

## ENERGIA LIVRE DE ADSORÇÃO DO CÁDMIO EM LUVISSOLOS E CAMBISSOLOS<sup>1</sup>

LUCIA HELENA GARÓFALO CHAVES<sup>2\*</sup>, RAMARA SENA DE SOUZA<sup>2</sup>, IÊDE DE BRITO CHAVE<sup>2</sup>, GILVANISE ALVES TITO<sup>2</sup>

**RESUMO** - A mobilidade e persistência do cádmio no solo são determinadas pela intensidade da adsorção pelos colóides. A avaliação da energia livre de adsorção de cádmio pelos solos é uma medida da força desta reação. O estudo teve como objetivo avaliar a energia livre da reação de adsorção de cádmio em Luvisolos e Cambissolos em função das concentrações de cádmio adicionadas às amostras dos respectivos solos. A adsorção do cádmio foi considerada espontânea em ambos os solos, uma vez que a energia livre foi negativa. Os valores de energia livre diminuíram em função do aumento da concentração de cádmio e foram maiores nas amostras de solo com maior teor de matéria orgânica. As amostras de Luvisolos apresentaram maiores valores de energia livre de adsorção que as de Cambissolos.

**Palavras-chave:** Metal pesado. Solos. Energia livre.

### FREE ENERGY OF CADMIUM ADSORPTION REACTION IN LUVISOL AND CAMBISOL

**ABSTRACT** - The mobility and persistency of cadmium in the soil are determined by the intensity of adsorption by colloids. The evaluation of the free energy of cadmium adsorption by the soil is a measurement of the reaction strength. This study was carried out to evaluate the free energy of cadmium adsorption reaction in Luvisol and Cambisol samples after addition of different cadmium level. Cadmium adsorption was considered spontaneous, since free energy was negative. Free energy values decreased with increasing cadmium concentration and they were higher in samples with higher organic matter levels. Luvisol showed higher values of free energy of adsorption.

**Keywords:** Heavy metal. Soils. Free energy.

\*Autor para correspondência.

<sup>1</sup>Recebido para publicação em 22/09/2009; aceito em 04/05/2010.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Agrícola, UFCG, av. Aprígio Veloso, 882, 58429900, Campina Grande - PB; lhgarofalo@hotmail.com; ramarasena2005@yahoo.com.br; iedebchaves@hotmail.com; gilvanisetito@yahoo.com.br

## INTRODUÇÃO

A adsorção de metais é uma das mais importantes interações entre as fases sólida e líquida dos solos que determinam a retenção e/ou a liberação dos mesmos para o ambiente (HARTER, 1991). Em estudos ambientais, há necessidade de se conhecer o comportamento adsorptivo dos diferentes tipos de solos pelos metais pesados que exercem ação tóxica ao meio ambiente e ao homem; pois o efeito depauperante das altas concentrações de elementos tóxicos no meio ambiente está relacionado à habilidade dos solos em adsorver tais substâncias. A interação cádmio x solo pode ser influenciada por diversos atributos dos solos, como, pH, conteúdo de argila, teor de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (MARTINEZ; MOTTO, 2000). A elevação do pH aumenta o número de cargas negativas do solo e, conseqüentemente, a sua capacidade de adsorção de metais; os minerais de argila afetam a adsorção desses elementos através do seu efeito sobre a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos e, a matéria orgânica influencia a adsorção devido à formação de substâncias complexas, solúveis e insolúveis, entre as substâncias húmicas e o elemento (WANG; HARRELL, 2005).

O cádmio (Cd) é um metal pesado e, por isso, geralmente está associado à poluição, à contaminação e toxicidade do meio ambiente. Depois de adsorvido ao solo, com o aumento da umidade se solubiliza, se transfere para a solução e facilmente é absorvido pelas plantas em geral, inclusive as alimentares causando sérios riscos ao homem e ao meio ambiente. De acordo com a literatura as concentrações médias do elemento no solo são muito variadas e esta variação é resultado da aplicação de pesticidas, fertilizantes orgânicos e inorgânicos e corretivos químicos aos solos (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; ALLOWAY, 1995; RAMALHO, et al., 2000; ARIAS et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2008). Além da aplicação destes insumos para o manejo dos solos, os resíduos domésticos e industriais são aplicados diretamente nos rios e nos solos em decorrência do crescente interesse pela utilização destes resíduos na agricultura (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; OLIVEIRA et al., 2002; McBRIDE; CHERNEY, 2004; LUNA; COUTINHO, 2008).

De acordo com a literatura as concentrações médias do elemento no solo são muito variadas e esta variação é resultado da aplicação ao solo de pesticidas, fertilizantes orgânicos e inorgânicos, corretivos (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; ALLOWAY, 1995; ARIAS et al., 2005), e, mais recentemente, da aplicação de resíduos domésticos e industriais em decorrência do crescente interesse pela utilização destes resíduos na agricultura (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; OLIVEIRA et al., 2002; McBRIDE; CHERNEY, 2004).

O cádmio, em comparação com outros metais pesados, é considerado relativamente móvel no perfil

do solo sendo sua mobilidade e persistência determinada pela intensidade da adsorção pelos colóides. A magnitude da força de adsorção entre a superfície adsorvente e o cádmio é indicada pelo valor da energia livre, a qual é calculada através do estudo de adsorção do elemento pelo solo. O sinal da energia livre indica se a reação é espontânea ou não e seu valor indica quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema (IGLESIAS et al., 2007).

A bacia hidrográfica da barragem Camará abrange uma área de 100,4 Km<sup>2</sup>, compreendendo terras úmidas da região do Brejo Paraibano e terras sub-úmidas do Agreste da Borborema. É uma bacia contribuinte do rio Mamanguape, situada nos contrafortes orientais do Planalto da Borborema, com altitudes que variam de 700 a 450 m. Caracteriza-se como uma área predominantemente minifundista, com grande diversidade de usos agrícolas e próxima aos mercados consumidores, o que a torna de grande valor sócio-econômico. No entanto, o uso intensivo de insumos agrícolas pelos agricultores, faz com que esta área esteja mais susceptível às contaminações por metais pesados como, por exemplo, o cádmio, o cobre e o zinco.

Diante do exposto o trabalho teve como objetivo estudar a energia livre da reação de adsorção de cádmio em amostras de Luvissole e Cambissolo de ocorrência na área da bacia hidrográfica da barragem Camará.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Irrigação e Salinidade da Universidade Federal de Campina Grande-PB. Foram coletadas sete amostras superficiais (0 - 20 cm) compostas (cada uma delas formada por cinco amostras simples), de três classes de solo da bacia hidrográfica da barragem Camará localizada na microrregião do Brejo Paraibano, compreendendo parte dos municípios de Areia, Remígio, Esperança, São Sebastião de Lagoa de Roça e Lagoa Nova. As amostras dos solos, correspondentes as duas amostras de Luvissoles Háplicos Órtico lítico (TXo-1; TXo-2); uma de Luvissole Crômico Órtico vertissólico (TCo) e quatro de Cambissolos Háplicos Tb eutrófico (CXbe-1; CXbe-2; CXbe-3; CXbe-4), foram destorroadas, secas ao ar, passadas em peneira de 2 mm de diâmetro de malha e caracterizadas química e fisicamente usando as metodologias sugeridas por Embrapa (1997).

Para o estudo da adsorção de cádmio, 2g de TFSA foram acondicionadas em tubos de centrifuga de 50 mL, em três repetições, agitadas durante 1 h ao nível de 140 rpm e deixadas em repouso por 24 h à temperatura ambiente (22 ± 2 °C) com 20 mL das soluções de cádmio nas concentrações de 20, 30, 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>. O pH das suspensões solo-solução foi ajustado para valores próximos de pH 6,0 ± 0,1, com soluções diluídas (0,01N) de HCl e Na-

OH. Após o período de repouso, as suspensões foram filtradas e analisadas para cádmio por espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações adsorvidas do elemento foram obtidas pela diferença entre aquelas inicialmente adicionadas ( $Cd_0$ ) e as remanescentes após o período de equilíbrio ( $Cd_{eq}$ ). Com os resultados de adsorção foram calculados os valores de energia livre das reações por meio da equação:  $\Delta G_0 = RT (\ln C_{deq} - \ln C_{do})$ , sendo  $\Delta G_0$  = energia livre ( $J mol^{-1}$ ),  $R$  = constante universal dos gases ( $8,30J mol^{-1}K^{-1}$ ) e  $T = 298 K$  (SILVEIRA et al., 1999).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

**Tabela 1.** Propriedades químicas e física das amostras de solos utilizadas no estudo de adsorção.

Solo	pH	CO %	P-disponível mg dm <sup>-3</sup>	CTC cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	Argila g kg <sup>-1</sup>
Luvissolo Háplico Órtico típico TXo-1	6,20	0,54	5,2	3,86	100
Luvissolo Háplico Órtico lítico TXo-2	6,29	0,83	6,2	4,90	151
Luvissolo Crômico Órtico vertissólico TCo	6,46	0,46	10,9	2,50	69
Cambissolo Háplico CXbe-1	6,36	0,47	3,8	5,41	69
Cambissolo Háplico CXbe-2	7,84	1,20	126,0	8,92	69
Cambissolo Háplico CXbe-3	5,94	0,60	24,3	3,49	49
Cambissolo Háplico CXbe-4	6,31	1,77	7,0	10,00	39

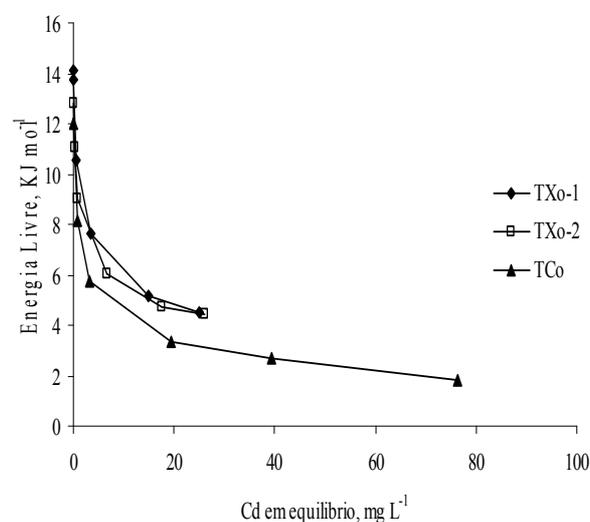
A energia livre ( $\Delta G_0$ ) indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção e os mais altos valores (em módulo) refletem uma reação mais energeticamente favorável para a adsorção (ÖZER et al., 2004). A reação de adsorção do cádmio pelos solos estudados é termodinamicamente espontânea, caracterizada pelos valores negativos da energia livre de reação observados em função de qualquer dose do elemento aplicado aos solos. Os valores negativos evidenciam que a concentração de cádmio na solução de equilíbrio foi sempre inferior ao valor adicionado. Essa situação está em acordo com Dias et al. (2003), ao comentarem também que as formas sorvidas do elemento são mais estáveis que aquelas em solução (ROCHA et al., 2003).

Quando se considera doses crescentes do elemento adicionadas ao solo, o valor de  $\Delta G_0$  pode revelar a magnitude da extensão de reação entre o elemento e a superfície do adsorvente, como por exemplo, a superfície dos solos. Assim, valores negativos de  $\Delta G_0$  implicam que a reação deva estar ocorrendo na direção da formação de produtos, ou seja, no sentido de ocorrer adsorção. Quanto mais negativa for a  $\Delta G_0$  maior é a força com que a adsorção ocorre (SOARES et al., 2005).

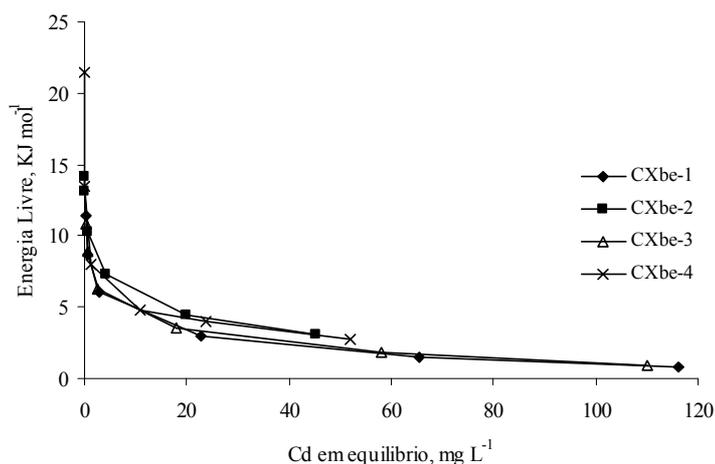
Em todas as amostras dos solos a  $\Delta G_0$  decres-

Os resultados das análises químicas dos solos (Tabela 1), interpretados segundo a classificação de Lopes e Guidolin (2004), indicam que a maioria das amostras expressa valores de pH variando de fraca acidez a fraca alcalinidade, com exceção de duas amostras, que apresentam, uma elevada alcalinidade e outra média acidez. Segundo ainda os critérios da referida classificação, a capacidade de troca catiônica (CTC) varia de baixa (0 a 4,5 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) a média (4,6 a 10 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>); os teores de matéria orgânica variam de baixo (0 a 15 g kg<sup>-1</sup>) a médio (16 a 30 g kg<sup>-1</sup>) tendo uma só amostra apresentado alto teor (> 30 g kg<sup>-1</sup>), e os teores de fósforo disponível variam de baixo (0 a 20 mg dm<sup>-3</sup>) a alto (> 30 mg dm<sup>-3</sup>), entretanto, predominam teores baixos.

ceu, em módulo, com o aumento da concentração de cádmio adicionado (Figuras 1 e 2). Isso indica que quanto maior for a concentração do elemento na solução do solo, menos fortemente o elemento será adsorvido (PERCIVAL et al., 1999; SILVEIRA et al., 1999; DIAS et al., 2003).



**Figura 1.** Energia Livre (em módulo) das reações de adsorção de cádmio em Luvissolos.



**Figura 2.** Energia Livre (em módulo) das reações de adsorção de cádmio em Cambissolos.

**Tabela 2.** Valores de energia livre ( $\Delta G_0$ ) das amostras de solos utilizadas em função das doses de cádmio adicionadas.

Doses de Cd adicionadas mg L <sup>-1</sup>	TXo-1	TXo-2	TCo	CXbe-1	CXbe-2	CXbe-3	CXbe-4
	$\Delta G_0$ , KJ mol <sup>-1</sup>						
20	-14,10	-12,79	-12,01	-11,36	-14,10	-10,81	-21,48
30	-13,77	-11,07	-8,16	-8,62	-13,17	-8,86	-13,5
50	-10,56	-8,99	-5,77	-6,01	-10,28	-6,33	-7,95
100	-7,61	-6,05	-3,37	-2,98	-7,25	-3,55	-4,82
150	-5,13	-4,73	-2,73	-1,47	-4,40	-1,77	-3,96
200	-4,54	-4,43	-1,78	-0,74	-3,08	-0,88	-2,74

Em baixas concentrações o cádmio pode formar ligações de alta estabilidade com a superfície dos colóides, como constatado por Silveira et al. (1999) ao avaliarem a energia livre do cobre em Latossolos Ácricos. Entretanto, à medida que os sítios de adsorção vão se saturando a afinidade do solo pelo metal decresce (PETRUZZELLI et al., 1985). Como pode ser observado na Tabela 2, dentre os Luvisolos, o TXo-1 e TXo-2 apresentaram maiores valores médios em módulo de  $\Delta G_0$  do que o TCo, provavelmente devido aos seus maiores teores de carbono orgânico presentes nestes solos, uma vez que o principal sítio de adsorção do cádmio é a superfície dos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica. Nesses grupos, o radical OH, conforme Dias et al. (2003), apresenta-se quase sempre dissociado nas condições normais da faixa de pH do solo, o que permite a retenção eletrostática de cádmio. A formação de complexos húmicos é pouco provável, uma vez que as constantes de estabilidade destes complexos com o cádmio são muito baixas (SAUVÉ

et al., 2000).

Os valores de CTC do TXo-1 e TXo-2 também são maiores em relação ao do TCo, o que contribui para uma maior energia de retenção do cádmio por estes solos. A CTC tem grande influência na retenção e mobilidade do cádmio, uma vez que reflete as propriedades de carga da matéria orgânica e da fração mineral (MATOS et al., 2001; SANTOS et al., 2009). De acordo com Zachara et al. (1992), a magnitude da adsorção é controlada pela capacidade de troca catiônica isolada de cada constituinte do solo.

Os maiores valores  $\Delta G_0$  corresponderam aos Cambissolos, o CXbe-2 e CXbe-4 referenciados pelos seus maiores teores de carbono orgânico e valores de CTC. Segundo Li et al. (2001), a queima de matéria orgânica em quatorze solos americanos provocou um decréscimo na adsorção de cádmio.

O teor de argila dos Cambissolos parece não ter influenciado, ou então, teve pouca influência sobre os valores de energia livre, uma vez que o CXbe-

4, apesar do menor conteúdo de argila, apresentou valores de energia livre semelhantes ao do CXbe-2 e este, por sua vez, mesmo tendo o mesmo conteúdo de argila que o CXbe-1, apresentou maiores valores de energia livre. Também no caso dos Luvissoles, o TXo-2, apesar de ter maior conteúdo de argila que o TXo-1, apresentou menores valores de energia livre. Resultados semelhantes a estes foram observados por Sadiq (1981) estudando a adsorção de cádmio em solos com diferentes quantidades de argila.

A presença, em geral, nos argilominerais, do tipo 2:1 nos Luvissoles, deve ter contribuído para que estes solos apresentassem, na maioria dos casos, maiores valores de energia de ligação do cádmio que os Cambissolos. Isso expressa a possibilidade do cádmio permanecer na solução do solo e ser lixiviado, contaminando os lençóis freáticos, mais facilmente nos Cambissolos do que nos Luvissoles. Dias et al. (2003) estudando a adsorção de cádmio em Latossolos e Nitossolos, também observaram maiores valores de energia livre nos Nitossolos como consequência da constituição mineralógica do solo, ou seja, devido à presença de argilomineral 2:1. Da mesma forma, Pardo (2000) associou a maior quantidade de cádmio adsorvido em Alfissolo em relação ao Andissolo, a natureza da fração argila.

## CONCLUSÕES

A energia livre de adsorção de cádmio nas amostras tratadas com o metal pesado aumenta com o inverso de suas concentrações e com o aumento dos teores de matéria orgânica do solo;

As reações de adsorção de cádmio pelos solos, nas concentrações estudadas, são espontâneas;

Os Luvissoles adsorvem mais fortemente o cádmio que os Cambissolos.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida a segunda autora.

## REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soil. In: ALLOWAY, B. J. (Org.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1995. p. 29-39.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. et al. Metais pesados em fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 16, n. 2, p. 271-276, 1992.

ARIAS, M. et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils.

**Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 1, p. 21-29, 2005.

DIAS, N. M. P. et al. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em latossolos ácidos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 5, p. 829-834, 2003.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

HARTER, R. D. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. In: MORTVERDT, J. J. et al. (Ed.). **Micronutrient in the agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 59-88.

IGLESIAS, C. S. M.; CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F. Efeito da natureza do eletrólito e da força iônica na energia livre da reação de adsorção de níquel em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, n. 5, p. 897-903, 2007.

LI, Z. B. et al. Adsorption of cadmium on biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n. 3, p. 903-911, 2001.

LOPES, A. S.; GUIDOLIN, J. A. **Interpretação de análise do solo: conceitos e aplicações**. São Paulo: ANDA, 2004. 50 p. (Boletim Técnico, n.2). Disponível em: [http://www.anda.org.br/boletins/Boletim\\_02.pdf](http://www.anda.org.br/boletins/Boletim_02.pdf). Acesso em: 18 abril 2010.

LUNA, R. G.; COUTINHO, H. D. M. Efeitos de bagaço de cana-de-açúcar e minhocas (*Pontosclex corethrurus*) sobre a microbiota do solo (Paraíba, Brasil). **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 21, n. 1, p. 156-161, 2008.

McBRIDE, M. B.; CHERNEY, J. Molybdenum, sulfur and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 35, n. 3&4, p. 517-535, 2004.

MARTINEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 1, p. 153-158, 2000.

MATOS, A. T. et al. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 3, p. 429-435, 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com ca-

- na-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.
- OLIVEIRA, F. C. et al. Movimentação de metais pesados em Latossolo adubado com composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 12, p. 1787-1793, 2002.
- OLIVEIRA, T. M. M. et al. Disponibilidade de cádmio em diferentes solos do Rio Grande do Norte. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 21, n. 3, p. 6-12, 2008.
- ÖZER, A.; ÖZER, D.; ÖZER, A. The adsorption of copper (II) ions on the dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2183-2191, 2004.
- PARDO, M. T. Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: Effect of nitriloacetic acid on metal retention. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, n. 1&2, p. 31-40, 2000.
- PERCIVAL, H. J.; SPEIR, T. W.; PARSHOTAM, A. Soil solution chemistry of contrasting soils amended with heavy metals. **Australian Journal of Soil Research**, v. 37, n. 5, p. 993-1004, 1999.
- PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 16, n. 9, p. 971-986, 1985.
- RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, 2000.
- ROCHA, W. S. D.; ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B. Energia livre da sorção de imazaquin em solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 2, p. 239-246, 2003.
- SADIQ, M. The adsorption characteristics of soil and sorption of copper, manganese and zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 12, n. 6, p. 619-630, 1981.
- SANTOS, V. R. et al. Contribuição de argilomineerais e da matéria orgânica na CTC dos solos do Estado de Alagoas. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 22, n. 1, p. 27-36, 2009.
- SAUVÉ, S. et al. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 2, p. 291-296, 2000.
- SILVEIRA, M. L. A. et al. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 56, p. 1117-1122, 1999. (Suplemento).
- SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASA-GRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 1014-1022, 2005.
- WANG, J. J.; HARRELL, D. L. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride anions on zinc sorption and ability in selected acid and calcareous soils. **Soil Science Society America Journal**, v. 69, n. 4, p. 1036-1046, 2005.
- ZACHARA, J. M. et al. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, n. 6, p. 1974-1084, 1992.