas negativas, o que possibilita maior adsorção do Cu. Além disso, com o aumento do pH, a concentração dos íons CuOH⁺ aumenta rapidamente, e esta é a forma adsorvida em maior quantidade em relação aos íons Cu⁺⁺ (Saha et al., 1995). Pils et al. (2004) observaram, por meio de correlações simples e regressões múltiplas, que o pH foi um dos fatores que mais afetaram a retenção de seis metais em solos do nordeste dos Estados Unidos. Casagrande et al. (2004) encontraram efeito significativo do pH na retenção de Cu em solo com carga variável. A alta adsorção em pH mais alto foi similar à citada por Ponizovsky et al. (2001), que utilizaram um Chernozem sob floresta e um Podzólico, provenientes da Rússia. No pH mais baixo (4,5), a adsorção foi bem menor após 24h de incubação.

Conclusão

No horizonte A, a adsorção máxima de Cd foi correlacionada positivamente com a CTC total, com a superfície específica e com os teores de teores de argila, de silte, de óxidos de ferro bem cristalizados e alumínio total, enquanto no horizonte B, correlacionaram-se CTC efetiva, pH e teor de óxido de ferro mal cristalizado (horizonte B). Além disso, a correlação foi negativa com o teor de areia no horizonte A.

A adsorção máxima de Cu foi positivamente correlacionada com a saturação por alumínio e com os teores de argila, de óxidos de alumínio total e mal cristalizado no horizonte A, e com pH e teores de argila e de óxido de alumínio mal cristalizado no horizonte B.

Referências

- AGBENIN, J.O.; OLOJO, L.A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma*, Amsterdam, v. 119, p. 85-95, 2004.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Pontos de efeito salino nulo de latossolos ácidos. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, Campinas, v. 18, p. 175-180, 1994.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Solos ácidos: atributos e manejo. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 20, p. 9-17, 1995a.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Óxidos de ferro e de alumínio, e mineralogia da fração argila deferrificada de latossolos ácidos. *Sci. Agric.*, Piracicaba, v. 53, p. 416-421, 1995b.
- ANDERSEN, M.K. et al. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European J. Soil Sci.*, Oxford, v. 53, n. 3, p. 491-502, 2002.
- BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, v. 25, p. 3229-3239, 1994.
- CAMARGO, O.A. et al. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC*. Campinas, IAC, 1986. 94p.
- CASAGRANDE, J.C. et al. Copper desorption in a soil with variable charge. *Sci. Agric.* Piracicaba, v. 61, p. 196-202, 2004.
- CIHACEK, J.L.; BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycolmonoethyl procedure for assessment of soil surface area. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v. 43, p. 821-822, 1979.
- DIAS, N.M.P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em Latossolos ácidos. *Rev. Bras. Eng. Agric. Ambient.*, Campina Grande, v. 5, p. 229-234, 2001a.
- DIAS, N.M.P. et al. Adsorção de cádmio em dois Latossolos Ácidos e um Nitossolo. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, Viçosa, v.25, p.297-304, 2001b.
- DIAS, N.M.P. et al. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em Latossolos ácidos. *Cienc. Rural*, Santa Maria, v. 33, p. 829-834, 2003.
- GALHEGO, H.R.; ESPINDOLA, C.R. Mineralogia da argila de solos desenvolvidos de produtos de alteração de rochas eruptivas básicas em Botucatu - SP. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, Campinas, v. 3, p. 131-135, 1979.
- GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: VENNE, E.A. (Ed.). *Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications*. San Diego: Academic Press, 1998. cap. 9. p. 209-228.
- HEILMAN, M.D. et al. The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area. *Soil Sci.*, Baltimore, v. 100, p. 409-413, 1965.
- KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, Madison, v. 17, p. 239-246, 1988.
- KOOKANA, R.S., NAIDU, R. Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. *Geoderma*, Amsterdam, v. 84, p. 235-248, 1998.

- KUO, S.; BAKER, A.S. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v. 44, n.5, p.969-974, 1980.
- LADONIN, D.V. The effect of iron and clay minerals on the adsorption of copper, zinc, lead, and cadmium in the nodular horizon of podzolic soil. *Eurasian Soil Sci.*, Moscow, v. 36, p.1065-1073, 2003.
- MATOS, AT. *et al.* Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, Viçosa, v. 20, p. 379-386, 1996.
- OKAZAKI, M. *et al.* Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Science and Plant Nutrition*, Tokyo, v. 32, p. 523-533, 1986.
- PETRUZZELLI, G. *et al.* Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, v.16, p.971-986, 1985.
- PIERANGELI, M.A.P. *et al.* Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropecu. Bras.*, Brasília, v. 38, p. 737-745, 2003
- PILS, J.R.V. *et al.* Concentration and distribution of six trace metals in northern Kentucky soils. *Soil & Sediment Contamination*, Philadelphia, v. 13, p. 37-51 2004.
- POMBO, L.C.A.; KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, Campinas, v. 10, p. 191-194, 1986.
- PONIZOVSKY, A.A. *et al.* Copper(II) retention by Chernozem, Gray Forest and Derno-Podzolic soils: pH effect and cation balance. *Soil Sci.*, Baltimore, v. 166, p. 239-248, 2001.
- RAIJ, B. van *et al.* *Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo*. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 1997.
- SAHA, J.K. *et al.* Adsorption of copper in Alfisols in relation to soil properties. *J. Indian Soci. Soil Sci.*, New Delhi, v. 43, p. 196-199, 1995.
- SILVEIRA, M.L.A. *Adsorção de cobre em Latossolos Ácricos Paulistas*. 1999. Dissertação (Mestrado)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical Oxisols. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, Curitiba, v. 46, p. 529-536, 2003.
- SILVEIRA, M.L.A. *et al.* Energia livre de reação de adsorção de cobre em Latossolos Ácricos, *Sci. Agric.*, Piracicaba, v. 56, p. 1117-1122, 1999.
- SILVEIRA, M.L.A. *et al.* Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*. New York, v. 33, p. 3581-3592, 2002.
- TILLER, K.G. *et al.* The relative affinities of Cd, Ni and Zn, for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*, Amsterdam, v.34, p.17-35, 1984.
- YU, T.R. *et al.* Specific adsorption of cations. In: YU, T.R. (Ed.). *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, 1997. cap. 5, p.140-174.
- ZACHARA, J.M. *et al.* Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v. 56, p. 1974-1084, 1992.
- ZIPER, C. *et al.* Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v. 52, p. 49-53, 1988.

Received on June 02, 2005.

Accepted on October 03, 2005.