ADSORÇÃO DE CÁDMIO EM SOLO PODZÓLICO VERMELHO
AMARELO - ORTO E GLEI HÚMICO DA REGIÃO DO VALE
DO RIBEIRA - SP E TERRA ROXA ESTRUTURA
DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA - SP

SATORU OMAE

Orientador : Prof. Dr. TOSHIAKI KINJO

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz", da Universidade de São
Paulo, para obtenção do Título de
Mestre em Agronomia. Área de
Concentração: Solos e Nutrição
de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro de 1984

OFEREÇO

A minha mãe

A minha sogra.

DEDICO

A minha esposa HIDEKO

e aos meus filhos

ALEXIS, ELOCY e MIRNA

*A memória de meu pai,
sogro, irmão e minhas
cunhadas.*

AGRADECIMENTOS

- . Ao Prof. Dr. Toshiaki Kinjo, pela orientação segura, amizade e apoio prestado durante o curso e na realização deste trabalho;
- . Aos Professores do Curso de Pós-Graduação pela orientação segura e eficiência nos cursos realizados;
- . Aos Senhores Funcionários da Biblioteca e da Secretaria do Curso de Pós-Graduação da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", pela prestimosa atenção durante o curso;
- . Aos Senhores Funcionários da E.S.A. "Luiz de Queiroz", e especialmente do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes pela colaboração nas análises Físicas e Químicas das amostras de Solo;
- . Ao CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, pelas análises químicas efetuadas;
- . A Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", por todas as facilidades oferecidas no desenvolvimento dos estudos;

- . A Fundação Armando Alvares Penteado, através dos Senhores Prof. Dr. Roberto Pinto de Souza - Diretor Tesoureiro pela concessão da Bolsa de Estudos, e Prof. Evaristo Valladares Costa - Presidente do Conselho das Faculdades pela concessão do Laboratório para pesquisas;
 - . A Faculdade de Engenharia da Fundação Armando Alvares Penteado, através do seu Diretor Prof. Victor Mirshawka e sua Coordenadora Profª Josefa Alvares Alvares pela licença ao Curso de Mestrado;
 - . Aos Prof. Caetano Billiboni pelo encaminhamento a minha carreira universitária e Prof. Dr. José Milton Nogueira pelo estímulo ao aperfeiçoamento universitário;
 - . Ao Centro de Informática da FAAP, através do seu Coordenador Prof. Simpson Simão Kalmus, pelo processamento de dados no computador;
- Aos Senhores Funcionários e Técnicos de Laboratório da Fundação Armando Alvares Penteado, especialmente aos Srs. Carlos Alberto Portscheler, Orlando Chaves Bitencourt e Salvador Galego no auxílio a montagem das experiências e extração das amostras;
- . A todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

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

AUTOR: *Satoru Omae*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Toshiaki Kinjo*

RESUMO

Utilizando solos do litoral Paulista no Vale do Ribeira de uma área antes nunca cultivada, com Solos Podzólicos Vermelho Amarelo-orto e Gleí Húmico do município de Juquiã e amostras de Terra Roxa Estruturada do Município de Piracicaba - SP, conduziu-se um experimento de adsorção com o Cádmiu. A metodologia adotada na condução da adsorção do cádmio foi a de John (1972) aplicando a isoterma de Langmuir. A adsorção foi verificada até 1.000 ppm de cádmio, o nível mais alto do experimento tendo melhor aplicabilidade da equação de Langmuir em soluções de baixas concentrações até 100 ppm tendo o coeficiente de correlação $r = 1,00$. A este nível a competição do Cd com as principais bases do solo é bastante acentuada. A níveis de concentrações altas do

cádmio a tendência deste metal e competir também com Al^{3+} e H^+ . O solo que apresenta maior adsorção em termos de cádmio trocável foi Gleí Húmico e com maior risco de toxidez a planta por Cd, e de menor risco o solo TE. As adsorções iônicas em termos de cádmio trocável estão na seguinte ordem:

$$GH > PV\text{-orto} > TE.$$

CADMIUM ADSORPTION IN RED-YELLOW PODZOLIC SOIL
AND HUMIC-GLEY SOIL FROM RIBEIRA VALLEY (S.P.)
AND IN TERRA ROXA ESTRUTURADA FROM
PIRACICABA COUNTY (S.P.)

AUTHOR : *Satoru Omae*

ADVISER: *Prof. Dr. Toshiaki Kinjo*

SUMMARY

The purpose of this study was to evaluate the cadmium adsorption in a Red-Yellow Podzolic soil and a Humic Gley soil, both located in Ribeira Valley SP, collected from an area that has never been cultivated, and in a Terra Roxa Estruturada from Piracicaba County. The method employed to determine the cadmium adsorption was that proposed by John (1972). Langmuir adsorption isotherm was used to evaluate the cadmium adsorption. It was observed that the cadmium adsorption occurred in all levels of cadmium concentration up to 1.000 ppm, which was the highest level of the experiment. Cadmium adsorption is best described by the Langmuir adsorption isotherm when cadmium concentration is less than 100 ppm. At this level of concentration cadmium

competition with exchangeable bases is pretty much accentuated. At higher levels of concentration, cadmium tends to compete with exchangeable Al^{3+} as well. Among three soils studied, Humic-gley soil has the largest adsorption of cadmium as exchangeable and the greatest risk of cadmium toxicity to plants and Terra Roxa Estruturada soil seems to be less hazardous. Adsorption of cadmium as exchangeable in the soils studied decrease in the following order:

Humic-glei soil > Red-Yellow Podzolic soil > Terra Roxa Estruturada

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Metais pesados	5
2.2. Adsorção do cádmio	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1. Amostras de terra	15
3.2. Adsorção de cádmio	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Análise das adsorções	20
4.2. Cádmio trocável	24
5. CONCLUSÃO	36
6. LITERATURA CITADA	38

LISTA DE TABELAS

TABELA Nº		Página
1	Alguns resultados da análise química de solo Podzólico vermelho amarelo - orto; glei húmico e terra roxa estruturada	16
2	Análise granulométrica de solos podzólico vermelho amarelo-orto, glei húmico e terra roxa estruturada	17
3	Resultados das análises de adsorção de Cd e valores de x/m e $C(x/m)$ e concentrações de Cd em amostras de solos podzólico vermelho orto, glei húmico e terra roxa estruturada	22
4	Equação de Langmuir na forma linear, coeficientes e constante de afinidade nos solos podzólico vermelho orto, glei húmico e terra roxa estruturada.	25
5	Relação de saturação % Cd^{2+} trocável vs. CTC efetiva e % Cd^{2+} vs CTC_7 ...	28

LISTA DE FIGURAS

FIGURA Nº

Página

1	Curva de adsorção de cádmio em solos Podzólico vermelho amarelo-orto, glei húmico e terra roxa estruturada em diferentes níveis de concentração de cádmio na solução de equilíbrio	23
2	Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 5 pontos a baixa concentração em solo PV orto .	26
3	Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 8 pontos em solo PV orto	27
4	Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 5 pontos em baixa concentração no solo glei húmico	29
5	Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 8 pontos em solo glei húmico	30
6	Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 5 pontos a baixa concentração em solo TE	32
7	Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 8 pontos em solo TE	33

1. INTRODUÇÃO

A noção vulgar de poluição ambiental é tida como coisa que afeta os outros e não a nós ou quem polui são outros. Entretanto, as vítimas desta insensatez somos nós mesmos. É fato sabido desta negligência tanto de órgãos governamentais ou do público em geral, fatos como polução por metais pesados que causaram danos irreparáveis a saúde, incapacidade ao trabalho ou sobrevivendo até a morte, como aconteceu com o lançamento indiscriminado pela indústria do composto de mercúrio na Baía de Minamata, Japão, que eram reciclados para o homem, através do consumo de peixes que estavam contaminados com metilmercúrio.

Nem todos os metais pesados são tóxicos ao homem ou a planta, entrando alguns na essencialidade na composição química para o metabolismo dos vegetais e animais. Porém, alguns deles para o homem, como mercúrio, chumbo, cádmio e cromo são extremamente tóxicos ou são agentes cancerígenos. O cádmio causou uma doença reumática conhecida como "Itai-Itai" na cidade Fuchu - Japão em 1947 causando envenenamento crônico por cádmio conforme declarou o Ministério da Saúde e Bem Estar do Governo Japonês em 1968. Este envenenamento foi causado por via alimentar através de peixes que eram contaminados pela poluição dos dejetos industriais lançados ao mar. Calcula-se que tenham morrido por este envenenamento 100 pessoas até 1965 no Japão.

Os vários relatos consubstanciados como causadores de câncer, disfunção renal, retardamento intelectual, degeneração do miocárdio, enfizema pulmonar, bronquites e asma são provocados pelo metal Cd (SCHORROEDER, 1965).

As plantas absorvem elementos tanto tóxicos como essenciais quando expostos em seu habitat.

Hoje, o cádmio é um poluente de alto risco no ambiente portanto a saúde, tanto para os animais ou vegetais. A constante preocupação com este metal tem sido objeto da atenção de diversos autores com grande ênfase em re-vistas científicas, destacando-se alguns autores estudiosos

dessa matéria, como LAGERWERFF (1972), PAGE e BINGHAM (1973) e SCHORROEDER e BALASSA (1961). Através da inalação ou ingestão que são as maneiras pelas quais estes metais entram no nosso organismo, principalmente ao consumirmos alimentos contaminados. As plantas tornam-se contaminadas, pela absorção de cádmio através de solos poluídos por este metal pela adubação, aplicação de pesticida e descartes de resíduos urbanos provenientes de atividades industriais principalmente de metalurgia no tratamento de superfície metálicas em Galvanoplastia (PAGE e BINGHAM, 1973). As contaminações por via aérea são provocados pelos fornos industriais, motores a óleo diesel estacionários, veículos automotores e pelos desgastes de pneus. Estes fatos podem ser comprovados medindo-se as concentrações do metal ao redor das áreas da fonte poluente, cujo gradiente de concentração diminui a medida que se distancia da fábrica ou da estrada (LAGERWERFF e SPECHT, 1970).

Os experimentos realizados com 23 variedades de plantas cultivadas em solução nutritiva contendo cádmio por Jarvis *et alli* (1976) citado por MENGEL e KIRKBY (1978) mostram que muitas espécies absorvem grande quantidade de cádmio. A absorção em algumas espécies são restritas a raízes, outras são translocadas as folhas como em alface (*Lactuca sativa*).

Um experimento realizado com o objetivo de comparar a absorção do cádmio pela alface, rabanete e ervilha por RESUS *et alii* (1976), mostraram que a absorção do cádmio é uma função linear em relação a concentração do cádmio.

Atualmente cogita-se muito na utilização agrícola de lamas de esgotos e resíduos urbanos fermentados. É sabido que ela contém, embora em baixas concentrações, estes metais tóxicos poluentes por ser descartes de toda sorte de resíduos industriais e agrícolas. A adição contínua destes descartes urbanos ao solo haverá um acúmulo contínuo de metais pesados inicialmente na superfície indo até o limite da capacidade de adsorção máxima de cada tipo de solo. Estas adições contínuas em baixa concentração deverão haver uma adsorção pelo solo que poderá competir com as principais bases, cujos níveis são desconhecidos em nosso solo, assim como em adições a altas concentrações de cádmio. Baseada nesta hipótese, foi conduzido o experimento para estudar a adsorção de cádmio em diferentes níveis de concentração em solos Podzólico Vermelho Amarelo-orto, Glei Húmico e Terra Roxa Estruturada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados

São considerados como "metais pesados", segundo WHITTON (1975), àqueles metais cuja densidade apresentem maior que 5,0. Dessa forma o arsênio, berílio, boro, chumbo, cobalto, cobre, cromo, estanho, estrôncio, ferro, lítio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio e zinco são metais pesados. Em níveis adequados, alguns destes metais são essenciais, tanto no reino vegetal como no animal. São eles: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. Outros, além de não se enquadrarem nos

critérios de essencialidade dos organismos vivos, ainda representam uma séria ameaça aos mesmos, quando presente no meio, em quantidade mínima capazes de provocar distúrbios por intoxicação, como é o caso do arsênio, cádmio, chumbo, estanho, mercúrio, cromo e selênio.

2.2 Adsorção do cádmio

Atualmente existem vários trabalhos de pesquisas sobre a adsorção do cádmio, envolvendo solos com diferentes características físicas e químicas bem como turfa, lama de esgoto com adição de complexantes orgânicos EDTA (Etileno Diamino Tetracetato), NTA (Nitrilo Triacetato), acetatos e oxalatos.

Um dos trabalhos pioneiros apresentado por JOHN (1972) que estudou a adsorção do metal cádmio em trinta diferentes tipos de solos (0 - 16 cm de profundidade) da British Columbia, com soluções de 1; 5; 10; 50; 100; 250; 500 e 1000 ppm de Cd. Os resultados foram analisados na equação de Langmuir. Os dados obtidos mostraram que a quantidade de Cd adsorvida x/m aumenta acentuadamente até 6 horas de agitação, sendo 16 horas o tempo suficiente para atingir

o equilíbrio e cuja concentração da solução para a aplicabilidade da equação de Langmuir é até 100 ppm, também observados por OLSEN e WATANABE (1957) no estudo da adsorção do fósforo. Os coeficientes de correlação r apresentaram um valor médio de 0,993 nos 30 solos. Nestas equações, nota-se que as propriedades heterogêneas dos solos faz com que haja variações nas suas correlações. O agrupamento em 4 tipos de solos teve os seguintes coeficientes:

arenoso	$r = 0,995;$
limoso	$r = 0,992;$
argiloso	$r = 0,997$ e
material orgânico	$r = 0,82.$

As quatro equações pertencem a um feixe de retas paralelas com interceptos diferentes quando feita a regressão na forma linear $C/(x/m)$ vs C . O autor ainda apresenta uma correlação significativa ao coeficiente da adsorção máxima b e coeficiente de afinidade k com os teores de zinco e alumínio existente no solo, o que necessitaria de maiores pesquisas para melhor elucidar.

MILBERG *et alii* (1978) estudaram a adsorção iônica do cádmio em relação ao cálcio em solos arenosos, argilosos e siltosos tratados com uma solução de CaCl_2 . Neste estudo a quantidade de cádmio trocável (Cd_x) foi calculada medindo-se o decréscimo de concentração na solução e foi

expressa em porcentagem da capacidade de troca de cations. Assim o cálcio trocável (Ca_x) foi calculado:

$$Ca_x = (CTC - Cd_x)$$

A constante Ks é calculada pela relação:

$$Ks = (Cd_x/Cd_s) \cdot (Ca_s/Ca_x)$$

onde Ca_s e Cd_s são valores das concentrações finais, e a relação Cd_x/Cd_s e Ca_s/Ca_x são as razões de distribuição dos dois ions. Os resultados apresentados pelos autores mostram que a seletividade da adsorção em primeiro lugar é devida a constituição mineralógica dos solos, sendo maior em solos argilosos e siltosos e menor em solos arenosos mesmo tratados com cálcios. Em solos arenosos para os valores de Cd_x acima de 0,25% do cádmio adicionado em solo de $CTC = 59 \mu\text{eq/g}$ o valor de Ks médio é de 3,2. Abaixo de 0,25% o Ks é maior do que 4,0 significando o aumento da adsorção de cádmio com o acréscimo da $CaCl_2$.

Em solo argiloso, Cd_x é menor que 0,30% ($CTC = 205 \mu\text{eq/g}$) e Ks é maior que 10. Em solo siltoso é complexo tendo Ks médio acima de 30, sendo constante com solo arenoso, diminuindo com o aumento da concentração da $CaCl_2$. Os efeitos da incompleta dissociação ou do ion complexo na formação do $CdCl_2$ na solução é

discutida por GARCIA-MIRAGAYA *et alii* (1976). A presença desse ion na solução em primeiro lugar reduz o nível de Cd e consequentemente o ion Cd^{2+} resultando em menor adsorção de cádmio. Este mecanismo é sugerido para explicar a adsorção no solo siltoso mas há dificuldade para explicar a discrepância do solo argiloso e arenoso em condições similares de solução em equilíbrio. São grandes as dificuldades de interpretação devida a impossibilidade da substituição do Ca totalmente da solução uma vez que o cádmio poderia estar sendo substituído por outros elementos como Mg, K ou Zn. O autor ainda pesquisou efeitos da concentração de NaCl na adsorção do cádmio tendo encontrado que aumentando a concentração do Na decresce a adsorção de Cd. Em contraste na análise o aumento de Na aumenta a concentração de Cd sobrenadante na solução. Com o aumento da adsorção de Cd aumenta a concentração do NaCl na solução, cujo comportamento é normal na troca iônica.

ELLIOTT e DENNENY (1982) pesquisaram a adsorção de cádmio na presença dos seguintes complexantes: EDTA, NTA, acetato e oxalato em solos arenosos, areno-argiloso e silte-limoso, com finalidade de estudar a adsorção eletrostática. O efeito da redução de adsorção do cádmio é pouco perceptível (até pH 6) pela presença dos compostos orgânicos em todos os tipos de solos. A formação dos comple-

xos, com diferentes valências, como CdAc^+ , CdOx^0 , CdNTA^- e CdEDTA^{2-} tem grande influência na adsorção dos metais pesados. Destes, somente o complexo do oxalato não será adsorvido eletrostaticamente devido a sua carga ser neutra. A presença de complexos orgânicos, pela análise do trabalho, somente o EDTA sofreu influência na redução da adsorção do cádmio, devido a formação estável do complexo Cd-EDTA. A influência dos complexantes orgânicos sobre os Cd^{2+} livres tem a seguinte ordem de inibição de adsorção: EDTA > NTA > Ox~Ac. Os complexos EDTA e NTA em solo silte-limoso tem pouca influência no pH, porém para os solos arenoso e arenos argilosos para pH acima de 6, parece haver competição dos ions presentes. Acima do pH 7 é mais acentuada a influência dos complexos ligantes. Os efeitos competitivos são sugeridos por DAVIS e LECKIE (1978) que propuseram dois mecanismos de redução da adsorção quando adicionado os complexos ligantes. A primeira, caso os complexos ligantes não sejam adsorvidos ao adsorvente, ela simplesmente competem na superfície do metal ion. A segunda, se o adsorvato é o complexo ligante formando núcleo central funcional, então a sua superfície ficará envolvida pelo adsorvente ficando indisponível ao metal ligante e pode reduzir a adsorção do metal. Entretanto, quantificar os efeitos desta redução é difícil. Foram pesquisadas para precisar esta quantidade com ácido hú-

mico e fúlvico, mas os valores são controversos pelos pesquisadores dando a razão estequiométrica de 1:1 de Cd ácido fúlvico, tendo sido encontrado por TAKAMATSU e YOSHIDA (1978) a constante de $10^{5,3}$ para pH 5,7 e $10^{6,0}$ para pH 7,7 por BRADY e PAKEMKORF (1978). Nos oxalatos e acetatos praticamente não houve nenhuma influência, talvez devida a pouca capacidade de ligação iônica para formação do complexo Cd-Ac e Cd-Ox ou devida a grande quantidade de matéria orgânica existente, cuja evidência é mais acentuada em solos limosos. No trabalho apresentado, houve ensaios com excesso de acetatos, podendo confirmar a redução de adsorção. Entretanto, o trabalho mostra a utilidade prática para irrigação em solos nas condições ácidas ou básicas e com os quelatos para a minimização da contaminação do solo pelo cádmio.

Trabalho semelhante foi realizado por CHUBIN e STREET (1981) utilizando hidróxido de Fe e Al, Na-caolinita e Na-montmorilonita como adsorvente e complexos orgânicos EDTA, citrato e material orgânico retirado das lamas de esgoto de Chicago. Os resultados deste ensaio mostram em função de pH que as adsorções em $\text{pH} < 6$ são maiores em hidróxido de Al e Fe dando aproximadamente 50% de adsorção. Há uma adsorção súbita nos pH entre 7 e 8 da qual os autores sugerem ser uma característica da curva adsor-

ção-pH. Em montmorilonita e caolinita o pH maior que 8,0 não se pode distinguir entre adsorção ou precipitação ocorrida. Os efeitos dos complexos orgânicos em hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ somente o citrato a pH abaixo de 7 diminui a adsorção em cerca de 15 a 20% com possível interação do ion Al^{3+} - citrato, assim como a interação do Cd-citrato. Com a adição do EDTA na solução, o sistema $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Cd}^{2+}$ mantém o cádmio aproximadamente constante em todos os níveis de pH. Efetivamente há competição na superfície de $\text{Al}(\text{OH})_3$ com conseqüente inibição do Cd^{2+} . Os demais complexos orgânicos da lama de esgoto não tem apresentado nenhum efeito. Os efeitos do citrato em hidróxido de ferro não são verificados como aconteceu em hidróxido de alumínio. Porém a presença de EDTA faz a inibição na adsorção, e conforme o autor, é evidente o sistema $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Cd}^{2+}$. Os complexos orgânicos da lama de esgoto também não tem influência. Os resultados apresentados nos ensaios de caolinita e montmorilonita são de que a presença de materiais orgânicos da lama de esgoto e citrato aumentam a adsorção de cádmio. Este fato pode ser devido a formação do complexo organo - argila com alta afinidade por Cd^{2+} . O EDTA, como nos outros ensaios apresentam inibição constante entre pH 4 a pH 10.

Outros estudos de adsorção do cádmio em minerais foram pesquisados por INSKEEP e BAHAN (1983) e FORBES *et alii* (1976).

INSKEEP e BAHAN (1983) estudaram a adsorção de Cd em Na-montmorilonita e verificaram que a concentração do metal em função do pH, revelou que H^+ não compete grandemente com o íon metálico para o sítio da adsorção na montmorilonita quando comparado a adsorção pelos óxidos e são poucos significativos a baixo pH. Os valores de equilíbrio de Cd a alta concentração, empregada na presença de Na montmorilonita confirma que o Cd foi sub-saturado com relação a $Cd(OH)_2$, indicando que a adsorção controla a solubilidade do Cd. No experimento realizado pelos autores a formação de $CdCO_3$ foi descartada uma vez que o CO_2 foi retirado por borbulhamento pelo N_2 . Os dados mostram pelas quantidades adsorvidas nas superfícies cobertas nos intervalos de pH 4 a 8 que o Cd possui alta afinidade de troca catiônica.

FORBES *et alii* (1976) estudou a adsorção específica dos metais Cd, Co, Cu, Pb e Zn na goetita usando a razão de H^+ não adsorvido pelo metal M^{2+} adsorvente (H^+ adsorvido/ M^{2+} adsorvente). A medida do ion H^+ é feita pela diferença da concentração do H^+ pela ausência do ion metálico M^{2+} e concentração final do H^+ com a presença do ion

metal M^{2+} . Os resultados mostram que com o aumento do pH, a adsorção se processa na seguinte ordem:

Entretanto, as quantidades adsorvidas também aumentam com o pH em contraste com os óxidos, mostrando um comportamento diferente dos demais minerais.

LEVI-MINZI *et alii* (1976) estudaram a adsorção do cádmio com vários solos de Tuscany, em função das temperaturas, uma a 5°C e outra a 25°C com $\pm 0,5^\circ\text{C}$ de variação. Os resultados mostraram que à temperatura mais alta há maior sítio de adsorção e diminui a constante de afinidade. Outro fato a ser notado neste ensaio é, em solos com baixa CTC, baixa quantidade de matéria orgânica e alto pH, a adsorção é baixa, cujos valores são evidenciados pelo valor b, adsorção máxima da equação de Langmuir que é baixo em relação a outros solos ensaiados. O importante deste trabalho é sugerir que as temperaturas tem influência na adsorção do cádmio, provavelmente pela grande afinidade do complexo Cd-adsorvente com maior estabilidade a altas temperaturas. Nota-se que serão necessários maiores pesquisas para melhor esclarecimentos dos resultados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostras de terra

As amostras de terra foram coletadas de solos Podzólico Vermelho Amarelo-orto (PV) e Glei Húmico (GH) na região do Vale do Ribeira, no município de Juquiã, SP, no Sítio Bela Vista, Bairro Ribeirão Fundo, ambos do Horizonte A₁. Estas amostras pertenceram a solos de uma área nunca cultivadas de matas virgens. A Terra Roxa Estruturada (TE) foi coletada do horizonte Ap na área pertencente ao Departamento de Entomologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da USP no município de Piracicaba - SP em solos cultivados e adubados anteriormente a coleta da amostra. As características físicas e químicas encontram-se nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Alguns resultados da análise química de solo Podzólico vermelho amarelo-orto; glei humico e terra roxa extruturada.

Solos	pH	Carbano %	PO ₄ ³⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	Σ Bases efetiva	CTC	CTC ₇
PV-orto	4,7	0,63	0,03	0,16	1,60	0,40	2,16	5,52	2,16	4,32	7,68
GH	4,4	0,42	0,03	0,11	0,68	0,60	1,92	3,52	1,39	3,31	4,91
TE	6,1	0,72	0,04	0,24	4,36	1,08	0,09	1,92	5,68	5,77	7,60

Nota: Análise efetuada no Laboratório do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes - E.S.A. "Luiz de Queiróz", Universidade de São Paulo - Piracicaba, SP., extraído com KCl.

Tabela 2 - Análise granulométrica de solos podzólico vermelho amarelo-orto, glei húmico e terra roxa estruturada.

Solo	Areia	Silte	Argila
	%		
PV-orto	49,6	14,0	36,4
GH	39,6	17,0	43,4
TE	39,4	10,0	50,6

3.2 Adsorção de cádmio

Para estudo da adsorção do cádmio, foi adotada a metodologia de John (1972) tomando-se 0,2 g de amostra de cada solo, colocando-se 10 ml de solução de CdCl_2 contendo 1; 5; 10; 50; 100; 250; 500 e 1000 ppm de Cd^{2+} para cada tratamento da amostra de terra. Estas amostras foram colocadas em agitação contínua por 16 horas a uma temperatura de $27^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Logo após a agitação foram centrifugadas e a solução sobrenadante foi analisada por espectrometria de emissão atômica induzida por plasma. A diferença da concentração de solução inicial e final de solução de equilíbrio sobrenadante considerou-se como adsorvido pela amostra de terra.

Os dados obtidos foram ajustados na equação de Langmuir na forma linear:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

onde:

C é a concentração da solução de equilíbrio, $\mu\text{g/ml}$;

x/m é a quantidade de Cd^{2+} adsorvida, $\mu\text{g/g}$ de terra;

b é a adsorção máxima, $\mu\text{g/g}$ terra;

K constante de afinidade entre o adsorvente e adsorvato, $\text{ml}/\mu\text{g}$.

A razão $C/(x/m)$ foi calculada para cada tratamento com os valores obtidos da concentração C de Cd^{2+} em ppm da solução em equilíbrio e x/m da quantidade de cádmio adsorvido pelo solo $\mu g/g$ de terra.

O declive da reta da equação de Langmuir na forma linear, o coeficiente angular é $1/b$. A equação da reta foi calculada pelo método do mínimo quadrado programando-se o computador Prológica CP 500 para concentrações das soluções com 5 pontos (y_5) de 1 a 100 ppm e com 8 pontos (y_8) de 1 a 1000 ppm e os gráficos foram traçados pelo computador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise das adsorções

A análise dos resultados da tabela 3 e da figura 1 mostrou que há incremento na adsorção do cádmio mesmo a altas concentrações em todos os solos estudados. Entretanto houve a adsorção acentuada de cádmio (Figura 1) na baixa concentração até aos 100 ppm em todos os solos, conforme já observado por JOHN (1972). O melhor coeficiente de correlação r , na regressão linear da equação de Langmuir na forma linear, está justamente nesta faixa até os 100 ppm de Cd, obtendo-se $r = 1,00$ (Tabela 4) para os solos PV - orto e TE. Os dados ajustados no computador mostram os pontos praticamente alinhados a baixas concentrações (equação y_s ,

tabela 4 e Figuras 2, 4 e 6), mostrando que segue a teoria de Langmuir com a superfície adsorvida em camadas monomoleculares. As altas concentrações, pode-se notar no gráfico da figura 1, que acima dos 100 ppm é praticamente uma reta, não sendo mais uma curva. O processo de adsorção estaria nesta fase processando-se em camadas multimoleculares. A regressão linear aplicada a equação de Langmuir na forma linear já apresenta um coeficiente de correlação r que varia de 0,89 a 0,98, confirmando que em alguma parte da superfície de adsorção deverá estar em multicamadas ou formando outros complexos com o cádmio.

Tabela 3. Resultados das análises de adsorção de Cd e valores de x/m e C(x/m) e concentrações de Cd em amostras de solos podzólico vermelho orto, glei húmico e terra roxa estruturada.

Solos	Unidade	Soluções de tratamento (ppm)							
		1	5	10	50	100	250	500	1000
Podzólico	C µg/ml	0,07	0,78	1,80	28,41	76,32	213,50	447,20	914,60
Vermelho-	x/m µg/g	46,50	211,00	410,00	1079,50	1184,00	1825,00	2640,00	4270,00
Amarelo-	C x/m	0,0015	0,0037	0,0044	0,0263	0,0644	0,1169	0,1694	0,2142
Orto (PV)									
Glei	C µg/ml	0,10	0,14	2,79	24,76	86,30	236,10	465,30	923,60
Húmico	x/m µg/g	45,00	193,00	360,50	1262,00	685,00	695,00	1735,00	3824,00
(GH)	C x/m	0,0022	0,0059	0,0077	0,0196	0,0126	0,3397	0,2681	0,2415
Terra Roxa	C µg/ml	0,05	0,30	0,60	15,37	62,50	202,00	432,80	966,20
Estruturada	x/m µg/g	47,50	237,50	470,00	1731,50	1875,00	2400,00	3360,00	1690,00
(TE)	C x/m	0,0010	0,0012	0,0013	0,0088	0,0333	0,0841	0,1297	0,5717

Figura 1 - Curva de adsorção de cádmio em solos Podzólico Vermelho Amarelo-orto, Gleí Húmico e Terra Roxa Estruturada em diferentes níveis de concentração de cádmio na solução de equilíbrio.

4.2. Cdmio trocvel

A adsoro mxima de cdmio em solo PV or to a baixas concentraes (at os 100 ppm) de 2,19 meq/100g TFSA (Tabela 4, equao y_5 e figura 2). Este valor aproximadamente igual a Σ Base (Tabela 1), o que significa que o Cd^{2+} poder competir com as principais bases Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ existente no solo. O grfico da regresso linear na figura 2, da equao de Langmuir com o coeficiente $r = 1,00$, sugere que a adsoro de cdmio pode ser descrita perfeitamente pela equao de Langmuir. As altas concentraes at os 1000 ppm, o Cd^{2+} trocvel de 7,43 meq/100g TFSA (equao y_8 , Tabela 4 e Figura 3). Este valor teria condies de estar competindo com todas as bases, inclusive com Al^{3+} . A porcentagem em saturao de Cd^{2+} trocvel em relao a CTC efetiva 50,7% a baixa concentrao de 171,9% na alta concentrao (Tabela 5). Em relao a CTC_7 , de 28,5% na baixa concentrao e 96,7% na alta concentrao. Nesta concentrao o Cd^{2+} trocvel no supera os ctes do solo. A existncia da competitividade entre o ion Al^{3+} com Cd^{2+} no PV-orto assunto de pesquisa com nveis diferentes de pH.

As baixas concentraes at 100 ppm o solo GH apresenta adsoro mxima de 1,94 meq Cd/100g TFSA (Tabela 4 equao y_5 e Figura 4), e este valor mostra que o Cd est competindo com todas as bases Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ que de

Tabela 4. Equação de Langmuir na forma linear, coeficientes e constante de afinidade nos solos po
dzólico vermelho orto, glei húmico e terra roxa estruturada.

Solo PV orto

Equação de Langmuir na forma linear	r	b x 10 ⁴	k x 10 ⁺²	Adsorção Máxima meqCd ²⁺ /100g IFSA
y ₅ = 2,6045 x 10 ⁻³ + 8,1279 10 ⁻⁴ x	1,000	0,1230338	31,207	2,19
y ₈ = 0,0248 + 2,3943 10 ⁻⁴ x	0,937	0,4176621	9,678	7,43

Solo GH

Equação de Langmuir na forma linear	r	b x 10 ⁴	k x 10 ⁺²	Adsorção Máxima meqCd ²⁺ /100g IFSA
y ₅ = 7,4928 x 10 ⁻³ + 0,1546 10 ⁻⁴ x	0,501	0,1092245	12,2190	1,94
y ₈ = 8,0381 x 10 ⁻³ + 3,0303 10 ⁻⁴ x	0,886	0,330002	3,7700	5,87

Solo TE

Equação de Langmuir na forma linear	r	b x 10 ⁴	k x 10 ⁺²	Adsorção Máxima meqCd ²⁺ /100g IFSA
y ₅ = 9,9387 x 10 ⁻⁴ + 5,1676 10 ⁻⁴ x	1,000	0,1935138	51,9974	3,44
y ₈ = -0,0131 + 5,5738 10 ⁻⁴ x	0,975	0,1794150	-4,2475	3,19

Figura 2 - Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 5 pontos a baixa concentração em solo PV orto.

Figura 3 - Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 8 pontos em solo PV - orto.

Tabela 5. Relação de saturação % Cd^{2+} trocável vs. CTC efetiva e % Cd^{2+} vs CTC_7 .

Solo	Equação	Cd^{2+} Trocável meq/100g	Saturação Cd^{2+} trocável, %	
			CTC efetiva	CTC_7
PV orto	y_5	2,19	50,7	28,5
	y_8	7,43	171,9	96,7
GH	y_5	1,94	58,6	58,0
	y_8	5,87	177,3	119,5
TE	y_5	3,44	59,6	45,2
	y_8	3,19	55,2	41,9

Figura 4 - Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 5 pontos em baixa concentração no solo Glei Húmico.

Figura 5 - Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 8 pontos em solo Glei Húmico.

1,39 meq/100g TFSA neste solo (Tabela 1). A altas concentrações (até 1000 ppm) o Cd^{2+} trocável é de 5,87 meq/100g TFSA (Tabela 4, equação y_8 e Figura 5) cujo valor é superior a CTC efetiva e CTC_7 , estando portanto competindo com Al^{3+} e H^+ , ou formando complexos $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Cd}$. A determinação exata do complexo - Cd é difícil de precisar, devida a metodologia aplicada na análise do cádmio no presente trabalho. A porcentagem correspondente ao Cd^{2+} trocável em relação a CTC efetiva é de 58,6% a baixa concentração (até 100 ppm). Em relação a CTC_7 a porcentagem é 58,0% a baixa concentração (até 100 ppm) e 119,5% a alta concentração (até 1000 ppm). Este valor indica que está acima da CTC_7 do solo GH. As causas poderão ser a precipitação do cádmio ou formação do complexo-Cd devido ao silte. Entretanto, na equação de Langmuir na regressão linear matematicamente está satisfatória, com um coeficiente de correlação $r = 0,886$ (Figura 5). Para elucidação das causas necessita-se de maior pesquisa para esclarecer esta discrepância. Descartando a hipótese de que não haja precipitação ou complexo - Cd, é um solo que apresenta alto risco de contaminação por este metal tóxico.

O solo TE é o que apresenta maior adsorção máxima de cádmio entre os três solos pesquisados com 3,44 meq Cd/100g TFSA (Tabela 4, equação y_5 , Figura 6) a baixas concentrações, entretanto competiu somente com uma parte das bases Ca^{2+} , Mg^{2+} , e K^+ deste solo, cuja Σ Bases é

Figura 6 - Regressão linear da equação de Langmuir $C/(x/m)$ vs. C com 5 pontos a baixa concentração em solo TE.

Figura 7 - Regressão linear da equação de Langmuir
 $C/(x/m)$ vs. C com 8 pontos em solo TE.

5,68 meq/100 TFSA (Tabela 1). A altas concentrações (até 1000 ppm) apresenta 3,19 meq Cd^{2+} /100 TFSA (Tabela 4, equação y_8 e Figura 7), valor menor do que a baixas concentrações (até 100 ppm). A regressão linear se apresenta matematicamente perfeita, tendo o coeficiente de correlação $r = 0,975$ (Figura 7), significado que os valores dos pontos obtidos seguem a equação de Langmuir. Portanto as adsorções, neste solo talvez sejam por processo não iônico ou houve precipitação do complexo Cd em cuja metodologia empregada para a análise do Cd não foi possível de ser detectada. Uma vez que o coeficiente de correlação é $r = 0,975$ a precipitação poderá ser descartada, caso contrário haveria um desvio muito grande. O que se pode conjecturar, é na medida que aumenta a concentração do Cd há uma adsorção gradativa pelos hidróxidos de $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Cd}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Cd}$. Os trabalhos de CHUBIN e STREET (1981) mostram que em pH 6, as adsorções em hidróxidos de alumínio e ferro são maiores. A análise da amostra desta terra indica o pH 6,1 (Tabela 1) e neste solo é baixíssimo o teor de Al^{3+} . Provavelmente as adsorções sejam no complexo do hidróxido de ferro - cádmio. Necessita-se de maior pesquisa para melhor esclarecer a ocorrência desta adsorção neste solo. Em relação a porcentagem de Cd^{2+} trocável apresenta 45,2% a baixa concentração e 41,9% na alta concentração (Tabela 5). Nota-se que este solo é o que apresenta menor grau de toxidez a planta em caso de contamina-

ção maciça, não chegando a 50% de adsorção em relação a CTC₇ ou efetiva. Entretanto, é necessário uma pesquisa sobre o aspecto da lixiviação para outros tipos de riscos de contaminação como de lençol freático.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados, as principais conclusões da adsorção são as seguintes:

- . A aplicabilidade da equação de Langmuir na adsorção de Cd em todos os solos é a baixas concentrações até os 100 ppm;
- . Às altas concentrações as correlações matemáticas apresentam-se boas para todos os solos tendo para os solos PV-orto e Glei Húmico possíveis adsorções iônicas;
- . Os solos que apresentam maior competição do cádmio, as principais bases trocáveis nos solos, são o PV-orto e GH competindo inclusive com Al^{3+} e H^{+} ;

- . O solo com menor risco da toxidez à planta é o TE apresentando 41,9% de Cd^{2+} trocável em relação a CTC, enquanto que os demais solos estão de 96,7% a 119,5%;
- . O solo de maior risco de toxidez à planta é o Glei Húmico, tanto a baixa como a altas concentrações do cádmio;
- . A adsorção de Cd nos solos diminui na seguinte ordem:

$$\text{PV-orto} > \text{GH} > \text{TE}.$$

6. LITERATURA CITADA

BRADY, B. e G.K. PAKEMKOPF, 1978. Cadmium complexation by soil fulvic acid. **Can. J. Chem**, **56**: 2331-2335.

CHUBIN, R.G. e J.J. STREET, 1981. Adsorption of Cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands. **J. Environ. Qual.**, **10**, 225-228.

DAVIS, J.A. e J.O.L. LECKIE, 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. **Environ. Sci. Technol.**, **12**: 1309-1315.

ELLIOT, H.A. e C.M. DENNENY, 1982. Soil adsorption of Cadmium from solutions containing organic ligands. **J. Environ. Qual.**, vol. 11, nº **4** ; 658-663.

FORBES, E.A.; A.M. POSNER e J.P. QUIRK, 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. **J. Soil Sci.**, **27** : 154-166.

GARCIA-MIRAGAYA, J. e A.L. PAGE, 1976. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **40** : 658-663.

INSKEEP, W.P. e J. BAHAN, 1983. Adsorption of Cd (II) and Cu (II) by Na - Montmorillonite at low surface coverage. **Soil Sci., Am. J.**, **47** : 660-665.

JOHN, M.K., 1972. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Can J. Sci.**, **52** : 343-350.

LAGERWERFF, J.V. e SPECHT, A.W., 1970. Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. **Environ. Sci. & Tech.**, **4** : 583-586.

LAGERWERFF, J.V., 1972. Lead, mercury and cadmium as environmental contaminants. In : Micronutrients in Agriculture, edited by J.J. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay. **Soil Science Society of America, Inc.** UDA. 666p.

LEVI-MINZI, G.F.; G.F. SOLDANTINI e R. RIFFALDI, 1976.

Cadmium adsorption by soil. **J. Soil Science**, **27** : 10-15.

MENGEL, K. e KIRKBY, E.A., 1978. Principles of plant nutrition. International Potash Institute, 2ª ed. Bern Suica, 509-520.

MILBERG, R.P.; D.L. BROWER e J.V. LAGERWARFF, 1978. Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with calcium and sodium: a reappraisal. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **42** : 892-894.

OLSEN, S.R. e WATANABE, F.S., 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, **21** : 144-149.

PAGE, A.L. e F.T. BINGHAM, 1973. Cadmium residues in the environment. **Residues Rev.**, **48** : 1-44.

REUS, J.; H.L. DOOLEY e W. GRIFFIS, 1976. Plant uptake Cd from phosphate fertilizer. Environmental protection agency, PB 255 : 314.

SCHOROEDER, H.A., 1965. Chromium, Cd and lead in rats.

Effects in life span, tumors and tissue levels. **J. Nutr.**,
86 : 51.

SCHOROEDER, H.A., 1965. Cadmium as a factor in hypertension.

J. Chronic. Dis., **18** : 647-656.

SCHOROEDER, H.A. e J.J. BALASSA, 1961. Abnormal trace metals

in man: cadmium. **J. Chronic. Dis.**, **14** : 236-258.

SLOYAN, P.J., 1971. Mercurio: novo agente poluidor. **In:**

Atualidade científica - Jornal "O Estado de São Paulo" -
Edição do dia 29/08/71, pg. 174.

TAKAMATSU, T. e T. YOSHIDA, 1978. Determination of stability

constants of metal-humic acid complex by potentiometric
titration and ion-selective electrodes. **Soil. Sci.**

125 : 377-386.

WHITTON, B.A., 1975. Studies in ecology, vol. 2. River

Ecology, pp. 286-311. Ed. Whitton, B.A.; publ.

Blackenell Scientific Publication. Applied Ecology

Abstracts, vol. 3. 1977.